U.F.R Sciences et Techniques Biologiques
Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie, Ressources, Procédés et Environnement
Département de Formation Doctorale : Biologie Forestière

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I
En Biologie Végétale et Forestière

par Xavier LAFFRAY

Pollution atmosphérique dans la vallée de l'Arc (Maurienne, Savoie) Nouvelles approches en biosurveillance végétale

Soutenance publique le 26 mars 2008 à Nancy

Membres du Jury :

Rapporteurs :	M. P.M. Badot	Pr., Université de Franche Comté
	Mme C. Van Haluwyn	Pr., Université de Lille 2
Examinateurs :	M. M. Bailly	Dir. Gén. Adj. SFTRF Modane
	M. J.F. Castell	MC, INRA - INAPG Thiverval-Grignon
	M. P. Dizengremel	Pr., UHP Nancy-Université
	M. L. Galsomies	Dr.es.Science, Ingénieur ADEME Paris
Directeur de thèse :	M. J.P. Garrec	DR, LPA INRA Nancy-Champenoux

---

Unité Mixte de Recherche 1137 INRA/UHP Ecologie et Ecophysiologie Forestières
Centre INRA de Nancy F-54280 Champenoux
Faculté des Sciences et Techniques, BP 239 F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy

Avant-Propos

Le travail expérimental présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé sous la responsabilité de Jean-Pierre Garrec au Laboratoire de Pollution Atmosphérique, dans l'équipe Phytoécologie de l'UMR 1137 INRA/UHP Ecologie et Ecophysiologie Forestières, à l'INRA de Champenoux.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à la collaboration qui s'est établie entre Monsieur Michel Bailly, Directeur Général Adjoint de la SFTRF et Madame Laurence Galsomies, Responsable Scientifique de l'ADEME qui m'ont accordé leur soutien financier.

Remerciements

Je remercie en tout premier lieu les membres du jury pour avoir bien voulu lire et juger ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Michel Bailly pour son engagement personnel et professionnel dans cette étude. Je le remercie de m'avoir offert la possibilité de mener à bien ce travail expérimental, en liaison avec ses préoccupations environnementales, pour sa très grande disponibilité, pour le libre accès aux infrastructures et aux données SFTRF, pour son aide technique et son soutien sans faille tout au long de ce travail. J'exprime également ma reconnaissance à Madame Laurence Galsomies, Responsable Scientifique ASQA de l'ADEME pour ses précieux conseils dans la mise en place des protocoles expérimentaux, au cours des trois années de terrain et son soutien moral.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean-Pierre Garrec, mon Directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans le Laboratoire de Pollution Atmosphérique de l'INRA de Nancy et accordé sa confiance pour ce travail très motivant par la diversité de ses approches de terrain et de laboratoire. Il m'a fait découvrir les différentes techniques de biosurveillance ainsi que les applications de la microanalyse à l'étude de la pollution sur les sites de la Maurienne. Ses suggestions m'ont été précieuses pour le choix des végétaux utilisés, témoignant l'intérêt qu'il a porté à l'amélioration et à l'évolution de ces techniques.

Cette étude n'aurait certainement pu couvrir une aussi large gamme de polluants et n'aurait pu concerner un tel nombre d'échantillons sans l'aide précieuse de Monsieur Christophe Rose, pour la mise en place des stations, l'extraction et l'analyse des dépôts particulaires foliaires. Je le remercie également pour sa grande disponibilité, sa gentillesse, son écoute et ses conseils avisés pour surmonter les difficultés expérimentales.

Je remercie également Messieurs Jean-François Castell (MC INAPG) et Didier Le Thiec (CR INRA Nancy) pour leurs précieux conseils tout au long de ce travail, notamment dans le programme ozone et lors de la rédaction. Je tiens également à remercier Monsieur Claude Bréchet (Res. Pôle analytique, INRA Nancy) pour sa précieuse contribution aux analyses d'azote dans la Molinie.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur P. Perros du LISA (U. Paris XII), pour ses conseils avisés et le prêt de matériel qui m'a permis de faire le lien entre biosurveillance et mesures d'ozone, ainsi qu'à Monsieur Bruno Elsass de l'ASPA pour son aide technique.

J'adresse également mes remerciements cordiaux aux différentes personnes avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer : Madame Armelle Masia (SFTRF-Tunnel du Fréjus), Monsieur Tony Lassalle (SFTRF-CESAM – Sainte-Marie-de-Cuines), Monsieur Pierre Gaimes (DDE 73), Monsieur Hervé Villard (Air APS), Monsieur Jean-Michel Orgebin (Thermphos Epierre), Monsieur Gerard Specklin (Société ROCK). Je ne saurais oublier Messieurs Elie Martinet et Noël Rosserro pour leur accueil chaleureux, leurs conseils, leur connaissance approfondie de la vallée et leur surveillance attentive et passionnée des instruments mis en place dans leur propriété.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette étude (Personnel de la SFTRF, Municipalités et particuliers sollicités, …).

J'adresse un grand merci à toutes les personnes qui m'ont aidé pour le laboratoire, pour les traitements statistiques, qui m'ont conseillé et soutenu moralement au cours de ces années de thèse : André, Anny, Blandine, Benjamin, Didier, Erwin, François, Gilles, Jean-Luc, Jean-Marc, Jean-Marie, Jeanne, Jérôme, Marianne, Marion, Magalie, Nanar, Nathalie B et Nathalie N, Pascal, Rania, Raph, Roland, … et à tout ceux que je n'ai pas cité mais à qui toute ma gratitude est acquise. Merci pour vos encouragements dans les moments difficiles, et pour les bons moments passés ensemble.

Enfin un immense merci à Muriel et à mes parents pour m'avoir soutenu sans faillir sur le chemin de la thèse.

Table des Matières

Table des matières 5

Liste des Abréviations 13

Introduction générale 15

Chapitre 1 : Présentation du site de l'étude et problématique 19

1.1 La localisation de la zone d'étude (Figure 1.1) 21
1.2 La problématique de la pollution en milieu de Montagne 22
1.2.1 La Maurienne, une vallée au lourd passé industriel 22
1.2.1.1 Le développement industriel et son déclin 22
1.2.1.2 Les émissions industrielles polluantes 24
1.2.2 La Maurienne ou la mutation d'une vallée de l'industrie vers le transport 25
1.2.2.1 Une modification de la nature et des niveaux de pollution 25
1.2.2.2 Quelles conséquences au plan environnemental ? 26
1.3 La problématique du trafic routier sur les grands axes transalpins français 27
1.3.1 La problématique générale 27
1.3.2 Le trafic routier et autoroutier en vallée de Maurienne 29
1.4 Les caractéristiques de la vallée de la Maurienne 30
1.4.1 L'analyse des conditions climatiques de la vallée de la Maurienne 30
1.4.1.1 Les vents dominants 31
1.4.1.2 Les brises de pentes et de vallée 32
1.4.1.3 Les phénomènes d'inversion thermique 33
1.4.1.4 Les précipitations 34
1.4.1.5 Les températures 36
1.4.2 Les groupements végétaux de la Maurienne 39
1.4.2.1 Les expositions et les peuplements forestiers 39
1.4.2.2 La couverture végétale 39
1.5 Conclusion 40

Chapitre 2 : La pollution particulaire 41

Partie 1 : Introduction à la pollution particulaire 43

2.1 L'origine et la caractérisation des polluants particulaires 43
2.1.1 Les différentes sources d'émissions 43
2.1.2 Les principales origines anthropiques de la pollution particulaire 43
2.1.3 La pollution particulaire liée aux transports routiers 44
2.1.3.1 La motorisation diesel en France 44
2.1.3.2 La motorisation diesel, forte émettrice de particules 44
2.1.3.3 La formation des particules diesel 45
2.1.3.4 Les normes Euro 46
2.1.3.5 Le devenir des particules émises 46
2.1.4 Les autres sources de pollution particulaire 47
2.1.4.1 La pollution accidentelle 47
2.1.4.2 La pollution temporaire due aux travaux 47
2.1.4.3 La pollution saisonnière routière 47
2.1.4.4 La pollution chronique 48
2.1.4.4.1 Les pneumatiques 49
2.1.4.4.2 Les garnitures de freins 49
2.1.4.4.3 La carrosserie et autres pièces métalliques 50
2.1.4.4.4 Les pots catalytiques 50
2.1.4.4.5 Les émissions liées à l'utilisation des fluides (combustibles, huiles) 50
2.1.4.4.6 Les éléments associés aux fluides 51
2.1.4.4.7 La pollution chronique liée aux constituants des infrastructures routières 51
2.1.4.4.8 La resuspension des particules sur la route 52
2.1.5 Quels éléments choisir comme traceurs des émissions routières, autoroutières et industrielles ? 53

2.2 Les particules et les conditions climatiques 53
2.3 Le rôle des végétaux 54

Partie 2 : Matériels et Méthodes 56

2.4 Le dispositif expérimental pour l'analyse des dépôts particulaires foliaires 56
2.4.1 Le protocole de collecte, de conservation et de prétraitement des échantillons 56
2.4.2 Le site industriel Thermphos Epierre 56
2.4.3 Le dispositif expérimental Routier et Autoroutier 57
2.5 L'extraction et l'analyse des dépôts particulaires foliaires 59
2.5.1 Le protocole d'extraction du dépôt 59
2.5.2 Les mesures des particules en suspension (MES) par néphélométrie 59
2.5.3 Le traitement post extraction 61
2.5.4 L'observation des surfaces foliaires / L'analyse de la composition chimique élémentaire des filtres 61
2.5.4.1 L'interaction Electron / Matière 61
2.5.4.2 Le principe de la microanalyse X 62
2.6 Les traitements statistiques 62
2.6.1 Le traitement « Effet Mois » et « Effet Saison » sur les dépôts particulaires 65
2.6.2 Le traitement « Effet Trafic » « Effet Production P_2O_5 » sur les dépôts particulaires 66
2.6.3 Le traitement « Effet Trafic/Saison » et « Effet Production P_2O_5/Saison » 66

Partie 3 : Résultats 68

2.7 Les résultats du protocole expérimental 68
2.7.1 La relation Turbidité / Masse de particules déposées sur le filtre 68
2.7.2 La détermination de la masse initiale optimale d'aiguilles sèches 68
2.7.2.1 La relation masse d'aiguilles sèches / masse de particules sur le filtre 68
2.7.2.2 La relation masse d'aiguilles sèches / turbidité (NTU) 69
2.7.2.3 La relation entre masse de particules (WP) déposées et surface foliaire (FS) 71
2.7.3 Le bilan : comparaison inter espèces 72
2.7.4 La comparaison de la composition élémentaire des dépôts 74
2.7.4.1 *Picea abies* versus *Pinus sylvestris* 74
2.7.4.1.1 Site 1 74
2.7.4.1.2 Site 2 75
2.7.4.2 *Picea abies* versus *Pinus nigra* 77
2.8 L'analyse du site de Référence 79
2.8.1 L'étude de la masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence 79
2.8.1.1 Les variations mensuelles estivales de la masse du dépôt foliaire 79
2.8.1.1.1 Le traitement « Effet Mois » sur la masse des dépôts 79
2.8.1.1.2 Le traitement « Effet Trafic » sur la masse des dépôts 79
2.8.1.2 Les variations saisonnières de la masse du dépôt particulaire foliaire 80
2.8.1.2.1 Le traitement « Effet Saison » sur la masse des dépôts 80
2.8.1.2.2 Le traitement « Effet Trafic/Saison » sur la masse des dépôts 80
2.8.2 L'étude de la composition chimique élémentaire des dépôts 81
2.8.2.1 Les variations mensuelles estivales des éléments dans le dépôt 81
2.8.2.1.1 L'impact du trafic routier sur les dépôts particulaires du site de Référence ? 82
2.8.2.1.2 L'impact de Thermphos sur les dépôts particulaires du site de Référence ? 83
2.8.2.2 Les variations saisonnières des éléments dans le dépôt 84
2.8.2.2.1 Le bilan des variations saisonnières 84
2.8.2.2.2 L'analyse de l'effet Saison/Trafic 86
2.8.2.2.3 L'effet Trafic/Saison sur Na/Cl dans les dépôts du site de Référence ? 87
2.8.2.2.4 L'impact saisonnier de Thermphos sur les dépôts du site de Référence ? 87
2.8.3 La composition chimique élémentaire des dépôts du site de Référence : Synthèse 88
2.9 L'application de la méthode à la caractérisation de la pollution en zone industrielle : cas de la pollution phosphorée de l'usine Thermphos d'Epierre 88
2.9.1 La validation des tests de turbidité sur les espèces de la zone expérimentale d'Epierre 88

2.9.2 La variation estivale de la masse du dépôt particulaire foliaire (zone d'Epierre) 89
2.9.2.1 L'influence routière ou autoroutière 89
2.9.2.2 L'influence des vents dominants 90
2.9.2.2.1 La diffusion de la pollution particulaire dans le Sens 1, ORI 1 = SE 90
2.9.2.2.2 La diffusion de la pollution particulaire dans le Sens 2, ORI 2 = SW 91
2.9.2.2.3 La diffusion de la pollution particulaire dans le Sens 3, ORI 3 = NW 91
2.9.2.3 La cartographie des masses des dépôts particulaires foliaires (Epierre) 91
2.9.3 La composition chimique élémentaire des dépôts foliaires (zone d'Epierre) 93
2.9.3.1 L'approche globale 93
2.9.3.2 L'étude de la pollution phosphorée 94
2.9.3.2.1 Le Sens 1 : ORI 1 (au Sud-Est) 94
2.9.3.2.1.1 L'analyse des corrélations 94
2.9.3.2.1.2 Les variations du Phosphore dans les dépôts foliaires (Sud-Est) 94
2.9.3.2.2 Le Sens 2 : ORI 2 (au Sud-Ouest) 95
2.9.3.2.2.1 L'analyse des corrélations 95
2.9.3.2.2.2 Les variations du Phosphore dans les dépôts foliaires (Sud-Ouest) 96
2.9.3.2.3 Le Sens 3 : ORI 3 (au Nord-Ouest) 97
2.9.3.2.3.1 L'analyse des corrélations 97
2.9.3.2.3.2 Les variations du Phosphore dans les dépôts foliaires (Nord-Ouest) 97
2.9.3.3 La cartographie de la pollution phosphorée sur la zone d'Epierre 98
2.10 L'application de la méthode à la caractérisation de la pollution véhiculaire 100
2.10.1 L'approche par Type d'Infrastructure 100
2.10.2 L'approche Site par Site 101
2.10.2.1 La validation de la turbidité sur les sites expérimentaux autoroutiers et routiers 101
2.10.2.2 L'étude la masse des dépôts particulaires foliaires 101
2.10.2.2.1 L'analyse des corrélations 101
2.10.2.2.2 Les variations mensuelles des masses du dépôt particulaire foliaire 103
2.10.2.2.2.1 Le bilan des variations estivales 103
2.10.2.2.2.2 L'analyse de l'effet trafic 103
2.10.2.2.3 Les variations saisonnières des masses du dépôt particulaire foliaire 105
2.10.2.2.3.1 L'analyse de l'effet Saison 105
2.10.2.2.3.2 L'analyse de l'effet Saison/Trafic 106
2.10.3 L'étude de la composition chimique élémentaire des dépôts 108
2.10.3.1 L'analyse du site autoroutier de Saint-Pierre-de-Belleville (Aire de Repos) 108
2.10.3.1.1 Les variations estivales des éléments déposés 108
2.10.3.1.1.1 Le bilan des variations estivales 108
2.10.3.1.1.2 L'analyse des corrélations 109
2.10.3.1.1.3 L'analyse de l'effet trafic 110
2.10.3.1.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt 110
2.10.3.1.2.1 Le bilan des variations saisonnières 110
2.10.3.1.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison 112
2.10.3.2 L'analyse du site autoroutier de Sainte-Marie-de-Cuines (Aire de Repos) 114
2.10.3.2.1 Les variations estivales des éléments déposés 114
2.10.3.2.1.1 Le bilan des variations estivales 114
2.10.3.2.1.2 L'analyse des corrélations 115
2.10.3.2.1.3 L'analyse de l'effet trafic 116
2.10.3.2.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt 116
2.10.3.2.2.1 Le bilan des variations saisonnières 116
2.10.3.2.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison 118
2.10.3.3 L'analyse du site autoroutier : Lieu dit Les Etalons (Pleine voie) 120
2.10.3.3.1 Les variations estivales des éléments déposés 120
2.10.3.3.1.1 Le bilan des variations estivales 120
2.10.3.3.1.2 L'analyse des corrélations 121
2.10.3.3.1.3 L'analyse de l'effet trafic 121
2.10.3.3.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt 122

2.10.3.3.2.1 Le bilan des variations saisonnières 122
2.10.3.3.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison 122
2.10.3.4 L'analyse du site routier de La Chapelle (Pleine voie) 124
2.10.3.4.1 Les variations estivales des éléments déposés 124
2.10.3.4.1.1 Le bilan des variations estivales 124
2.10.3.4.1.2 L'analyse des corrélations 125
2.10.3.4.1.3 L'analyse de l'effet trafic 125
2.10.3.4.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt 126
2.10.3.4.2.1 Le bilan des variations saisonnières 126
2.10.3.4.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison 126
2.10.3.5 L'analyse du site autoroutier de Saint-Michel-de-Maurienne (Barrière de Péage) 127
2.10.3.5.1 Les variations estivales des éléments déposés 127
2.10.3.5.1.1 Le bilan des variations estivales 127
2.10.3.5.1.2 L'analyse des corrélations 129
2.10.3.5.1.3 L'analyse de l'effet trafic 129
2.10.3.5.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt 130
2.10.3.5.2.1 Le bilan des variations saisonnières 130
2.10.3.5.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison 132
2.10.3.6 L'analyse du site autoroutier de Saint-Julien-Montdenis (Aire de Repos) 135
2.10.3.6.1 La Partie Basse 136
2.10.3.6.1.1 Les variations estivales des éléments déposés 136
2.10.3.6.1.1.1 Le bilan des variations estivales 136
2.10.3.6.1.1.2 L'analyse des corrélations 137
2.10.3.6.1.1.3 L'analyse de l'effet trafic 138
2.10.3.6.1.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt 138
2.10.3.6.1.2.1 Le bilan des variations saisonnières 138
2.10.3.6.1.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison 140
2.10.3.6.2 La Partie Moyenne 142
2.10.3.6.2.1 Les variations estivales des éléments déposés 142
2.10.3.6.2.1.1 Le bilan des variations estivales 142
2.10.3.6.2.1.2 L'analyse des corrélations 143
2.10.3.6.2.1.3 L'analyse de l'effet trafic 143
2.10.3.6.2.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt 144
2.10.3.6.2.2.1 Le bilan des variations saisonnières 144
2.10.3.6.2.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison 146
2.10.3.6.3 La Partie Haute 148
2.10.3.6.3.1 Les variations estivales des éléments déposés 148
2.10.3.6.3.1.1 Le bilan des variations estivales 148
2.10.3.6.3.1.2 L'analyse des corrélations 148
2.10.3.6.3.1.3 L'analyse de l'effet trafic 149
2.10.3.6.3.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt 150
2.10.3.6.3.2.1 Le bilan des variations saisonnières 150
2.10.3.6.3.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison 151
2.10.4 La détermination de la distance d'impact de l'A43 et de la RN6 153
2.10.4.1 Le site de Saint-Pierre-de-Belleville 153
2.10.4.2 Le site de Sainte-Marie-de-Cuines 154
2.10.4.3 Le site Lieu dit Les_Etalons 155
2.10.4.4 Le site de La_Chapelle 156

Partie 4 : Discussion / Conclusion 157

2.11 L'utilisation des végétaux collecteurs de particules 157
2.12 La diffusion latérale des particules liées au trafic 157
2.13 Les particules et les sources d'émission 158
2.13.1 L'origine routière et autoroutière 158
2.13.1.1 La masse 158

1.13.1.2 La composition chimique élémentaire 159
1.13.2 Les activités d'entretien des autoroutes 160
2.13.3 L'origine industrielle 161
1.14 Les particules et les paramètres climatiques 162
2.14.1 Les effets des Précipitations 162
2.14.2 Les effets de l'Humidité Relative 162
2.15 Conclusion 162

Chapitre 3 : Les oxydes d'azote 165

Partie 1 : Introduction à la pollution azotée 167

3.1. La présentation de l'espèce végétale testée 167
3.1.1 Des généralités sur *Molinia caerulea* L. (Moench) 167
3.1.2 La Molinie, une plante bioindicatrice ? 167
3.2 L'origine des oxydes d'azote 169
3.3 Les variations du rapport $^{15}N/^{14}N$: contradictions entre données anciennes et actuelles 171
3.3.1 Les émissions de centrales thermiques 171
3.3.2 Les émissions véhiculaires 171
3.3.3 Une signature isotopique des émissions véhiculaires modifiée 172
3.3.4 Le tranport des NOx 173
3.4. De brefs rappels de la Chimie atmosphérique des NOx 173
3.4.1 La chimie des NOx dans l'atmosphère 173
3.4.1.1 Les principales transformations de l'azote 173
3.4.1.1.1 La chimie diurne des NOx 174
3.4.1.1.2 La chimie nocturne des NOx 175
4.1.2 Les principaux modes de déposition des oxydes d'azote 175
3.5. Les oxydes d'azote et les végétaux 175
3.5.1 La pénétration des oxydes d'azote dans les végétaux 175
3.5.1.1 L'entrée par la voie stomatique 176
3.5.1.2 L'entrée par la voie cuticulaire 177
3.5.1.3 L'entrée par la voie racinaire 178
3.5.2 L'azote et la composition isotopique par les plantes 178
3.5.3 Les dépôts azotés et l'azote 15 178
3.5.3.1 L'Azote 15 comme marqueur 178
3.5.3.2 L'Azote 15 comme traceur de pollution 178

Partie 2 : Matériel et méthodes 180

3.6 La description de la zone d'étude 180
3.7 Les capteurs à diffusion passive de NO/NO_2 181
3.8 Le suivi actif biologique 182
3.8.1. La culture du végétal 182
3.8.2 La collecte et l'analyse de la Molinie et du substrat de culture (tourbe) 182
3.9 Un modèle logarithmique de diffusion des oxydes d'azote testé 183
3.10 Le traitement des données 184

Partie 3 : Résultats 185

3.11 Les mesures passives des oxydes d'azote : étude des concentrations de NO_2 et NO_x 185
3.11.1 La détermination de Cb^{NO2}, de Cb^{NOx} et des distances de diffusion 185
3.11.2 La détermination de $Crel^{NO2}$, $Crel^{NOx}$ et des $C_0{}^{NO2}$, $C_0{}^{NOx}$ 186
3.11.3 Les effets du trafic sur les concentrations atmosphériques des oxydes d'azote 187
3.12 L'analyse des isotopes stables : variations du $\delta^{15}N$ 187
3.12.1 La détermination de Cb^{15N} 188
3.12.2 La détermination de $Crel^{15N}$ et des $C_0{}^{15N}$ 188
3.12.3 Les effets du trafic sur les concentrations atmosphériques des oxydes d'azote 189

3.13 L'analyse du contenu en azote total des feuilles de Molinie 190
3.13.1 La détermination de Cb^N 190
3.13.2 La détermination de $Crel^N$ et des $C_0{}^N$ 190
3.13.3 Les effets du trafic sur les concentrations atmosphériques des oxydes d'azote 190
3.14 L'effet du nombre de véhicules sur les valeurs de C_0 191
3.15 L'azote et l'accroissement de la biomasse sèche des parties aériennes de Molinie 191
3.16 L'analyse statistique 193
3.16.1 L'effet du NO2 atmosphérique 193
3.16.2 L'effet du trafic routier et autoroutier 193

Partie 4 : Discussion / Conclusion 195

3.16 La validité du modèle logarithmique 195
3.17 L'utilisation de la Molinie à l'étude des NOx 195
3.17.1 La réponse à l'azote de l'air 195
3.17.2 La Molinie et la diffusion des oxydes d'azote 196
3.17.3 La Molinie et le rapport $^{15}N/^{14}N$ 196

Chapitre 4 : L'ozone 199

Partie 1 : Introduction à la pollution oxydante 201

4.1 Les mécanismes de formation de l'ozone 201
4.1.1 Les réactions de "formation-destruction" de l'ozone stratosphérique 201
4.1.2 Les réactions de "formation-destruction" de l'ozone troposphérique 201
4.1.2.1 Les réactions en atmosphère non polluée 202
4.1.2.2 Les réactions en atmosphère polluée 203
4.1.2.3 Le Bilan des réactions de "formation-destruction" de l'ozone 204
4.1.3 Les sources de COV 205
4.2 Les conditions météorologiques et l'accumulation de l'ozone 205
4.3 Les conditions météorologiques et la dispersion des polluants secondaires 205
4.4 La détermination de seuils de concentration en ozone pour la protection du vivant 206
4.4.1 L'ozone et la santé humaine 206
4.4.2 L'ozone et les atteintes à la végétation 206
4.5 L'ozone et les végétaux 207
4.5.1 Les méthodologies d'étude des effets de l'ozone sur les végétaux 207
4.5.1.1 L'approche physiologique 208
4.5.1.2 L'approche écophysiologique 208
4.5.1.3 L'approche écologique 208
4.5.2 L'action de l'ozone sur les végétaux 208
4.5.2.1 L'action au niveau cellulaire 208
4.5.2.2 Les symptômes foliaires associés 211
4.5.3 Les effets de la sécheresse sur les végétaux et leur sensibilité à l'ozone 211
4.5.4 L'impact sur les groupements forestiers 213

Partie 2 : Matériel et Méthodes 214

4.6 Description de l'aire d'étude 214
4.7 Dispositif expérimental 214
4.8 Croissance des plants de tabac et évaluation des dégâts induits par l'ozone 217
4.8.1 Croissance des plants 217
4.8.2 Exposition des plants à l'ozone 217
4.8.3 Evaluation des effets biologiques par détermination de la surface foliaire nécrosée 217
4.9 Traitement des données 218
4.9.1 L'AOT40 218
4.9.2 Comparaison des sites 218

Partie 3 : Résultats 219

4.10 Sensibilité et précision des mesures réalisées avec les Tubes à Diffusion passive 219
4.11 Comparaison des AOT40 pour la caractérisation des niveaux d'ozone en 2004-2005 219
4.12 Analyse du VPD 220
4.13 Détection biologique de l'ozone 223
4.14 Répartition régionale de l'ozone : Mesure Chimique VS Détection Biologique 223

Partie 4 : Discussion 227

4.15 Analyseurs automatiques UV d'ozone versus Tubes à Diffusion Passive 227
4.16 Comparaison des niveaux d'ozone à partir du calcul des AOT40 227
4.17 Utilité de la biosurveillance avec le tabac Bel-W3 228

Partie 5 : Conclusion 229

Publication 230
Estimation of Ozone Concentration in a Valley of the Alps Mountains Based on Bel-W3 Tobacco Leaf Injury

Conclusion générale 245

Bibliographie 249

Annexes 267

Table des Figures 305
Table des Tableaux 311
Table des Annexes 316

Liste des Abréviations

Al, Aluminium
Ca, Calcium
Cd, Cadmium
Cl, Chlore
CO, Oxyde de Carbone
Cu, Cuivre
DW, Masse de Matière Sèche (MS)
EDS, Energy Dispersive Spectrometry
Fe, Fer
FS, Foliar Surface, surface foliaire
HC, HydroCarbures
HR, Humidité Relative (%)
Hg, Mercure
H_SMC, Humidité Relative moyenne à la station de Sainte-Marie-de-Cuines
H_SMM, Humidité Relative moyenne à la station de Saint-Michel-de-Maurienne
K, Potassium
MEB, Microscope Electronique à Balayage (SEM)
MES, Matières En Suspension
Mg, Magnésium
Mn, Manganèse
Na, Sodium
NO, Oxyde Nitrique
NO2, Oxyde Nitreux
NOx, Oxydes d'Azote
NTM, Nephemometric Turbidity Measure, mesure néphélométrique
NTU, Nephemometric Turbidity Unit, unité néphélométrique de turbidité
O_3, Ozone
ORI1, 2, 3, Orientations 1, 2, 3 sur le site d'Epierre selon les vents dominants
P, Phosphore
Pd, Palladium
PDi, Particules fines Diesel
PL, Poids Lourds
PM10, Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10µm
PM2.5, Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2µm
Pt, Platine
P_SMC, Pluviométrie totale à la station de Sainte-Marie-de-Cuines
P_SMM, Pluviométrie totale à la station de Saint-Michel-de-Maurienne
Rh, Rhodium
S, Soufre
Si, Silicium
Sr, Strontium
Ti, Titane
VL, Véhicules Légers
WP, Weight of Particle, masse de particules

Introduction générale

Depuis l'accident mortel du 24 mars 1999 sous le tunnel du Mont-Blanc, le trafic fret longue distance transalpin impliquant le transport de marchandises par voie routière (poids lourds), a attiré l'attention sur la sécurité des tunnels routiers en France. Il a mis l'accent sur l'incidence du transport routier dans les Alpes. Cette incidence résulte d'une problématique beaucoup plus large impliquant non plus une échelle strictement régionale mais européenne à travers les échanges Nord-Sud et Est-Ouest. Cette problématique, liée aux intérêts économiques, soulève aujourd'hui beaucoup d'inquiétudes tant pour les populations des vallées traversées dites de transit que pour l'ensemble des citoyens, les décideurs ou la communauté scientifique. Cette préoccupation vis à vis des nuisances liées aux transports routiers est devenue aujourd'hui un enjeu de société majeur.

La vallée de l'Arc ou Maurienne, longue d'environ 65 km entre Aiton et l'entrée du Tunnel du Fréjus est l'un des 2 axes majeurs de communication France–Italie, via l'autoroute A43, la route nationale 6 et la voie ferrée Lyon-Turin. Densément peuplée par endroits, avec de nombreuses zones forestières exploitées pour le bois sur les versants, cette vallée est également soumise à une pollution particulaire liée au trafic et aux activités industrielles (production d'aluminium, de phosphates, de silicium). Ce trafic représente plus d'un million et demi de poids lourds/an auquel s'ajoute celui des véhicules légers dans une vallée dont la largeur peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de mètres.

Les vallées de montagne sont des écosystèmes spécifiques, dans lesquelles les modèles habituellement développés au niveau de l'étage de plaine décrivant la génération et la circulation des polluants sont plus difficilement validés au niveau local. Ces vallées alpines sont de fait des voies de communication très importantes aussi bien pour le fer que pour la route qui se terminent souvent par un tunnel frontière, voie d'étranglement qui oblige soit à des ralentissements soit à des arrêts complets de trafic. Le fer n'étant pas en mesure d'acheminer le volume souhaité de marchandises, l'essentiel du transport repose sur le transport routier ce qui impose des infrastructures et une charge autoroutière importante dans un contexte orographique difficile. En effet, le paramètre altitude y varie très fortement ce qui induit des consommations de carburants supérieures à celles de plaine, et donc des émissions plus élevées de dioxyde de carbone, d'oxydes d'azote, de composés organiques volatils à l'origine de la pollution oxydante et de particules. La circulation des masses d'air, les conditions d'ensoleillement variables, le degré de sécheresse des masses d'air, l'augmentation des UV avec l'altitude sont autant de paramètres abordés par les météorologistes et les chimistes de l'atmosphère dans le cadre de modèles généraux et prédictifs (programmes POVA). Cependant la configuration de la vallée (étroite ou large), son orientation par rapport aux vents dominants, ses versants plus ou moins pentus, son orientation compliquent les études météorologiques et celles des effets au niveau écologique. Ces modèles certes très performants mais établis à partir d'un maillage nécessairement large en raison des systèmes de mesures complexes à mettre en place et donc en nombre limité ne fournissent pas toujours les données propres à chaque lieu et donc ne prennent pas toujours en compte les variations locales induites par le relief ou les changements d'orientation. Cependant, ces données locales peuvent être obtenues par des moyens techniques légers, moins coûteux, et pouvant permettre un maillage plus serré de la zone. De nombreux auteurs, dans la littérature, ont fait appel soit à des espèces végétales pollu-sensibles soit à des capteurs chimiques, les deux techniques ne pouvant cependant fournir qu'une valeur intégrée sur 1 ou 2 semaines de la pollution moyenne et non instantanée. Aussi, notre approche vise à compléter les données des modèles en s'appuyant sur ces techniques afin de déterminer au niveau local l'intensité de ces émissions liées au trafic et aux industries.

De plus, dans le contexte de l'intensification prévue des échanges avec l'élargissement de l'Union Européenne, il devenait impératif de faire un bilan de l'état des milieux naturels afin

d'apporter des arguments dans la définition de l'équilibre entre la nécessité du développement économique et la conservation du site, ces émissions polluantes étant susceptibles de modifier de nouveau le visage de cette vallée alpine. Une meilleure connaissance de l'influence potentielle de ces facteurs environnementaux sur la végétation s'avérait primordiale.

Le travail présenté s'inscrit précisément dans la problématique d'une meilleure connaissance des variations locales de la pollution atmosphérique et des relations entre les sources d'émissions. Cette approche permettra ultérieurement de cibler l'analyse des effets induits par ces polluants ou d'en prévoir les conséquences. La vallée va probablement devoir supporter une augmentation de trafic dans les années à venir tant que le rail ne sera pas en mesure d'offrir une alternative avec des capacités suffisantes. Il s'avère donc indispensable de faire un bilan complémentaire des données globales disponibles actuellement.

Ce travail s'est donc orienté vers plusieurs thèmes complémentaires pour caractériser la pollution actuelle : particulaire, liée au trafic et à la remise en suspension de particules émises ou telluriques, gazeuse sous forme d'oxydes d'azote précurseurs de pollution oxydante et d'ozone. Ainsi, nous avons aussi fait appel aux potentialités de capture des particules par les cires cuticulaires des gymnospermes, pins et épicéa. Leur quantification et leur analyse élémentaire a permis d'en cibler l'origine et de mesurer leur dispersion horizontale. Ce facteur est très important dans la mesure où la vallée est densément peuplée par endroits. Concernant les émissions gazeuses, nous avons fait appel à plusieurs techniques complémentaires (biologique : biosurveillance active et passive ; physique et chimique : analyseur d'ozone, tubes à diffusion passive). Ce travail qui a pour cadre la vallée de la Maurienne se décline autour de deux campagnes intensives de prélèvements et d'observations, effectuées au cours des étés 2004/2005 et des hivers 2005/2006.

Ainsi ce travail comporte 4 chapitres :

-Le premier chapitre est consacré à la description du site d'étude. Après un rappel sur l'histoire industrielle de la vallée et les pollutions anciennes, en particulier l'impact des émissions de composés fluorés sur cette vallée, la problématique actuelle liée à la vocation de vallée de transit de la Maurienne sera présentée. Le travail portera sur l'identification de nouvelles sources de pollution afin d'aider à déterminer précisément les impacts potentiels sur les végétaux de la vallée et délimiter les zones touchées par les polluants primaires (oxydes d'azote, particules). Cette première partie s'achèvera par la description des caractéristiques climatiques de la vallée et des groupements végétaux de la Maurienne susceptibles d'être atteints par la pollution actuelle.

-Le second chapitre a trait à la pollution particulaire. Dans une première partie, nous ferons un bilan des connaissances sur les sources, les processus de formation et de transport des particules et les effets potentiels de ces particules sur les végétaux. Les possibilités d'étude de la répartition spatio-temporelle de la pollution particulaire à l'aide des végétaux seront également présentées en s'appuyant sur des ouvrages ou articles se rapportant à l'étude des cires épicuticulaires. Les aiguilles des résineux ont été plus particulièrement utilisées pour étudier ces dépôts particulaires. Dans ce chapitre, seront détaillées les différentes étapes du protocole de mesure des dépôts particulaires mis en place afin d'évaluer l'efficacité des cires épicuticulaires des aiguilles en tant que surfaces collectrices des particules. La capacité de cette technique à fournir des informations sur les niveaux, la répartition et la composition de la composante particulaire de la pollution atmosphérique a été testée en faisant appel en particulier à la microanalyse par spectrométrie de rayons X (Spectromètre à sélection d'énergie EDS couplé à un microscope électronique à balayage MEB). Afin de vérifier l'efficacité de cette nouvelle approche de la bioaccumulation, différents facteurs intervenant sur l'ambiance atmosphérique du végétal tels que les sources d'émission (industrielle/routière), leur éloignement, leurs variations

temporelles ont été analysés. Cette approche sera appliquée à deux sources émettrices potentielles, l'une industrielle (ThermPhos à Epierre), l'autre autoroutière.

-Le troisième chapitre est consacré à la pollution azotée et à l'étude des concentrations d'oxydes d'azote à proximité des grands axes de circulation de la vallée de la Maurienne ainsi que sur les effets de ces composés sur un végétal adapté aux milieux oligothrophes. Une synthèse bibliographique présentera les processus de formation et de discrimination isotopique des oxydes d'azote et le devenir des oxydes d'azote dans l'air et dans la plante. Seront ensuite exposés le protocole expérimental mis en place et les différentes techniques utilisées afin d'étudier, sur trois transects, l'évolution de ces composés azotés par rapport à la distance aux voies de circulation. Deux approches ont été utilisées : une approche chimique en utilisant des tubes à diffusion passive afin de mesurer les NOx atmosphérique ; une approche biologique en testant les capacités bioaccumulatrices d'une poacée, la molinie, et les effets sur la biomasse produite induits par les niveaux variables de pollution. Les résultats de cette étude portent sur l'azote et le carbone total, le rapport isotopique $^{15}N/^{14}N$ et la croissance de la plante en relation avec des paramètres terrain (distance axe, densité du trafic) et des paramètres climatiques (Précipitation, Humidité Relative).

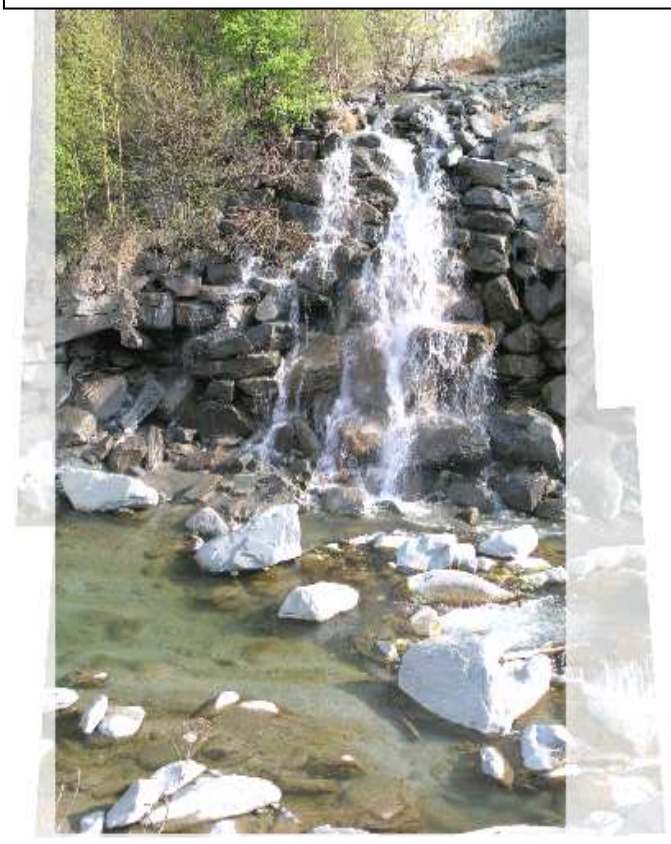
-Enfin, la quatrième partie porte sur l'étude de la pollution oxydante. Après une synthèse bibliographique rappelant les processus de formation de l'ozone troposphérique, seront présentés les effets induits par l'ozone sur les végétaux sensibles. La seconde partie présentera le dispositif mis en place basé une nouvelle fois sur l'utilisation en parallèle des estimations biologiques (utilisation de tabacs bioindicateurs, variété sensible Bel-W3 et variété plus résistante Bel-B), des mesures physiques (analyseurs UV d'ozone) et des analyses chimiques (tubes à diffusion passive) pour estimer ou mesurer les niveaux d'ozone atmosphérique. L'analyse comparative de ces différentes approches sera détaillée par site et mettra en évidence les limites de la bioindication dans des conditions de montagne.

Ce mémoire se terminera par une conclusion-perpectives précisant des pistes de recherche pour le futur.



CHAPITRE I

Présentation du site d'étude et problématique



Chapitre 1 : Présentation du site de l'étude et problématique

1.1 La localisation de la zone d'étude (Figure 1.1)

La Maurienne (vallée de l'Arc, affluent de l'Isère) s'étend sur 120km, d'Aiton à Bonneval-sur-Arc. On distingue 3 parties, la Basse-Maurienne, d'Aiton à Saint-Jean-de-Maurienne, la Moyenne-Maurienne, de Saint-Jean-de-Maurienne à Saint-Michel-de-Maurienne et la Haute-Maurienne, de Modane à Bonneval-sur-Arc.

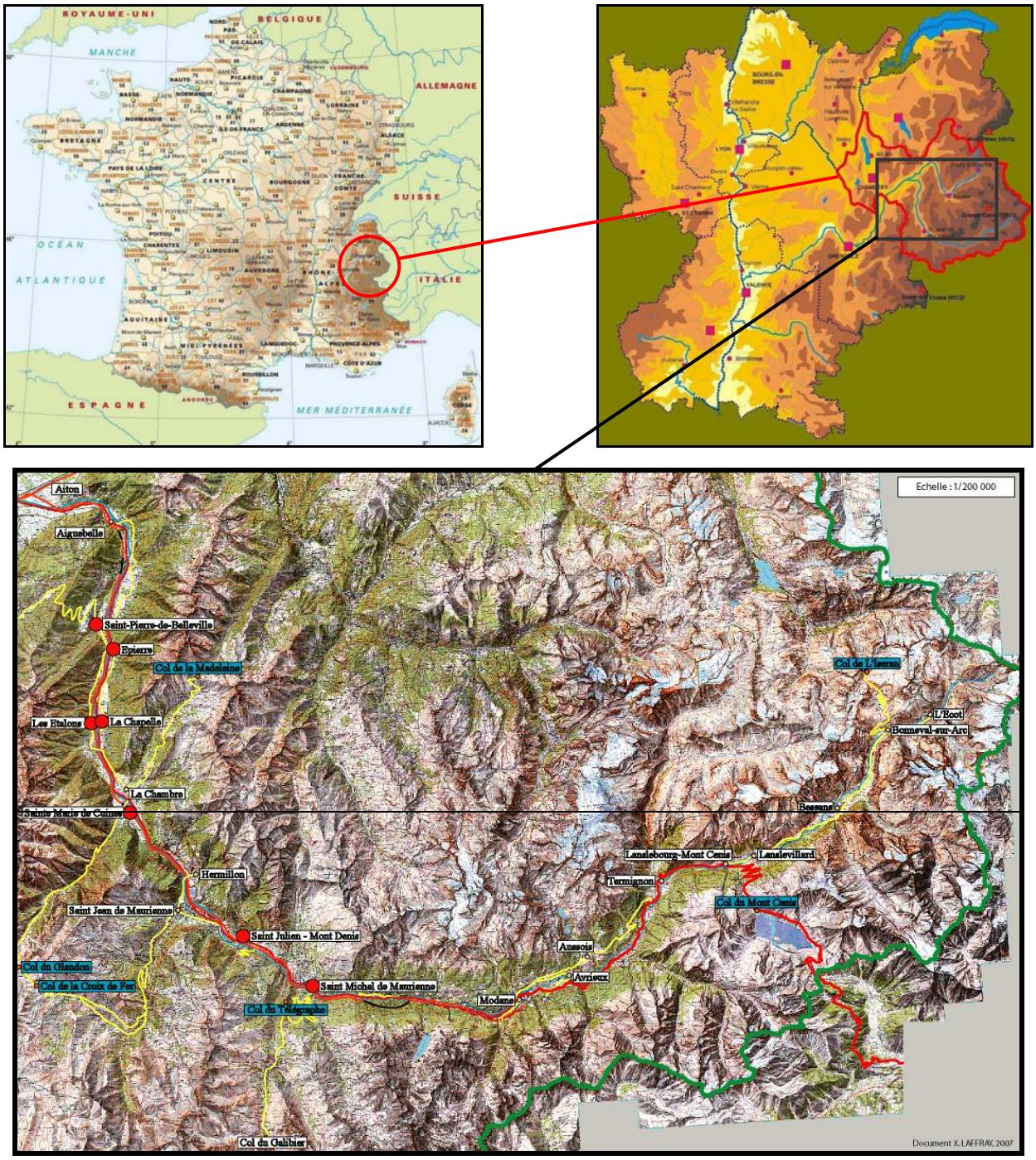


Figure 1.1 : Localisation géographique de la zone d'étude : La Maurienne ; a, France ; b, Région Rhône-Alpes ; c, vallée de l'Arc – Maurienne*

*Les points rouges indiquent les sites retenus de la pollution particulaire routière, autoroutière et industrielle.

La situation géographique particulière de la vallée, reliant le cœur de la combe de Savoie à la chaîne frontalière franco-italienne, fait de cette dernière une voie de communication majeure entre la France et l'Italie pour le fer et la route à travers l'Arc Alpin.

La mise en service du tunnel routier du Fréjus, long de 12,87 kilomètres, entre Modane (France) et Bardonnechia (Italie), le 8 juillet 1980, a permis d'ouvrir la vallée au Sud de l'Europe, reliant la vallée de la Maurienne au val de Suse, limitant le trafic transfrontalier en Haute-Maurienne par le col du Mont-Cenis. L'aménagement de la vallée s'est poursuivi par la construction de l'axe autoroutier A43, long de 63,7 km, reliant Aiton au tunnel routier du Fréjus. Une première section, entre Aiton et Sainte-Marie-de-Cuines, a été ouverte en 1997. Le second tronçon, jusqu'à Saint-Michel-de-Maurienne, a été mis en service au cours de l'été 2000. La mise en place de cette infrastructure correspond à un besoin pressant de moyens de communication allégeant l'unique voie transalpine ouverte toute l'année par le tunnel du Mont-blanc.

De fait, le trafic poids lourds atteignait, en 1998, 784 250 véhicules/an sous le tunnel du Fréjus contre 776 604 véhicules/an sous le tunnel du Mont-Blanc. La fermeture à tout trafic du tunnel du Mont-Blanc le 24 mars 1999 a généré un quasi doublement du trafic sous le tunnel du Fréjus (+ 74,79% sur 1998/1999 et + 13,31% sur 1999/2000).

Ces nouvelles infrastructures ont réaffirmé l'image de la vallée comme étant l'une des principales voies européennes empruntées pour les itinéraires Nord-Sud. Sur 2,9 millions de PL qui ont franchi les Alpes françaises en 2004, 85% ont emprunté le tunnel du Fréjus, au Nord, et Vintimille, au Sud (données SESP (Service Economie, Statistiques et Prospective) du Ministère des Transports, de l'Equipement, du Tourisme et de la Mer). On enregistre depuis près de 10 ans une stabilité de la fréquentation cumulée des véhicules utilitaires (Poids Lourds) des 2 tunnels routiers savoyards, Mont-Blanc et Fréjus, affichant même une baisse d'environ 5,8% entre 2000 et 2005. Sur la même période, on enregistre une hausse de 64% du trafic véhicules légers.

1.2 La problématique de la pollution en milieu de Montagne

1.2.1 La Maurienne, une vallée au lourd passé industriel

1.2.1.1 Le développement industriel et son déclin

La pollution atmosphérique a constamment évolué au cours des temps, induisant des atteintes plus ou moins graves aux écosystèmes. La Maurienne en est le parfait exemple. Cette vallée possède un héritage industriel lourd, lié à l'utilisation du potentiel énergétique de la force hydraulique (houille blanche). Si l'histoire industrielle de la vallée remonte au Moyen Age, elle connaît son réel essor à la fin du 19ème et au début du 20ème siècle, avec le développement des usines hydroélectriques et des premiers établissements d'électrochimie et d'électrométallurgie à proximité des centrales électriques et dirigés par de grands industriels dont Paul Héroult, qui déposa le brevet de fabrication de l'aluminium en 1886. Ainsi, ce dernier installa la première conduite forcée autoportante pour franchir l'Arc en 1898 et la première usine de fabrication de l'aluminium par le procédé industriel de l'électrolyse de l'alumine fondue dans un bain de cryolithe (sel fluoré) à La Praz en 1893, procédé qui sera à l'origine de la pollution fluorée. Dans les années qui suivirent, il y eut un grand développement de cette industrie et à la veille de la première Guerre Mondiale, l'essentiel de l'aluminium français était réalisé en Maurienne, d'où le surnom de « Vallée de l'aluminium » (Dequier, 1992). Jusqu'à la fin des années 50, la vallée s'enrichit de diverses industries (papeteries, filatures, …) avant le déclin en 1960 (Figure 1.2)

Le dernier quart du XXème siècle est marqué par la cessation d'activité des complexes industriels les moins rentables et les plus polluants en raison de l'augmentation des coûts énergétiques (Figure 1.2). Les friches industrielles et les nombreux bâtiments abandonnés se sont ainsi progressivement égrenés en fond de vallée pendant de longues années.

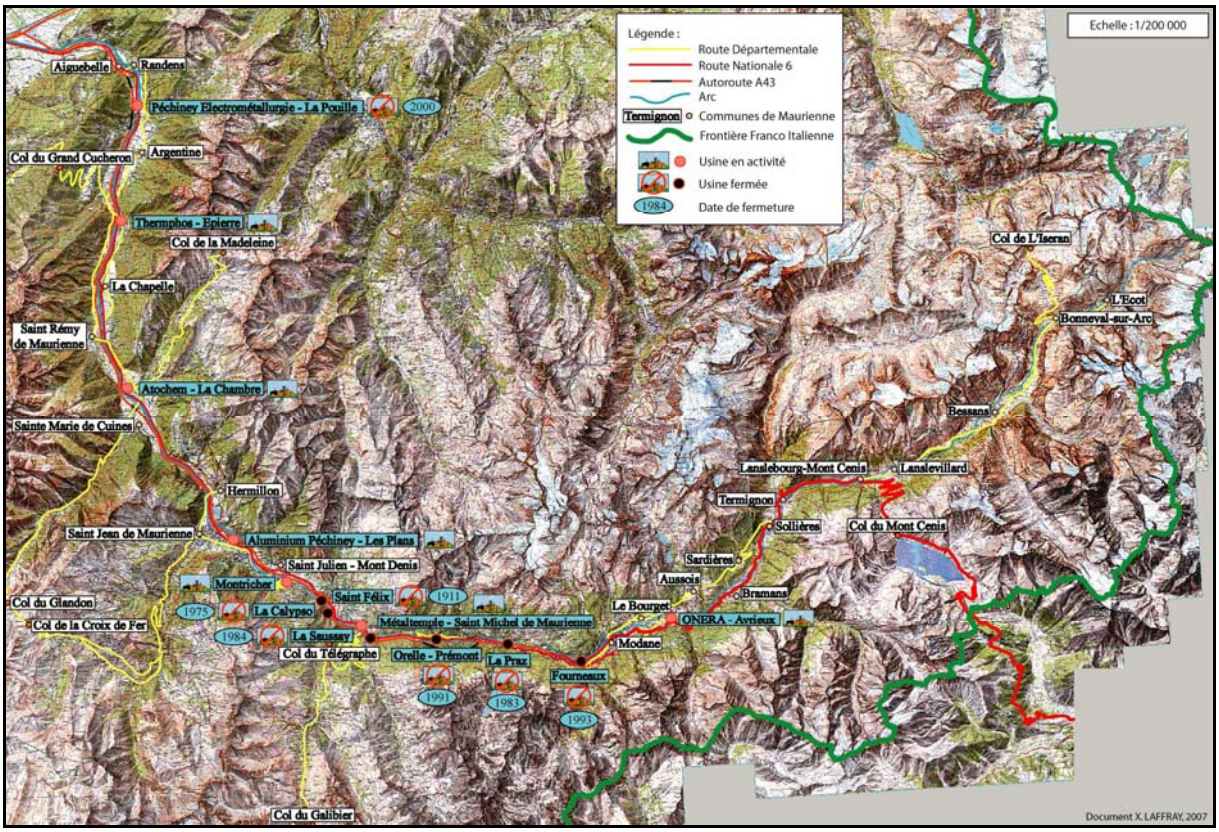


Figure 1.2 : Evolution des emprises industrielles en vallée de Maurienne

Sur les 5 usines d'aluminothermie présentes à la veille de la Première Guerre Mondiale, il ne reste plus aujourd'hui que l'usine Péchiney des Plans de Saint-Jean-de-Maurienne. Aujourd'hui, si la Maurienne est encore une vallée industrielle par la présence de l'industrie lourde, métallurgique et chimique, elle n'a plus grand chose à voir avec le passé en raison des efforts environnementaux mis en place depuis plus de 20 ans par ces mêmes industries mais également en raison des nombreux nettoyages de friches réalisés dans le cadre de la construction des infrastructures autoroutière de l'A43 par la SFTRF. L'essentiel de l'activité industrielle est désormais regroupée sur les cantons de La_Chambre, de Saint-Jean-de-Maurienne, et de Saint-Michel-de-Maurienne. L'électrochimie est ainsi aujourd'hui représentée par 2 usines :

- Arkema (2004), à La Chambre, produit des solvants et des amines, destinés à la fabrication des vernis et des peintures, des désherbants sélectifs et des fongicides ;
- ThermPhos (depuis 2002) à Epierre produit au four électrique du phosphore et ses dérivés, anhydres et esters phosphoreux. ThermPhos Epierre a arrêté en 1995 sa fabrication de phosphore à partir de phosphates naturels, stoppant ainsi les émissions de fluor dans l'atmosphère. En 2006, la société a mis en place un procédé de captation des émissions de pentoxyde de diphosphore (P_2O_5) dans l'atmosphère, émissions responsables de l'acification des sols et du dépérissement de la végétation à proximité immédiate de l'usine.

L'électrométallurgie Mauriennaise ne représente plus en 2007 que 2 usines appartenant au groupement Ferrometalica : l'usine des Plans de Saint-Jean-de-Maurienne et Invensil, filiale à 100% de Péchiney-Electrométallurgie (PEM) implantée sur le site de Montricher. Spécialisée dans la fabrication de Silicium destiné à l'industrie chimique, cette dernière dispose de 3 fours d'une puissance totale de 50 MW. Sa capacité de production est d'environ 35 000 T de Silicium et de près de 12 000 T de Microsilices (Données Invensil – Péchiney, 2003).

L'usine Métal-Temple de Saint-Michel-de-Maurienne, est une filiale du groupe Teksid, premier groupe de fonderie dans le monde. Après Péchiney à Saint-Jean-de-Maurienne, cette

usine est la plus importante de Maurienne. Métal-Temple conçoit, développe et réalise des pièces en acier pour moteurs, boîtes de vitesse et composants automobiles (climatiseurs, colonnes de direction…) pour divers constructeurs automobiles et équipementiers.

Aujourd'hui, alors que les dernières unités aluminothermiques cessent progressivement leur activité, cette vallée s'est tournée vers le tourisme et son rôle de voie de communication internationale majeure retient l'attention des scientifiques en raison de la densité du trafic qui l'emprunte et de l'impact de cette nouvelle pollution.

1.2.1.2 Les émissions industrielles polluantes

Depuis la fin du 19ème siècle jusqu'aux années 80, les principales sources de pollution sont industrielles et caractérisées par l'émission de fortes concentrations en polluants primaires (SO_2, HF) dans l'atmosphère. Les usines aluminothermiques et les usines de phosphates ou de superphosphates (utilisation de phosphates naturels riches en fluor pour la production d'engrais) d'Epierre, ont été à l'origine d'émissions de composés fluorés dans un secteur s'étendant de Modane à Epierre. Leur répartition était fortement influencée par des facteurs topographiques (encaissement de la vallée, verrous glaciaire, cônes de déjection) et climatiques (inversions thermiques). Cette pollution primaire a provoqué des atteintes sévères mais localisées sur les milieux naturels, et entraîné une modification de la composition des massifs forestiers en raison de la sensibilité variable des essences (forte mortalité des espèces résineuses à aiguilles pérennes). Ainsi, durant la période 1900-1980 de nombreux symptômes de fluorose ont été décrits sur la végétation forestière (Garrec et al., 1974; Garrec et al., 1977; Garrec and Plebin, 1986), les cultures fruitières en particulier (Bonte, 1986) et les populations animales (pathologies des dents et du squelette des bovins et ovins broutant l'herbe contaminée par les retombées fluorées). Ainsi il a été mis en évidence par ces auteurs des différences de sensibilité entre les essences résineuses (*Pinus sylvestris* > *Picea abies* > *Abies alba* > *Larix decidua* (aiguilles caduques)) ou feuillues, associées à des pertes de production de bois ou de fruits.

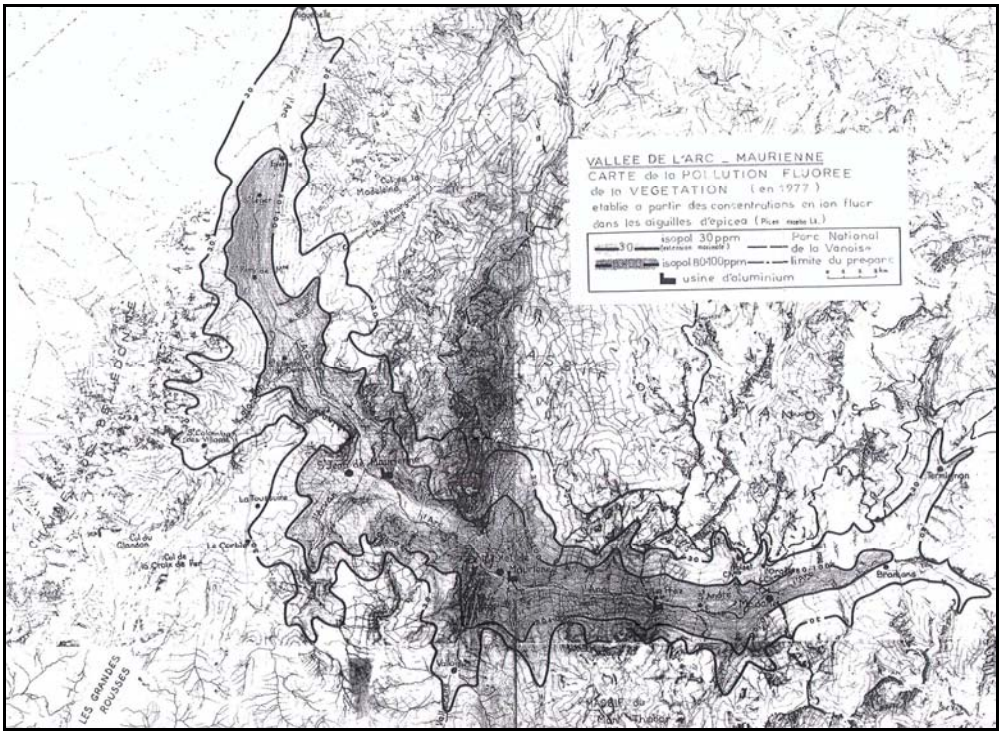


Figure 1.3 : Carte de la pollution fluorée de la végétation établie en 1977 à partir des concentrations en ions fluor dans les aiguilles d'épicéa (Picea excelsa Lk.). Doc. JP Garrec

Les relations entre les doses atmosphériques de fluor liées aux émissions industrielles et le taux de dépérissement des différentes essences, l'action inhibitrice de la pollution sur le fonctionnement des stomates ainsi que le suivi spatio-temporel de la pollution ont été étudiés (De Cormis, 1970; Garrec et al., 1977; Garrec and Vavasseur, 1978; Bonte et al., 1982).

Ces travaux ont conduit à la réalisation d'un inventaire systématique de la végétation touchée par les émissions fluorées dans 4 vallées alpines : Arc, Romanche, Durance et confluent Arly-Isère (76 stations), complété par un herbier des plantes nécrosées. Ils ont permis d'établir une échelle de sensibilité au fluor des végétaux de ces vallées (herbacées, arbustes et arbres), d'avoir un aperçu de la sensibilité par familles et de mettre au point des bioindicateurs végétaux sensibles et spécifiques à la pollution fluorée tel que le millepertuis et le sapin.

Toutes usines confondues, les émissions fluorées dans la vallée de la Maurienne ont atteint 1670 tonnes en 1956. Le capotage des cuves sur le site des Plans de Saint-Jean-de-Maurienne dans les années 1970 (complété par des hottes, des filtres à poussières et des dispositifs de lavage des gaz) puis la mise au point de nouvelles cuves ont réduit considérablement les rejets atmosphériques. Actuellement, les émissions restent de l'ordre de 50-90 $t.an^{-1}$ sur le site de Saint-Jean-de-Maurienne. Ainsi, ces pollutions industrielles d'hier sont très limitées et les pollutions d'aujourd'hui associées au trafic sont plus préoccupantes.

1.2.2 La Maurienne ou la mutation d'une vallée de l'industrie vers le transport

1.2.2.1 Une modification de la nature et des niveaux de pollution

En Savoie, le fort développement des stations de sports d'hiver dès les années 60 a joué un rôle crucial dans la mutation économique de la vallée. Simultanément, il y a eu renforcement de la vocation de transit avec l'accroissement du trafic routier (véhicules utilitaires et véhicules particuliers) depuis plus de 50 ans en Europe. Ainsi, les années 80 ont-elles constitué une période charnière avec de profonds changements dans la vallée :

- une nette diminution des rejets de HF dans l'atmosphère ;
- une modification dans la nature et le niveau de la pollution atmosphérique engendrée par l'accroissement considérable du nombre de véhicules en circulation et la mobilité des biens et des personnes. Cet accroissement peut être à l'origine de problèmes de sécurité routière et de congestion croissante des axes de circulation. Ainsi, l'engorgement du seul axe routier (RN6) traversant la vallée depuis Aiguebelle jusqu'au col du Mont Cenis a été réglé par la mise en service du tunnel routier du Fréjus et la construction de l'autoroute A43.

Les émissions polluantes liées à l'intensification du trafic routier sont devenues le problème majeur depuis près de 20 ans. Les véhicules sont des sources importantes d'émissions :

- **gazeuses,** dépendant des processus de combustion, (oxydes de carbone, composés organiques volatils = COV, oxydes d'azote**)** ; le dioxyde de soufre a régressé du fait du désoufrage des combustibles ;
- **particulaires** (composés carbonés et composés métalliques contenus dans les carburants (Cd, Cr, Cu, Ni, Zn) ou liés à l'usure des matériaux (Al, Si, Ti : pots catalytiques, pneumatiques, garnitures de freins). Le plomb qui était présent sous forme d'additifs dans l'essence (plomb tétraéthyl) a pratiquement disparu. S'ajoutent les éléments contenus dans les sels de déneigement (entretien hivernal), qui peuvent agir à proximité immédiate des voies de circulation par dépôt sur les végétaux et par accumulation dans les sols.

Ces nuisances concernent aussi bien le parc de véhicules particuliers que le parc de véhicules utilitaires légers ou lourds détenus par des entreprises de transport. Ce trafic routier en transit, et, en second lieu, le trafic local, sont les principales sources de pollution dans la vallée.

Cependant, dès lors qu'il s'agit de transport de biens ou de personnes, les problèmes que nous venons d'évoquer ne sont pas perçus de la même manière par les populations.

1.2.2.2 Quelles conséquences au plan environnemental ?

Dans les vallées de transit, les enjeux gravitant autour du secteur des transports routiers (impact sanitaire et environnemental, développement et compétitivité économique) sont aujourd'hui très exacerbés en raison du cumul de nombreux facteurs aggravants. Ces facteurs ont tous plus ou moins trait à la topographie de ces milieux. De plus, des facteurs inhérents à ces vallées (pente de la voirie, altitude et conditions climatiques (température ambiante, pression atmosphérique)) entraînent une augmentation des émissions polluantes des véhicules[1].

L'étude des effets des polluants gazeux émis par les véhicules sur l'environnement nécessite donc l'analyse de situations complexes engendrées par les conditions topographiques (encaissement et inversions thermiques favorisant la stagnation des polluants), ainsi que les conditions dynamiques et chimiques spécifiques de la vallée (activité convective, brises de vallée et forçage orographique, rayonnement UV qui augmente avec l'altitude, etc…). En effet, celles-ci influencent la stagnation ou la dispersion de la pollution primaire et rendent la situation plus complexe que sur un site de plaine comme cela a été montré dans d'autres vallées alpines, en particulier en Italie (Wotawa et al., 2000).

De plus, l'étroitesse de la vallée (parfois inférieure à 200m) induit d'une part des problèmes d'emprise au sol des infrastructures (habitat, industrie, voirie) et d'autre part une concentration spatiale des sources fixes et mobiles d'émissions de polluants atmosphériques en fond de vallée. Les nuisances sonores sont donc plus perceptibles, et peuvent être amplifiées par l'encaissement de la vallée. Ce point est certainement celui qui est le plus défavorablement perçu par les populations locales et les pouvoirs locaux, bien avant la dégradation de la qualité de l'air, moins palpable, même si aujourd'hui la prise de conscience est généralisée.

Enfin, les milieux naturels traversés ou proches sont des biotopes fragiles et spécifiques, à haute valeur patrimoniale comme en témoignent les nombreux sites protégés récemment créés. Le problème des espaces naturels pouvant être menacés par la pollution atmosphérique liée au trafic routier est posé.

Ces différents facteurs, propres aux vallées de montagne, associés à la perspective d'un accroissement du trafic routier international, sont autant de points ayant une incidence forte sur la perception des problèmes environnementaux. Ils expliquent la tendance à focaliser l'attention des populations, des pouvoirs locaux ainsi que des organismes de recherche. Les réactions liées au tunnel routier du Somport (vallée d'Aspe) et le conflit autour de la réouverture du tunnel du Mont-Blanc après l'incendie dramatique du 24 mars 1999 (38 victimes) en sont la preuve. De même, les nombreux programmes de recherche sur la thématique de la pollution atmosphérique, réalisés dans les Alpes[2] [3] [4] [5] [6] [7] et/ou dans les Pyrénées[8], démontrent l'intérêt suscité par ces

[1] D'autres facteurs propres aux véhicules en circulation sont responsables de variations d'émissions : type de véhicule, motorisation, maintenance, température du moteur et du catalyseur, équipement annexe (climatiseur), taux de chargement, cinétique du parcours, vitesse moyenne, accélération, freinage.

[2] Marcoux N., « Les effets du climat et de la pollution automobile sur la croissance des conifères de la vallée de Chamonix, France », thèse en co-tutelle franco-québécoise soutenue le 2 décembre 1999, thèse d'Ecologie, Université Laval de Québec (Québec, Canada) et Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, 162 p. Directeurs de recherche, Bégin Y. (Université Laval, Québec) et Tessier L. (IMEP, Marseille).

[3] Edouard J.L. (Responsable scientifique IMEP), « Approche historique et dendrochronologie du dépérissement du pin cembro dans le massif du Mercantour », Programme Département de la Santé des Forêts, Direction de l'Espace rural et de la Forêt, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, 2000-2002.

[4] Projet TRANSALP (financement Entente Région Rhône-Alpes).

zones de transit en milieu montagnard (Marcoux, 1999). Depuis une vingtaine d'années, le devoir d'information de la part des pouvoirs publics mais également la facilité d'accès aux données, ainsi que la médiatisation des risques environnementaux ont induit une sensibilisation de la population. Le public a pris conscience des problèmes liés à la qualité de l'air et des enjeux associés. Les préoccupations environnementales ont pris pour cible ce qui hier était considéré comme un bienfait du progrès technique sur la vie sociale (l'industrie et ses panaches de fumée, le moteur à explosion et ses gaz d'échappement) alors que les émissions polluantes à la source ont été considérablement réduites (Deletraz, 2002).

Aujourd'hui, les préoccupations portent moins sur l'industrie que sur le secteur des transports. Malgré les avancées technologiques significatives comme la réduction de la consommation en carburant, le désoufrage et la suppression du plomb ou la mise en place de systèmes de dépollution des véhicules à moteur de plus en plus performants, le secteur des transports routiers reste pour beaucoup le « mouton noir ».

En l'état actuel des connaissances, la question de l'impact réel des transports routiers dans les vallées de transit reste posée et des recherches sont encore nécessaires afin de renforcer les connaissances en matière d'exposition réelle de la population et des milieux naturels à la pollution atmosphérique. Il est donc nécessaire d'améliorer nos connaissances en terme de répartition spatio-temporelle de la pollution atmosphérique.

La mise en place d'une cartographie détaillée de la pollution gazeuse (oxydes d'azote et ozone) et particulaire, complémentaire des modèles prévisionnels, ouvrira certainement des perspectives nouvelles aux acteurs en charge de la qualité de l'air. Ainsi, elle pourrait être utilisée comme aide à l'implantation des futures stations de surveillance. Cependant, l'étude de la variabilité spatio-temporelle des polluants n'est pas aisée dans la mesure où la pollution enregistrée est le résultat d'interactions complexes entre, d'un côté, les émissions dans l'atmosphère des polluants primaires et, de l'autre, les conditions environnementales du lieu considéré, responsables de leur diffusion, de leur dépôt et des réactions secondaires.

1.3 La problématique du trafic routier sur les grands axes transalpins français

1.3.1 La problématique générale

L'évolution des émissions polluantes est liée à celle du trafic routier. Au cours des 20 dernières années, le trafic routier, et plus particulièrement la part fret de celui-ci, a augmenté considérablement, sur les principaux axes de circulation reliant les différents pays de l'Union Européenne. Conséquence des changements des lieux de production (délocalisation) et des systèmes d'approvisionnement, de l'accroissement des distances entre les points de

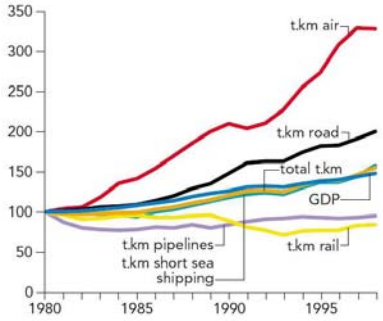
[5] Programme PO.V.A. (Pollution dans les Vallées Alpines) réalisé dans le cadre du programme PRIMEQUAL/PREDIT et des Aides Thématiques Prioritaires de la Région Rhône-Alpes en vallée de Chamonix et de Maurienne.

[6] Programme VOTALP I et II (Vertical Ozone Transports in the ALPs ; funded by the European Commission under Framework Programme IV, Environment and Climate, and by the Govermment of Switzerland, 1996 et 1998) dans la vallée de la Mesolcina (Suisse) et CHAPOP (Characterization of High Alpine Pollution Plumes, supported by the European Commission within the frame of the CAATER projetc, 2001) dans la vallée du Levantin (Suisse).

[7] Projet « Air Espace Mont-Blanc », cofinancée dans le cadre du Programme INTERREG II.

[8] Programme Ecosystème, Transport, Pollutions (financement ADEME/PRIMEQUAL/PREDIT) réalisé dans quatre vallées de montagne : dans les Pyrénées (Biriatou – Saint-Jean-de-Luz ; la vallée d'Aspe avant l'ouverture du tunnel du Somport), et dans les Alpes (la vallée de Maurienne et la vallée de Chamonix), et coordonné par Etchelecou A. (Université de Pau), avec l'appui de Elichegaray C. (ADEME) et Deletraz G. (Université de Pau).

production/transformation/vente et des faibles facteurs de charge (les courses à vides représentent toujours entre 25 et 40 % des kilomètres totaux parcourus par un véhicule), le tonnage par kilomètre du fret transporté entre 1980 et 1998 a augmenté de près de 55 %. La plus forte croissance annuelle enregistrée concerne les transports routiers (poids lourds) avec une croissance de 3.9 % en moyenne (Figure 1.4) (EEA, 2001a, 2001b).



Indice 1980 = 100. Source: Eurostat, 2001

Figure 1.4 : Evolution du tonnage par kilomètre transporté (1980 / 1998) selon les modes de transports (EEA, 2001a, 2001b) (GDP : Gross Domestic Product = Produit intérieur brut)

Le franchissement des Alpes ne peut se faire que par un nombre restreint de voies de circulation pouvant accepter de fortes intensités de trafic routier (Figure 1.5).



Figure 1.5 : Passages transalpins routiers et ferroviaires (en 2005)

Ainsi, pour le trafic routier nord-sud et Est-ouest, entre l'Autriche et l'Italie, le col du Brenner (A12/A13) constitue le principal point de passage des flux nord-sud Allemagne-Autriche-Italie. Les flux nord-sud Allemagne-Suisse-Italie transitent par les cols du Grand Saint Bernard (Route fédérale 21/27), du Simplon (A9, Route fédérale 62), du Gothard (A2) ou du San Bernardino (A13, Route fédérale 43) (Figure 1.5).

Les principales voies françaises de communication, assurant la quasi-totalité du transport de fret, sont : le Tunnel du Fréjus (A43/N566/N6), le Tunnel du Mont-Blanc (A40/N205) ainsi que le col du Montgenèvre (N94) pour la partie nord et Vintimille (Autoroute A8/A10) pour la partie méditerranéenne (Figure 1.5). Sur la base de 2 682 755 poids lourds ayant traversé les alpes françaises en 1999, 51,1 % (1 370 784 poids lourds) ont emprunté le Tunnel du Fréjus, seulement 6,3 % le Tunnel du Mont-Blanc (169 722 poids lourds ; trafic routier de janvier à mars 1999), 5 % le col du Montgenèvre (132 766 poids lourds) et 37,6 % l'itinéraire côtier de Vintimille (1 009 483 poids lourds).

Un des problèmes spécifiques du transport routier transalpin réside dans la position frontalière des axes de circulation reliant les grands centres économiques européens. L'importante croissance du transport de fret à travers les Alpes résulte des échanges entre les centres économiques traditionnels du Nord de l'Europe (Allemagne, Belgique, Royaume-Uni, Pays-Bas, …) et les régions économiques croissantes du Sud (Espagne, Italie, Portugal), confortant le rôle stratégique de ces régions frontalières. Les 2 tunnels franco-italiens, pour leur part, acheminent la quasi-totalité du fret provenant du Royaume-Uni et du Benelux, ainsi que les échanges entre l'Italie et les régions françaises autres que celles du Sud.

On constate une « spécialisation » des itinéraires par rapport aux origines/destinations des marchandises transportées. La répartition des flux de poids lourds à travers les Alpes est marquée par deux origines/destinations principales : Italie–France (58,5% soit 1 594 750 Poids Lourds pour l'année 1999) et Italie–Espagne (16%) (Figure 1.6).

On peut supposer que l'accroissement du trafic a des répercussions sur la qualité de l'air dans l'environnement proche des grands axes et que la configuration « vallée de montagne » potentialise ces impacts en raison de conditions orogéniques et climatiques spécifiques.

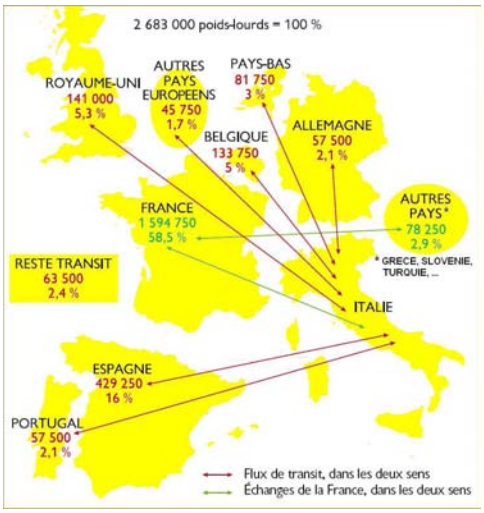


Figure 1.6 : Origines/destinations des Poids Lourds aux différents points de passages alpins français en 1999 (EEA, 2001a)

1.3.2 Le trafic routier et autoroutier en vallée de Maurienne

La construction des infrastructures routières (Tunnel Routier du Fréjus) et autoroutières (Autoroute A43) a réaffirmé la vocation de la vallée comme l'une des deux principales voies transalpines empruntée pour les itinéraires Nord-Sud entre la France et l'Italie. L'évolution du trafic routier/autoroutier dans la vallée de la Maurienne depuis les 20 dernières années peut être retracée en terme de trafic moyen journalier à partir des données de comptage routier fournies par la Société Française du Tunnel Routier du Fréjus, la société des Autoroutes et Tunnels du Mont-Blanc et la Société des autoroutes Estérel, Côte d'Azur, Provence et Alpes (Tableau 1.1).

Comptages / Années	1985	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Fréjus VL	970	1246	1470	1433	1525	1650	2898	3185	3076	2749	2319	2301	2100
Fréjus PL	**714**	**1480**	**2072**	**2070**	**2099**	**2149**	**4236**	**4244**	**4242**	**3650**	**3416**	3147	2770
Mont Blanc VL	2402	3062	3116	3064	3109	3345				2424	3087	3119	3130
Mont Blanc PL	**1327**	**2130**	**2196**	**2070**	**2012**	**2128**				**629**	**786**	**1003**	**1230**
Total Tunnel VL	3372	4308	4586	4497	4634	4995	2898	3185	3076	5174	5406	5420	5230
Total Tunnel PL	**2041**	**3610**	**4268**	**4140**	**4111**	**4277**	**4236**	**4244**	**4242**	**4279**	**4202**	4150	4000
							(*)			(**)			(***)
Vintimille VL	7221	10288	12360	12349	13132	14325	15231	15568	15549	16993	17781	18261	17831
Vintimille PL	**1135**	**1865**	**2863**	**2903**	**3095**	**3459**	**3716**	**4002**	**4125**	**4385**	**4655**	4877	4983

Abréviation : PL : Poids Lourds ; VL : Véhicules Légers. Sources : ATMB, SFTRF, ESCOTA

(*) Fermeture du Tunnel du Mont-Blanc le 24 mars 1999. Les données trafic correspondent à des moyennes journalières corrigées entre avril et décembre 1999.

(**) pour l'année 2002, en raison de la réouverture progressive du Tunnel du Mont-Blanc au trafic, les chiffres correspondent à la répartition des trafics moyens journaliers entre les deux tunnels entre le 1er juillet et le 31 décembre 2002.

(***) pour l'année 2005, en raison de la fermeture au trafic du tunnel du Fréjus pendant deux mois, les chiffres correspondent à la répartition des trafics moyens journaliers entre les deux tunnels pendant les périodes janvier-mai et septembre-décembre.

Tableau 1.1 : Trafic autoroutier entre la France et l'Italie : tunnels alpins (Nombre moyen de véhicules par jour)

L'analyse de l'évolution du trafic souligne que la vallée draine un trafic croissant entre 1985 et 1995. En effet, le nombre cumulés de Poids Lourds (ou Véhicules Utilitaires) ayant transité par les Tunnels Routiers du Fréjus et du Mont-Blanc a doublé avec une fréquentation de l'ordre de 1 600 000 Poids Lourds en 1994. De moins de 1500 véhicules par jour en 1981 (1113 véhicules), dont 21% de poids lourds, l'achalandage au Tunnel Routier du Fréjus a atteint à la veille de la catastrophe du Tunnel Routier du Mont-Blanc près de 3800 $v.j^{-1}$ (3799 véhicules) dont près de 57% de Poids Lourds. Le trafic Poids Lourds a atteint, en 1998, 784 250 $véhicules.an^{-1}$ transitant par le Tunnel Routier du Fréjus. Cependant, le trafic total de Poids Lourds franchissant les Alpes franco-italiennes (trafics cumulés Poids Lourds dans les deux tunnels), est demeuré stationnaire entre 1994 et 2002, et est en diminution depuis lors. L'ouverture progressive de l'Autoroute A43 entre 1997 et 2000 a permis le report progressif du trafic absorbé par la Route Nationale 6. Le trafic sur la RN6 s'est alors stabilisé en 2001 et 2002 avec une moyenne de 76 véhicules (+ de 9 m). Cette moyenne correspond au trafic routier Poids Lourds local lié aux activités de la vallée et non au trafic transfrontalier international.

1.4 Les caractéristiques de la vallée de la Maurienne

1.4.1 L'analyse des conditions climatiques de la vallée de la Maurienne

Afin de caractériser le climat particulier de la Maurienne, une sélection de stations représentatives de chacune des zones de la région étudiée a été réalisée et des diagrammes ombrothermiques ont été construits pour chacune d'elles (Annexe 1.1). De plus, et ce à titre comparatif, une station des Alpes externes a été ajoutée (Chambéry-Voglans). La très grande variation altitudinale qui caractérise la Maurienne impose l'utilisation des données de postes météorologiques situés dans l'étage subalpin en fond de vallée mais également ceux de l'étage montagnard (Figure 1.7). La vallée se caractérise par de grandes variations climatiques liées à l'altitude croissante depuis Aiton (300 m) jusqu'à Bonneval-sur-Arc (1800 m), passant de l'étage

collinéen dans la combe de Savoie, à l'étage montagnard puis à l'étage subalpin, et l'existence de nombreuses variantes dans les subdivisions de ces étagements liés à l'exposition.

1.4.1.1 Les vents dominants

Les roses des vents des différentes stations montrent un régime des vents très variable, lié au relief et aux changements de direction de la vallée (Figure 1.7).

Aux flux généraux affectant les massifs Alpins du département de la Savoie, s'ajoutent en Haute-Maurienne deux caractéristiques climatiques régionales : des vents d'Ouest liés aux influences méditerranéenne et océanique, porteurs de pluies (*la Vanoise)*, et des vents violents du Sud-Est venant de l'Italie par les échancrures frontalières du col du Mont-Cenis (*la Lombarde*) et responsables parfois de chutes de neige importantes ou de fortes pluies en saison chaude, comme ce fut le cas le 14 juin 1957 et le 24 septembre 1993, provoquant de terribles crues de l'Arc. Les vents d'ouest prédominent au printemps et à l'automne et s'accompagnent de temps plus doux et pluvieux. Ces grands flux régissent le déplacement des masses d'air à l'échelle régionale et conditionnent le lessivage de l'atmosphère.

La caractéristique climatique de la Savoie et en particulier de la vallée de la Maurienne et de sa voisine la Tarentaise est sans doute le vent de Foehn (Figure 1.8). Ce vent sec, chaud, rapide et turbulent, à l'effet desséchant, vient du sud et peut atteindre des vitesses très élevées. Egalement appelé *Lombarde ou Galise*, il s'écoule des cols frontaliers en automne ou au printemps dans les vallées, y provoquant d'importantes hausses de température.

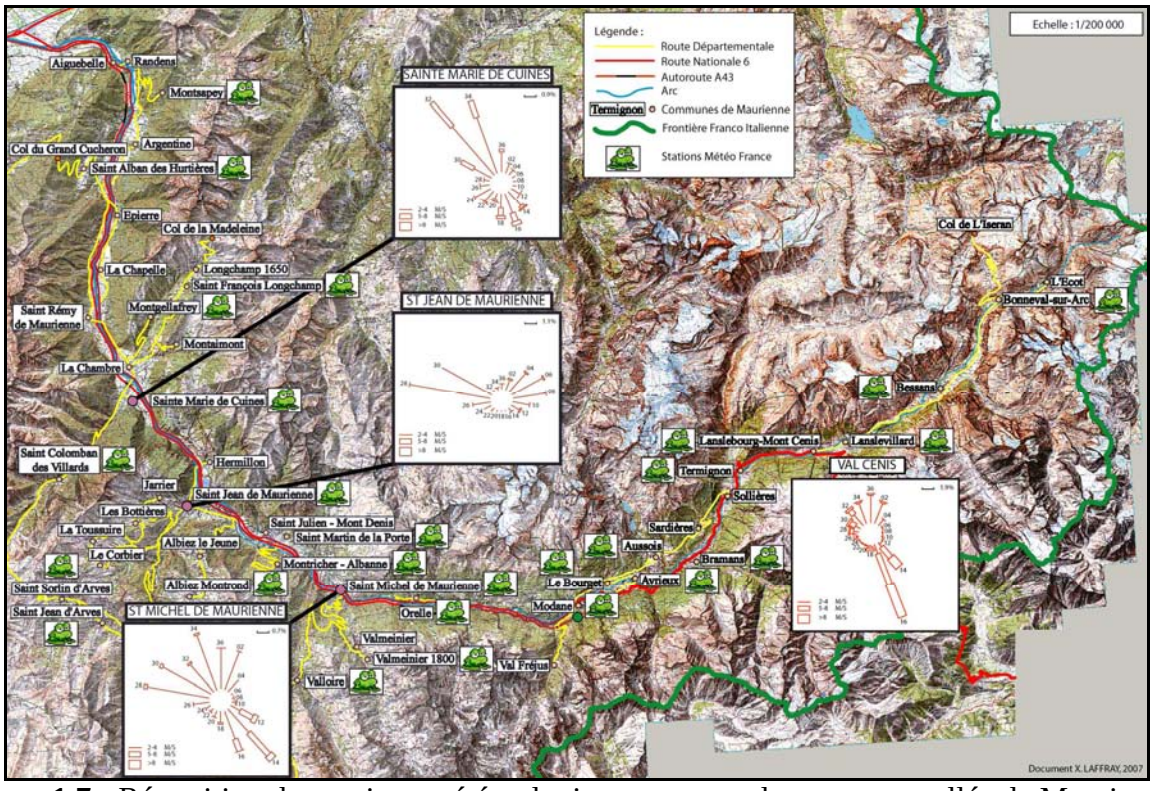


Figure 1.7 : Répartition des stations météorologiques et roses des vents en vallée de Maurienne

Le Foehn est le résultat du contraste entre une dépression océanique et de hautes pressions barométriques centrées sur l'Italie, provoquant un refroidissement par détente et d'une compression de cette même masse d'air. La dépression océanique attire l'air froid stagnant dans les vallées de Maurienne et de Tarentaise, alors que sur le versant italien des Alpes, un flux d'air frais s'élève et condense son humidité sur les reliefs. La détente s'effectue sur ce versant, face au

vent. La masse d'air humide va être soulevée sous l'effet du relief et se refroidir (0,5 à 1° par 100 m). Si le relief et l'humidité sont suffisamment importants, cette masse d'air va se condenser et donner des précipitations sur le versant italien.

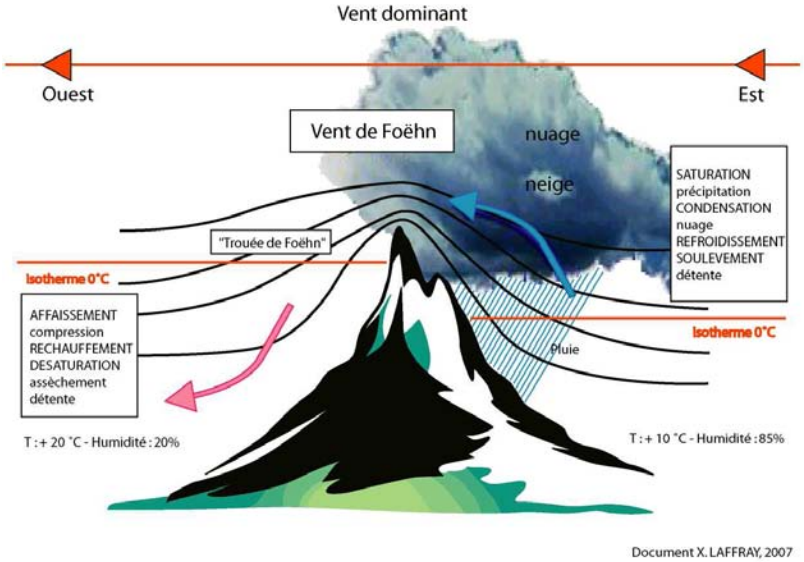


Figure 1.8 : Les vents en Maurienne : Le Foëhn

Au sommet, la masse d'air redescend le long du relief du versant opposé, sur la Maurienne et la Tarentaise. Ces nuages appauvris en humidité, arrivés sur le versant français sous le vent (versant Ouest du Mont-Cenis), forment des rouleaux, le mur de foehn et donnent lieu sur le côté sous le vent à des nuages typiques en forme de lentille (altocumulus lenticularis) ou plus simplement lenticulaires. Cette descente brutale induit un tassement des masses d'air qui subissent un réchauffement par compression (1° par 100m). Ce réchauffement provoque un assèchement de la masse d'air et se traduit par une absence totale de précipitation sur la face sous le vent. Ce vent de vallée transporte les masses d'air et peut entraîner la pollution atmosphérique vers le bas de la vallée, contribuant à une dispersion de l'ozone (Campana et al., 2005).

A ces deux vents se rajoutent le *vent du nord***,** et le *retour d'Est*. Le premier, froid et sec, amène souvent la neige synonyme de beau temps. Il survient surtout en été et en hiver. Le second, le retour d'Est, phénomène rare qui ne se produit guère plus d'une à deux fois l'an, est issu d'une perturbation océanique, ayant plongé en Méditerranée avant de revenir par l'Italie, amenant avec elle de fortes chutes de neige sur la Haute-Maurienne et la Haute-Tarentaise (1,72 m de neige fraîche en deux jours du 5 au 6 avril 1969 sur la commune de Bessans).

1.4.1.2 Les brises de pentes et de vallée

En vallée de Maurienne, comme dans les autres vallées de montagne, s'ajoutent aux vents périodiques, **les brises de vallée et les brises de pente.** Ce phénomène thermique particulier, de faible vitesse (de l'ordre de 4 m/s soit environ 15 $km.h^{-1}$) suit un mouvement pendulaire journalier et est responsable du transport de la pollution sur de longues distances et de sa dilution. Dans la vallée, certains arbres présentent des morphologies spécifiques (anémomorphose). La pollution diurne est ainsi transportée vers le haut de la vallée alors que la nuit les masses d'air descendent vers l'entrée de la vallée.

Brise diurne montante :

Générée sous des conditions anticycloniques, la brise de vallée montante se produit au cours de la journée sur les pentes lorsque la température de l'air augmente au contact du sol

réchauffé par le soleil. Sa densité diminue et, plus léger que l'air ambiant au même niveau, il créé un mouvement d'ascendances remontant la vallée. Les ascendances provoquent un appel d'air. Par convection, l'air de la vallée comble le déficit. Ainsi, depuis les plaines bordant les montagnes, s'organise un flux ascendant à travers la vallée, en direction des sommets : c'est la brise d'aval ou brise montante (Figure 1.9).

Elle s'établit en milieu de matinée et s'arrête au coucher du soleil. En moyenne, la brise d'aval atteint 15 à 20 $km.h^{-1}$ en été au cours des belles journées et se fait surtout sentir dans les basses couches de l'atmosphère. C'est également un phénomène progressif dépendant de la rugosité du sol et de l'ensoleillement et susceptible de se renforcer jusqu'à ce que le soleil atteigne son zénith. Enfin, étant majoritairement gouvernée par les processus thermiques, la brise diurne est moins perceptible l'hiver.

Brise nocturne descendante :

La brise de montagne, suit le mouvement inverse, et se produit, quant à elle, la nuit lorsque la densité de l'air au contact du sol augmente par suite de son refroidissement rapide en altitude en raison du rayonnement de la chaleur du sol accumulée au cours de la journée vers l'espace. Devenant plus lourd, par effet gravitationnel il s'écoule le long des pentes vers la vallée. Ce courant froid appelé brise d'amont ou brise descendante s'établit le soir quand le soleil cesse d'échauffer les pentes. Il est également progressif et dépend de la rugosité du sol et de la température des basses couches en vallée.

Ces brises, ascendante ou descendante, ont une influence prédominante dans la vallée de la Maurienne, particulièrement protégée par les reliefs. La brise ascendante constitue le vent le plus fréquent, parcourant la vallée du Nord-Est au Sud-Est suivant l'axe de celle-ci. Ces vents sont très importants car ils contribuent à la dilution et la dispersion de la pollution dans une bonne partie de la vallée. La présence de verrous comme à Saint-Michel-de-Maurienne perturbe l'écoulement de ces masses d'air.

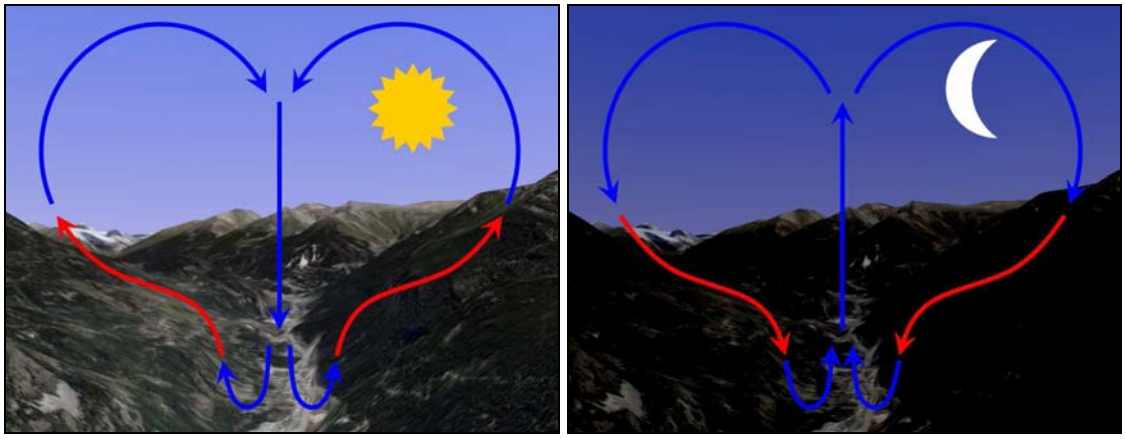


Figure 1.9 : Brises de versant : brise diurne montante et brise nocturne descendante

Un second phénomène, la brise de versant (Figure 1.9), provoque la montée et la descente de l'air le long des versants. Dans une vallée de montagne telle que la Maurienne, l'exposition des versants s'avère être un facteur climatique prépondérant dans l'établissement des brises de pente du point de vue thermique. Ce phénomène prévaut sur le versant ensoleillé.

1.4.1.3 Les phénomènes d'inversion thermique

La nuit, l'air à proximité du sol se refroidit par rayonnement nocturne vers l'espace. Le matin, les couches d'air près du sol sont plus froides que les couches situées au-dessus en

altitude qui s'échauffent avec le rayonnement solaire, créant ainsi une inversion thermique. Si les mécanismes conduisant à la formation d'inversion thermique ne sont pas propres aux conditions climatiques de montagne, ils sont cependant susceptibles d'être accentués par la configuration étroite des vallées et par les brises nocturnes descendantes pourvoyeuses d'air froid typiques de celles-ci. Ces phénomènes freinant la dispersion verticale des polluants bloquent ces derniers sous la couche d'inversion qui joue le rôle de couvercle thermique et qui favorise l'accumulation dans les talwegs (zones habitées). Ces inversions thermiques sont fréquemment rencontrées transitoirement le matin avant l'établissement de la brise de vallée et bloquent la pollution localement (verrous) ce qui peut engendrer des dégâts aux végétaux naturels et à la population.

1.4.1.4 Les précipitations (Figure 1.10)

La pluie participe largement au processus de lessivage de l'atmosphère et à l'élimination des polluants. Par ailleurs, les journées nuageuses ou de pluie, le rayonnement est plus faible et de ce fait la chimie atmosphérique conduisant à la formation de l'ozone est réduite.

La vallée de la Maurienne, située dans la partie interne des Alpes du Nord, présente de grandes variations du point de vue des précipitations. Son relief très cloisonné avec ses ombilics et ses verrous, et les nombreux sommets dépassant les 3000m d'altitude qui la ceinturent, influent sur son climat. En effet, les études réalisées par Météo France sur le régime des précipitations en vallée de Maurienne s'accordent pour distinguer trois grandes zones issues de l'interaction entre les facteurs altitudinaux et longitudinaux. Ainsi, on enregistre une diminution d'Ouest en Est des précipitations annuelles avec l'altitude, puis une légère augmentation en fond de vallée à partir de Termignon.

Selon les statistiques réalisées par Météo France sur une période de 30 ans, entre 1971 et 2000, la vallée de la Maurienne présente de grandes variations des précipitations annuelles recueillies, pouvant varier du simple au triple :

1- **la Basse Maurienne** est la zone la plus soumise aux influences océaniques du régime subatlantique avec des moyennes de précipitations annuelles élevées dépassant toujours les 1000 mm par an. La zone des massifs centraux est bien arrosée avec en moyenne sur la station de Saint-Alban-des-Hurtières, dans le hameau Les_Champs, à 620m d'altitude, des précipitations qui atteignent en moyenne 1353mm par an.

2- Il se dégage des relevés pluviométriques que la **Moyenne Maurienne** est soumise à une forte diminution du cumul annuel de précipitation. L'année 2001 a été généralement excédentaire d'environ 15% à de rares exceptions. Ainsi on peut observer que, à l'abri des massifs centraux, la ville de Saint-Martin-de-la-Porte (790m alt.) n'a reçu que 858mm d'eau en 115 jours, et Avrieux (1102m alt.), à l'Est de Modane, n'a connu que 110 jours de précipitations pour 608mm. L'ensemble de ces données souligne la présence d'un « îlot de sécheresse » marqué entre Saint-Jean-de-Maurienne et Termignon, centré sur Modane, nonobstant l'augmentation régulière d'altitude avoisinant les 30‰. Egalement nommé pôle d'aridité, ce trait météorologique a été cité par de nombreux auteurs (Richard and Pautou, 1982; Fournier, 1985; Bozon, 1986; Fournier and Peltier, 1987). Après observation des diagrammes ombrothermiques de la Maurienne (Annexe 1.1), réalisés sur des moyennes de précipitations mensuelles établies sur les 20 dernières années, il semble plus approprié de parler de zone de « moindre humidité » que de « pôle de sécheresse ». En effet, à défaut de présenter une saisonnalité marquée, les précipitations sont également réparties sur l'année. Ce déficit hydrique particulièrement prononcé dans les environs de Modane (300 jours de soleil par an) est le résultat de la succession d'obstacles naturels que sont les massifs des Bauges, de la Chartreuse, de Belledonne (les massifs centraux externes) et du Beaufortain, abondamment arrosés par les perturbations venant de l'atlantique arrivant par le Nord-

Ouest. Vidées de leur humidité, ces masses nuageuses n'offrent que peu de précipitations à la vallée et aux différents massifs de l'intérieur.

3- **La Haute Maurienne** se caractérise par un léger relèvement du régime des précipitations lié aux influences des vents du Sud. Les stations de Termignon (1280m) dans l'étage montagnard et Bonneval-sur-Arc (1790m) dans l'étage subalpin, sont représentatifs de ces particularités régionales. Les précipitations subissent l'effet de la Lombarde apportant des pluies qui restent assez faibles, rapportées à l'élévation en altitude (Fournier, 1985; Fournier and Peltier, 1987). Le maximum des précipitations est en automne, l'été étant souvent moins pluvieux, ce qui caractérise ainsi un régime hybride appelé régime alpin. Contrairement aux précipitations qui diminuent d'ouest en est, les précipitations neigeuses augmentent en allant vers l'est sous l'influence de l'élévation altitudinale et de l'enfoncement dans la masse montagneuse qui refroidit l'atmosphère. Elles peuvent participer à plaquer la pollution particulaire au sol, réduisant ainsi son transport aérien latéral ou dans l'axe de la vallée.

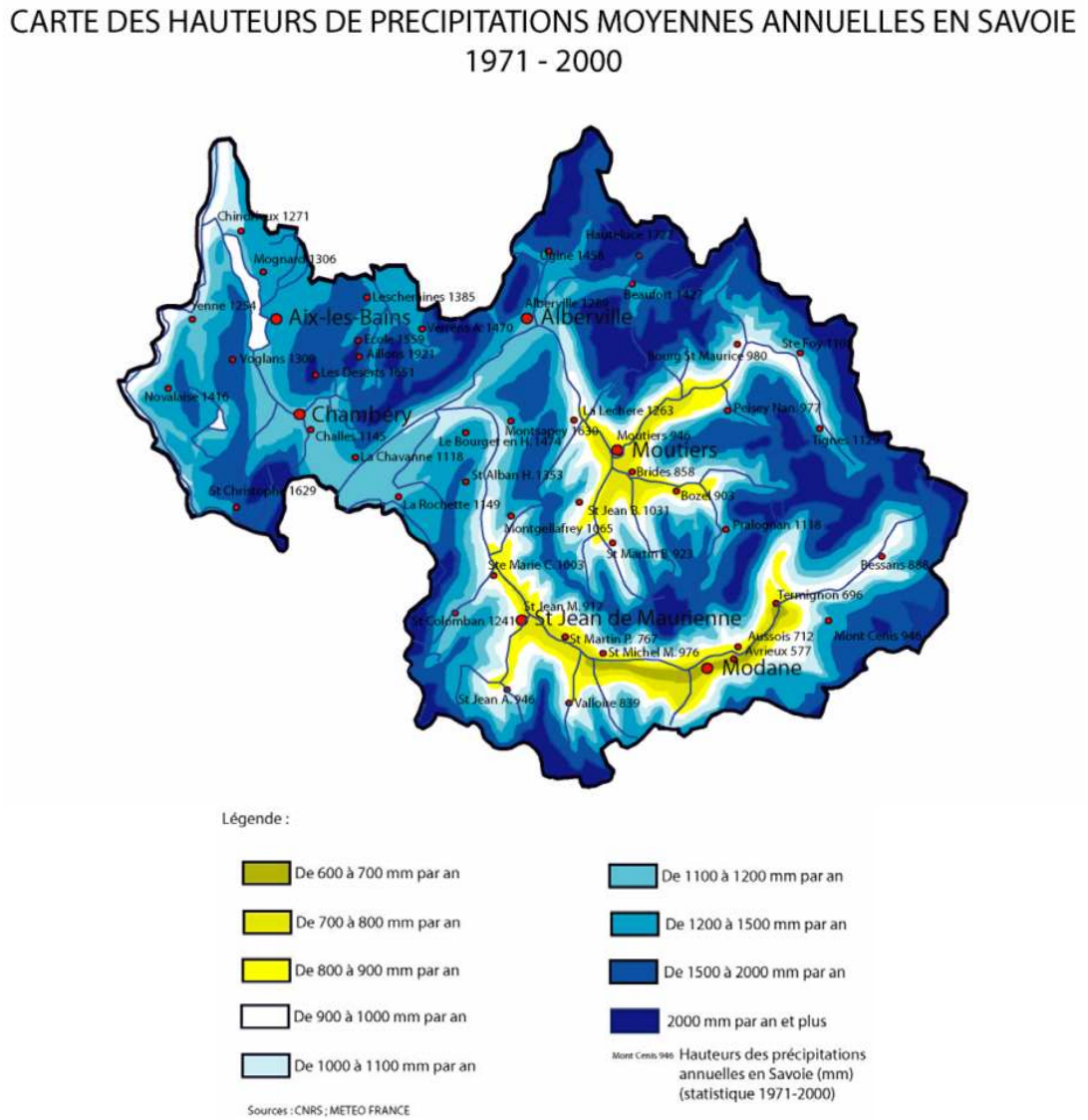


Figure 1.10 : Carte des hauteurs de précipitations moyennes annuelles en Savoie (1971-2000)

1.4.1.5 Les températures

Sur l'ensemble de l'Arc Alpin, la hausse des températures s'observe selon un gradient Nord-Sud et Ouest-Est en fonctions de la latitude, de la configuration et de l'exposition des versants des montagnes. En région de montagne, l'exposition devient l'un des facteurs climatiques prépondérants notamment du point de vue thermique. Ainsi, le déplacement du soleil se faisant d'Est en Ouest, il se crée une opposition entre les versants. L'Ubac, également nommé envers ou revers correspond au versant plus froid car peu ensoleillé du fait de l'exposition au Nord. Il est également plus boisé. A l'inverse, l'Adret, ou endroit ou adroit, correspondant au versant exposé au Sud, reçoit de manière privilégiée les rayons solaires qui sont presque orthogonaux en été. Plus chaud, l'Adret est généralement déboisé et cultivé. Ces contrastes Adret/Ubac sont accentués par l'orientation de la vallée principalement Ouest-Est conservant ainsi un versant exposé au Nord et un au sud. Les différences de température sont donc considérables avec un effet très marqué lors de la fonte des neiges. Cependant, cette différence Adret/Ubac est fortement réduite sur certains tronçons de la vallée comme en Basse Maurienne du fait de l'orientations Sud-Nord, et en Moyenne Maurienne entre Saint-Michel-de-Maurienne et Modane à cause de l'encaissement et de l'effet écran créé par la proximité d'une grande barre montagneuse, la chaîne du Mont Thabor.

En conséquence, la répartition annuelle des températures en Maurienne est très variable selon les stations et directement liée à la configuration du relief et aux phénomènes thermiques locaux. Ces gradients thermiques peuvent conditionner la formation de la pollution oxydante. Cependant on peut attribuer de manière générale à la vallée un climat de type continental.

La présence de nombreux glaciers en Ubac, en Haute-Maurienne, joue également un rôle prépondérant dans la diminution des températures en dispensant en continu, par le biais de la brise descendante, un flux d'air froid qui s'engouffre au cœur de la vallée. L'influence des glaciers en Haute-Maurienne trouve ses limites aux environs de Termignon. En effet, d'après les diagrammes ombrothermiques (Annexe 1.1), l'écart des moyennes mensuelles des températures entre Modane et Termignon varie entre 1 et 2°C, pour une différence d'altitude faible (52m). L'albédo élevé des glaciers en toutes saisons et de la couverture nivale en hiver renforce ce refroidissement.

L'encaissement important accentue les amplitudes thermiques inter-saisonnières en piégeant les masses d'air chaud ou froid au fond de la vallée. Ainsi, les températures minimales hivernales sont relativement basses. La moyenne mensuelle des températures minimales du mois de janvier 2001 avoisine les -8,9°C à Bessans (1715m) et –9°C à Lanslebourg-Mont Cenis (2000m). En été, les moyennes mensuelles des températures maximales sont relativement élevées mais néanmoins influencées par la présence des glaciers qui apportent en permanence leur fraîcheur. Ainsi, pour stations de Bessans et Lanslebourg-Mont-Cenis, la moyenne des maxima de juillet 2001 atteint respectivement 21,3°C et 15.1°C. Ces différences thermiques vont influencer en partie la répartition de la végétation de même que l'exposition du versant. Comme nous le montrerons au cours de ce travail, ces conditions thermiques particulières limiteront l'utilisation des végétaux bioindicateurs tels que le tabac. Sont présentées dans les tableaux suivants (Tableaux 1.2 et 1.3) les moyennes mensuelles des températures. Les stations ont en ordre alphabétique et non selon leur localisation dans la vallée.

Pour conclure, la Maurienne est une vallée au climat complexe, qui se caractérise d'Aiton à Modane, îlot de sécheresse connu, par une diminution des précipitations, une augmentation de la continentalité et un régime spécifique des vents. Tous ces facteurs vont influer sur la génération et la dispersion des polluants.

L'analyse des données climatiques a conduit à définir pour la vallée de la Maurienne 3 zones climatiques (Basse_Maurienne, Moyenne_Maurienne et Haute_Maurienne). Le caractère de plus en plus continental du climat de la vallée, la réduction des précipitations conditionne d'une

part la durée de la période végétative et la physiologie de la plante, en particulier les échanges gazeux stomatiques. De fait la végétation va dépendre dans sa répartition globale et l'impact de la pollution devra être analysé en les prenant en compte. Aussi, en raison de la forte extension de la zone d'étude de la pollution particulaire et oxydante, les paramètres climatiques ont été retenus en tant que variable explicative des modifications de réponses des végétaux aux niveaux de pollution mesurés.

	Alt.	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Jun	Jui	Aoû	Sep	Oct	Nov	Dec
CHAMBERY-VOGLANS	235	0.7	1.6	6.4	5.1	11.7	12	15.3	15	9.5	9.4	2.1	-1.5
SAINT-ALBAN-DES-HURTIERES	620	-0.4	-0.5	4.1	2.8	9.3	9.8	13	13.6	7.6	9.2	-0.2	-3.8
SAINT-JEAN-DE-MAURIENNE	550	-0.5	-0.6	4.6	3.6	10	11	14	14.6	8	8.9	1	-3.8
SAINT-MICHEL-DE-MAURIENNE	1360	-2.1	-2.1	1.5	0.2	7.8	8.1	11.4	12.6	5.1	7.6	-1.5	-6
MODANE	1228	-2.7	-2.8	1.2	0.7	7.2	7.3	11.1	12.2	5.4	7	-1.5	-6.1
AUSSOIS	1516	-3.8	-3.6	0	-1	6.3	6.8	10.1	11.3	4.2	6.6	-2.4	-6.3
TERMIGNON	1280	3.5	4.5	10	9.5	18.1	20	22.4	23.7	15	18.2	6.9	1.2
LANSLEBOURG-MONT-CENIS	2000	-9	-6.7	-3.3	-4	4.2	4.2	7.4	9.2	0.7	3.7	-4.7	-8.9
BESSANS	1715	-8.9	-9.2	-2.2	-2.4	3.8	5.3	7.6	8	2.1	1	-6.3	-11.1

Tableau 1.2 : Répartition altitudinale des moyennes mensuelles des **températures minimales** dans la vallée de la Maurienne et sur la station de Chambéry-Voglans, dans les Préalpes (Météo France, données 2001).

Ne sont pas présentées les données des stations (Albiez-Montrond, St Colomban les Villards, Valloire) au-dessus des villes principales ou du pôle de sécheresse (Avrieux).

	Alt.	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Jun	Jui	Aoû	Sep	Oct	Nov	Dec
CHAMBERY-VOGLANS	235	7	10.4	14.3	14.1	22.5	23.9	26.9	26.9	18.7	20.5	7.8	4.2
SAINT-ALBAN-DES-HURTIERES	620	6	8.4	12.5	12.3	20.2	21.6	25.1	25.4	16.8	19.7	6	3
SAINT-JEAN-DE-MAURIENNE	550	7.1	9.6	14.2	13.8	22.8	23.5	26.7	27.1	18.4	20.8	8.4	3.6
SAINT-MICHEL-DE-MAURIENNE	1360	4.3	5.8	9.1	8.2	16.6	17.7	20.6	21.5	13.3	17.2	5.1	0.9
MODANE	1228	2.7	5	10.2	9.9	18	19.5	22.2	23	13.6	16	4.2	-0.7
AUSSOIS	1516	3.2	5	8.3	8.2	16.4	17.6	20.5	21.7	12.8	17.2	5.6	2
TERMIGNON	1280	3.5	4.5	10	9.5	18.1	20	22.4	23.7	15	18.2	6.9	1.2
LANSLEBOURG-MONT-CENIS	2000	-4	-1.4	2	2	9.7	12.8	15.1	16.3	8.3	9.1	0.4	-1.8
BESSANS	1715	-0.9	1.4	6	7	15.5	18.6	21.3	22.1	12.5	14	1.5	-3.9

Tableau 1.3 : Répartition altitudinale des moyennes mensuelles des **températures maximales** dans la vallée de la Maurienne et sur la station de Chambéry-Voglans, dans les Préalpes (Météo France, données 2001)

1.4.2 Les groupements végétaux de la Maurienne

1.4.2.1 Les expositions et les peuplements forestiers

En région de montagne, l'exposition des versants s'avère être un facteur climatique prépondérant en terme de répartition des espèces forestières, comme déjà précisé. Ainsi, les peuplements de résineux (Pinèdes et Sapinières) seront préférentiellement implantés sur les envers (Ubac) plus frais car moins ensoleillés. Les peuplements de feuillus (Chênaie et Hêtraie) seront quant à eux implantés sur l'adret plus chaud. De tels constrastes sont accentués en Moyenne-Maurienne par l'orientation de la vallée (Est-Ouest) qui conserve un versant exposé au nord alors que l'autre versant est exposé au sud. Les différences de température sont donc considérables avec un effet très marqué lors de la fonte des neiges : les endroits sont tous dégagés, alors que les envers sont encore blancs (Bozon, 1986). Cependant, ces différences entre Adret et Ubac sont susceptibles d'être réduite dans certaines zones de la vallée du fait de l'encaissement (ex : Orelle-Prémont). En effet, l'encaissement produit un effet écran qui minore ces différences. De plus, comme pour les températures et les précipitations, il existe un gradient Ouest-Est des peuplements forestiers en faveur des peuplements de l'étage subalpin.

1.4.2.2 La couverture végétale

La répartition spatiale des peuplements forestiers en vallée de Maurienne suit l'étagement altitudinal de la végétation (Figure 1.11) (Richard and Pautou, 1982; Fournier and Peltier, 1987). De même, cette distribution respecte un gradient de continentalité croissant au sien de la vallée entre la Basse et la Haute-Maurienne. L'étude de ces peuplements montre un découpage de la vallée en trois zones, à l'image de la climatologie de celle-ci. La zone de transition entre les formations collinéennes, chênaies et hêtraies, et les formations montagnardes à subalpines (pinèdes et sapinières) est localisée en Moyenne-Maurienne.

En Basse-Maurienne, les formations à dominante de feuillus sont localisées aux altitudes les plus faibles avec notamment des groupements forestiers de type chênaie et hêtraie. Les boisements de l'étage collinéen sont constitués de chênaie sessile où s'implantent d'autres espèces de feuillus telles que le châtaignier, le frêne, le tilleul, le bouleau ou l'érable.

En Moyenne Maurienne, le chêne pubescent est plus présent et des espèces telles que l'érable s'installent préférentiellement au sein de ces peuplements. L'étage montagnard de la Basse-Maurienne (orientation Nord-Sud) est principalement occupé par des hêtraies où s'implantent des espèces telles que le sapin. Sur l'autre versant, en adret, s'implantent localement au sein de ces peuplements des espèces telles que le Pin sylvestre ou l'Epicéa.

Progressivement, les essences résineuses prédominent dans l'espace montagnard et composent la totalité des forêts d'altitude (étage subalpin). Ainsi, en Moyenne-Maurienne, les hêtraies sont présentes en adret alors que les pinèdes et les sapinières s'implantent préférentiellement en ubac, en raison de l'orientation Est-Ouest de la vallée. Les peuplements mélézins se sont également bien implantés en Maurienne, de façon historique, en raison de leur moindre sensibilité à la pollution fluorée. Aujourd'hui, ces peuplements tendent à laisser la place à des pinèdes sylvestres. Le mélèze couvre de grandes surfaces sur les versants en ubac de l'étage montagnard. Dans le montagnard de la Haute-Maurienne, les peuplements de Pins sylvestres, implantés en adret, s'opposent aux forêts de Sapin et d'Epicéa en ubac. Le pin sylvestre est remplacé aux plus hautes altitudes par le pin à crochet.

En haute altitude, dans l'étage subalpin, de petites formations isolées sont constituées d'aulnes verts et peuvent localement être rencontrées dans les alpages.

Cette répartition de la végétation complique les études de terrain à l'aide de végétaux bioindicateurs passifs. De plus les variations édaphiques et stationnelles déterminent aussi la

végétation. De ce fait, une approche de l'action de la pollution sur les groupements végétaux sur la vallée entière est une entreprise beaucoup plus difficile qu'en plaine.

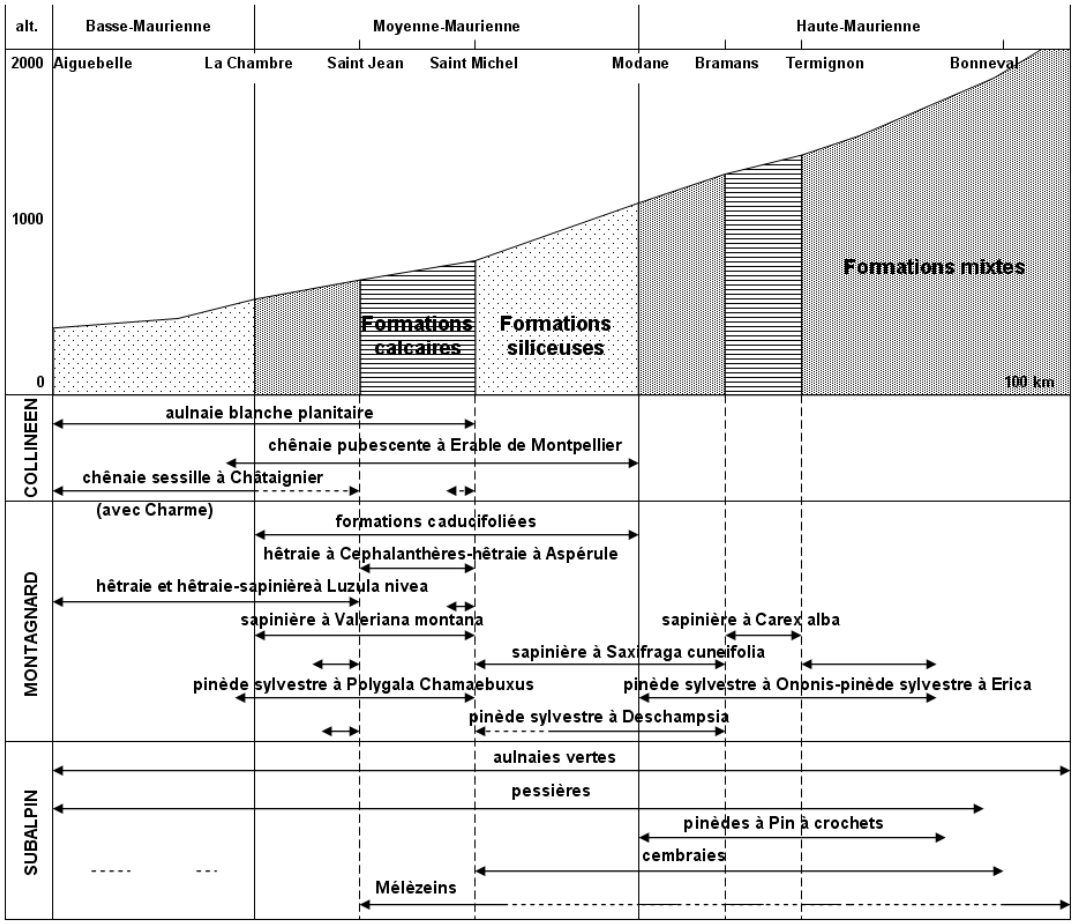


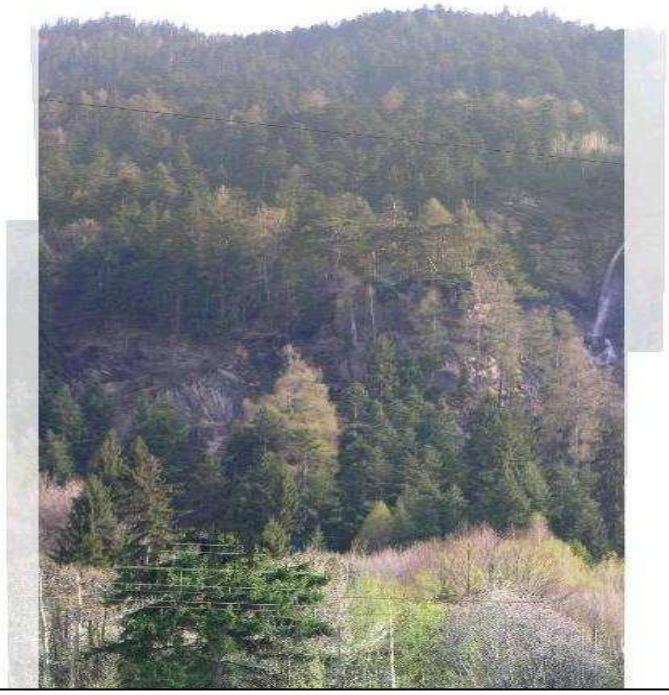
Figure 1.11 : Distribution des principaux groupements forestiers en Maurienne en fonction de l'altitude (Fournier and Peltier, 1987).

1.5 Conclusion

La vallée présente des caractéristiques spécifiques (étroitesse, longueur, reliefs élevés, vents de vallée), qui font que les modèles de dispersion de la pollution applicables en plaine sont difficilement transposables directement. Par ailleurs, cette configuration spécifique est certes une difficulté d'approche expérimentale mais simplifie d'une certaine manière l'approche dans la mesure où les polluants vont avoir plutôt une faible dispersion latérale et une forte dispersion dans l'axe de la vallée. La densité de la population, l'importance économique de la sylviculture et des activités agricoles résiduelles, ainsi que l'intérêt touristique justifient qu'une approche plus détaillée que celle des modèles POVA soit mise en place.

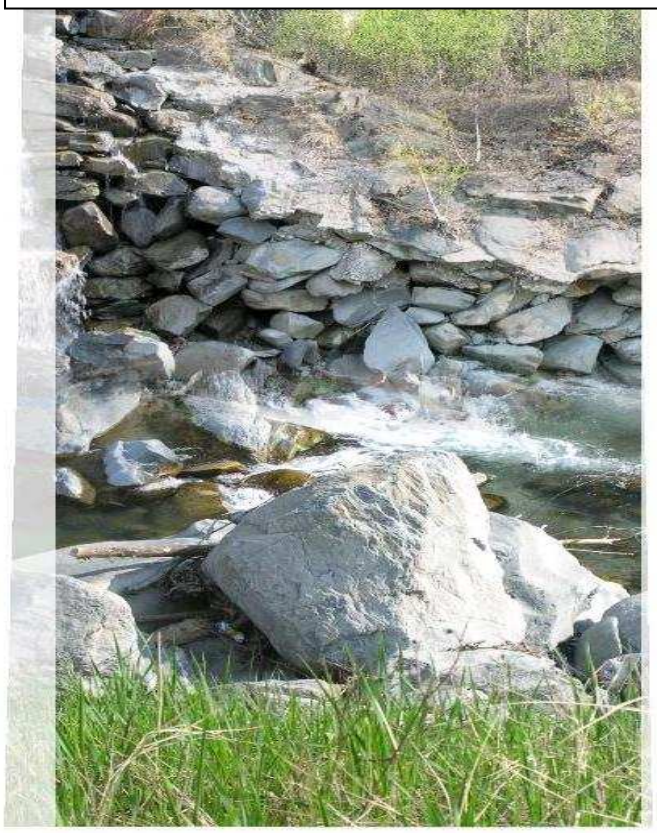
Plusieurs directions de recherche peuvent être envisagées. Peut-on identifier une pollution particulaire spécifique du trafic routier et autoroutier ? Peut-on identifier une pollution particulaire associée aux activités fixes industrielles ? Jusqu'à quelle distance la pollution particulaire peut-elle être transportée ? Quelle est l'importance des émissions de NO_x précurseurs de l'ozone par le réseau routier et autoroutier ? Existe-t-il une liaison directe pollution/densité de circulation ? Quel est l'impact des facteurs climatiques (saison, lumière, humidité atmosphérique, pluviométrie) sur la déposition et le transport de la pollution ?

Dans les chapitres suivants nous essaierons d'apporter des éléments de réponse à ces questions.



CHAPITRE II

La pollution particulaire



Chapitre 2 La pollution Particulaire

Partie 1 : introduction à la pollution particulaire

2.1 L'Origine et la caractérisation des polluants particulaires

La première partie de cette synthèse fait le bilan sur les origines et les quantités de polluants particulaires émis en milieu routier et urbain. La deuxième partie sera consacrée au transport de ces polluants. Enfin, la caractérisation fine des polluants de la fraction minérale et organique sera traitée dans la troisième partie.

2.1.1 Les différentes sources d'émissions

Les particules présentes dans l'atmosphère ont trois origines possibles :

- ***naturelle*** : elles proviennent de l'abrasion des sols (érosion), des embruns marins, des éruptions volcaniques, des feux de forêt et de processus biologiques ;
- ***anthropique, venant de sources fixes*** principalement les chauffages domestiques, la production électrique, et les procédés industriels ;
- ***anthropique, venant de sources mobiles***, essentiellement les moyens de transport (routier, ferroviaire, aérien et fluvial).

L'origine et le mode de formation influencent la taille des particules. Les grosses particules sont essentiellement d'origines naturelles et issues majoritairement de processus mécaniques, tel que l'érosion éolienne et les embruns, mais également de processus biologiques tels que la dispersion des spores et des pollens. La composition de ces particules fait intervenir des éléments abondants dans la couche terrestre et les sels marins, tels que Al, Ca, Fe, K, Ti, Mn, Sr, Si et leur présence dans les particules permettra d'identifier cette origine tellurique. Les particules fines sont surtout émises par les procédés de combustion et les procédés industriels. Les particules fines sont des sulfates, nitrates ou ammonium résultant de la transformation dans l'air des oxydes de soufre et d'azote, de l'ammoniac, ainsi que du carbone, des composés organiques et des métaux, provenant, entre autres, des combustibles fossiles.

2.1.2 Les principales origines anthropiques de la pollution particulaire

Actuellement les émissions dans l'atmosphère sont essentiellement associées aux activités humaines. Ainsi, parmi les sources, les plus significatives sont :

- ***la production d'énergie thermique*** qui répond aux besoins croissants au niveau individuel ou tertiaire (chauffage des logements et des bureaux) comme au niveau industriel (production de vapeur ou d'électricité). Les combustibles fossiles (charbon, fioul lourd, etc...) sont à l'origine d'importantes émissions polluantes.
- ***les industries extractives, sidérurgiques, métallurgiques et chimiques*** sont à l'origine d'émissions variant selon les secteurs, et les processus de traitement ou de fabrication employés. Dans le secteur industriel, des incertitudes subsistent du fait de la part non négligeable des émissions diffuses difficiles à évaluer comparativement aux rejets canalisés faisant l'objet de mesures réglementaires strictes et de traitements par filtration. Le temps de séjour des émissions particulaires dans l'atmosphère est cependant limité compte tenu de la densité des particules métalliques. Les retombées sont localisées près des sites émetteurs (cimenteries, verreries, usines métallurgiques et électrométallurgiques).
- ***l'incinération des déchets,*** ménagers et assimilés, industriels (banaux = DIB et/ou spéciaux = DIS), de stations s'épurations (boues) ou d'activité de soins à risques, s'accompagne d'une émission de particules et de métaux lourds. Les émissions des

incinérateurs sont liées aux déchets traités et contiennent une forte proportion de plomb, de chrome, de cuivre, de nickel, d'arsenic, de mercure et de cadmium. Toutefois, le traitement des fumées avant rejet permet de fixer en grande partie les particules émises.

- ***les transports***, par leurs émissions, sont en grande partie responsable de la pollution atmosphérique des grandes agglomérations. Les gouvernements européens ont pris des mesures antipollution visant à réduire de manière drastique les émissions (à l'échappement) en raison de l'augmentation du nombre de véhicules en circulation (notamment à motorisation diesel) et de leur utilisation de plus en plus intensive. Les émissions peuvent se répartir en 2 groupes : les gaz qui sous certaines conditions atmosphériques réagissent en donnant des polluants 'secondaires' (ozone) et les particules solides (poussières, fumées).

Pour faire face à ce problème, la norme européenne de 1993 a fixé les normes d'émissions des véhicules neufs mis en circulation, limitant le volume des émissions polluantes alors que le trafic routier continue d'augmenter. Ces normes plus contraignantes ont favorisé :

- l'amélioration de la qualité des carburants afin de réduire les émissions polluantes gazeuses et particulaires, la généralisation de l'essence sans plomb (essence plombée interdite en 2000) et la réduction des teneurs en benzène, aromatiques et soufre ;
- l'amélioration du rendement énergétique des moteurs des nouveaux véhicules mis en circulation avec le contrôle électronique des paramètres d'injection et de combustion ;
- le post-traitement des émissions (catalyseurs, filtres), réduisant significativement entre autres les émissions particulaires, malgré l'augmentation du trafic (d'un facteur 10 à 100 en 30 ans). On peut citer la systématisation en Europe des pots catalytiques pour les véhicules à essence en 1993, l'introduction des pots d'oxydation sur les véhicules diesel, et l'apparition des filtres à particules sur les véhicules particuliers diesel neufs et sur la flottes captives (bus, autocars et camions) en « retrofit » (non équipés au départ).

2.1.3 La pollution particulaire liée aux transports routiers

2.1.3.1 La motorisation diesel en France

La motorisation diesel connaît de plus en plus de succès sur le territoire français et dans de nombreux pays d'Europe, en particulier en Allemagne, en Autriche et en Italie en raison de ses qualités : robustesse, longévité, et faible consommation. En 2005, 50% des véhicules particuliers étaient équipés de ce type de motorisation et le diesel représentait 60 % des ventes (données constructeurs). La diésélisation du parc automobile français est fortement liée à la hausse des prix des carburants. En effet, un prix inférieur à la pompe, un meilleur rendement de combustion et une consommation moindre à motorisation égale (vs motorisations essence) par l'injection directe haute pression et le turbocompresseur à géométrie variable, des performances comparables et une réduction des émissions polluantes et sonores sont autant de facteurs favorisant son succès. De plus, le parc PL dans son ensemble est constitué de véhicules à motorisation diesel. D'un point de vue environnemental, si les moteurs Diesel produisent moins de CO_2 (-25%), de CO et d'hydrocarbures (HC) imbrûlés, ils sont cependant de forts émetteurs de polluants de type NO_x et particules (lorsqu'il n'y a pas de filtre).

2.1.3.2 La motorisation diesel, forte émettrice de particules

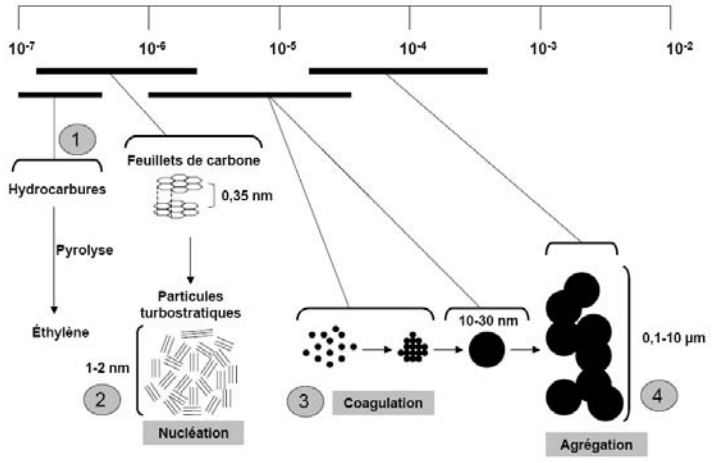
Les particules atmosphériques en suspension (PM10) sont jugées responsables de nombreuses pathologies respiratoires. Ces particules complexes peuvent provenir des sources fixes (industries) et des sources mobiles (trafic automobile). Les moteurs Diesel sont considérés comme responsables des émissions de particules fines pouvant constituer en France jusqu'à 87 % des émissions particulaires lorsqu'ils ne sont pas équipés de filtres à particules (DPF). Les

particules Diesel (PDi) sont des particules primaires à la source mais certaines dites secondaires peuvent résulter de réactions chimiques de condensation entre gaz précurseurs provenant, par exemple, de la combustion de l'essence.

L'émission de particules résulte du principe de fonctionnement de la motorisation Diesel. En effet, contrairement au moteur à essence où le mélange carburant/comburant est proche de la stœchiométrie, la motorisation Diesel repose sur un cycle de combustion à 4 temps en présence d'un excès d'oxygène. De plus, la combustion est basée sur l'auto-inflammation du carburant injecté dans l'air échauffé par une très forte compression et non par l'arc d'une bougie (moteur essence). Aussi, le carburant utilisé possède des caractéristiques propres, telles qu'une température d'inflammation plus basse que l'essence (450°C au lieu de plus de 900°C). La combustion a lieu dès que le mélange combustible/air atteint une température suffisante pour s'enflammer, induisant des variations importantes de concentrations d'espèces chimiques et de températures dans la chambre de combustion. Cette hétérogénéité du mélange ne permet pas toujours une combustion complète, entraînant la formation de NO_x dans les zones de très hautes températures et de résidus imbrûlés dans les zones localement trop riches en carburant et déficitaires en oxygène de la chambre de combustion (Haupais, 1992).

2.1.3.3 La formation des particules diesel

La formation des particules diesel (PDi) (0,1 et 0,5 µm de diamètre), a lieu à haute température, sous forte pression, avec un carburant de composition complexe, au sein d'un mélange turbulent. Les particules fines sont issues de la combustion par la décomposition (pyrolyse) de molécules d'hydrocarbures lors de réactions dites de craquage dues à une répartition hétérogène du combustible dans le moteur. Il s'ensuit un processus de nucléation, formant des microstructures sphériques solides dont le diamètre est compris entre 1 et 2 nm suivi d'une croissance par coagulation jusqu'à l'obtention de sphérules (diamètre unitaire de 10 à 80 nm) constituant le squelette carboné, partie centrale minérale de la PDi (particules de suie primaires). Ces particules carbonées s'agglomèrent rapidement (agrégation) pouvant former des agrégats de 0,2 µm de diamètre (taille moyenne en sortie d'échappement) sur lesquels vont s'adsorber des composés organiques divers présents dans la phase gazeuse (molécules condensées lors des étapes suivant la combustion). Ce processus est illustré dans la Figure 2.1 (Van Setten et al., 2001).



Mécanismes de formation de la suie

1 formation d'espèces intermédiaires / 2 Nucléation / 3 Coagulation / 4 Agrégation

Figure 2.1 : Mécanisme de formation des particules diesels (Van Setten et al, 2001).

La fraction organique soluble (SOF : Soluble Organic Fraction) représente de 10 à 90 % du poids total des particules en sortie d'échappement selon le type de carburant, le type de

moteur et le système de post-traitement. On a pu recenser plus de 1000 composés différents:

- des dérivés minéraux comme des sulfates résultant de l'oxydation du soufre résiduel du gazole en SO_2 et pour une petite fraction en SO_3, et d'eau (associée aux sulfates) ;
- des dérivés oxygénés (cétones, esters, aldéhydes, lactones, éthers, acides organiques) ;
- des traces métalliques (zinc, chrome, fer, cuivre et plomb) provenant des composés métalliques contenus dans le gazole et l'huile ;
- des hydrocarbures imbrûlés résultant d'une oxydation incomplète des huiles et du carburant, dont des composés mono-aromatiques et poly-aromatiques en particulier des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) tels que le fluoranthène, le pyrène, le benzo[*a*]pyrène et le benz[*a*]anthracène, et des nitro-HAP ; (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) accompagnés de leurs dérivés nitrés, oxygénés).

Les particules (PDi) représentent une très grande surface (de 10 à 100 $m^2.g^{-1}$ et leur petite taille facilite le maintien et la diffusion dans l'atmosphère où elles subissent des modifications. Les substances organiques peuvent subir une dégradation photochimique et interagir avec d'autres composés atmosphériques. Ainsi, l'ozone peut s'adsorber sur ces particules et le carbone élémentaire peut catalyser l'oxydation du SO_2 en acide sulfurique dans l'atmosphère. Enfin des allergènes peuvent également s'adsorber sur les PDi.

Même si les dernières technologies diesel (« common-rail ») ont permis de réduire très fortement les émissions de polluants, les particules constituent toujours un paramètre difficile à résoudre au niveau de la combustion. Un traitement post-combustion c'est-à-dire lors du parcours des gaz rejetés dans la ligne d'échappement est nécessaire, d'où la généralisation progressive des filtres à particules sur les véhicules les plus récents. Il n'en demeure pas moins que l'automobile et les transports routiers sont en partie responsables des problèmes de pollution atmosphérique rencontrés essentiellement dans les grandes agglomérations et les milieux particuliers comme les vallées très encaissées de montagne.

2.1.3.4 Les normes Euro

Les normes Euro fixant les émissions maximales des véhicules ont été durcies au cours des dix dernières années (Annexes 2.1, 2.2 et 2.3) en raison de l'accroissement du trafic routier (PL et VL). Malgré les efforts de réduction des émissions, la contribution des transports à la pollution ne cesse de croître avec l'augmentation du trafic liée à l'évolution économique.

2.1.3.5 Le devenir des particules émises

A l'air libre l'évolution des particules dépend de leurs dimensions : les plus fines diffusent et les plus grosses sédimentent. La fixation des particules qui sédimentent est fonction du type de surface ou de revêtement et les facteurs météorologiques (force du vent, pluie, humidité) influencent l'uniformité des dépôts. Ainsi par temps sec, le vent peut entraîner les petites particules et la proportion de grosses particules augmente dans les dépôts à proximité des sources de rejets. A l'opposé, la pluie et l'humidité favorisent la sédimentation des petites particules. La température a également une influence, les températures élevées favorisant l'incrustation des salissures grasses. En hiver, le salage des chaussées et l'utilisation des pneus cloutés augmentent la mobilité des particules.

La répartition de la pollution particulaire est donc complexe et la multiplicité des facteurs pouvant intervenir dans les processus de déposition explique que les dépôts ne sont ni uniformes dans l'espace ni homogènes dans leur composition.

2.1.4 Les autres sources de pollution particulaire

Cette pollution provient d'émissions variées d'origine naturelle ou anthropique. Elle se présente sous forme de dépôts directs de poussières atmosphériques transportées par le vent ou sous la forme de dépôts indirects, après remise en suspension de poussières déposées au sol. Elle est partiellement éliminée par les pluvio-lessivats. Plusieurs types de pollutions peuvent être à l'origine de nuisances liées au secteur des transports et au secteur industriel. Elles peuvent être classées en quatre grandes catégories (SETRA, 1995) :

- la pollution accidentelle,
- la pollution temporaire due aux travaux,
- la pollution saisonnière routière,
- la pollution chronique.

2.1.4.1 La pollution accidentelle

La pollution accidentelle est consécutive à un accident industriel ou de circulation au cours duquel des composés polluants sont rejetés dans l'atmosphère avec des conséquences plus ou moins graves sur l'environnement. La nature de ce type de pollution est très variable mais les hydrocarbures sont fréquemment impliqués dans le secteur des transports routiers (Griffond, 1993). Les pollutions liquides rejoignent le compartiment sol et peuvent se retrouver en milieu atmosphérique suite à la remise en suspension de certains éléments. La fréquence d'accident entraînant un déversement sur autoroute est assez faible : un accident.an^{-1}.100km^{-1} (Griffond, 1993). Le transport de matières dangereuses est aussi impliqué. Les accidents se produisent surtout hors agglomération (72%) et se répartissent sur les différents réseaux routiers : 35% sur les routes départementales, 32% sur les routes nationales, 20% sur les autoroutes et bretelles d'accès. La pollution accidentelle est consécutive à un accident de circulation au cours duquel des matières dangereuses sont déversées avec des conséquences plus ou moins graves.

2.1.4.2 La pollution temporaire due aux travaux

Cette pollution est liée :

- aux travaux de construction ou d'amélioration des infrastructures routières (poussières, rejets d'huiles d'engins …). Lors de la construction et du terrassement, d'importants volumes de terres sont mobilisés et de grandes surfaces sont défrichées laissant momentanément la terre à nu. Ces surfaces subissent des érosions éoliennes qui peuvent influencer la composition élémentaire des poussières en suspension dans l'air en raison de l'apport de particules d'origine tellurique.
- à la pluie, par ravinement et érosion, surtout dans les secteurs à fortes pentes (Griffond, 1993). Cet entraînement de matières peut provoquer des ravinements de talus, des destructions de remblais et de déblais ainsi que le comblement des ouvrages de drainage. Les eaux de ruissellement issue de ces plate-formes sont essentiellement chargées de MES (matières en suspension) d'origine minérale (SETRA, 1993).

Ces deux sources de pollutions, accidentelle et temporaire, ne seront pas prises en considération dans cette étude.

2.1.4.3 La pollution saisonnière routière

Elle est engendrée par les produits de 'salage', fondants, abrasifs utilisés dans le cadre du service hivernal. Les substances les plus fréquemment utilisées sont le chlorure de sodium, le chlorure de magnésium, le chlorure de calcium sous forme pure, en saumure ou en mélange avec du sable. Ces produits assurent une viabilité des infrastructures routières en période hivernale à

des températures différentes selon le produit utilisé : NaCl jusqu'à -10°C, $MgCl_2$ jusqu'à -15°C, $CaCl_2$ jusqu'à -20°C à -30°C. Le chlorure de sodium est le plus utilisé. Ainsi, les quantités épandues annuellement par kilomètre en région parisienne varient de 0,5 à 2 tonnes sur les routes nationales, jusqu'à 15 tonnes sur les autoroutes concédées (Choupas et al., 1995). Ces opérations sont nécessaires au maintien de bonnes conditions de circulation et nécessitent l'emploi de produits qui peuvent présenter des risques pour l'environnement.

Il est important de prendre en considération la pollution hivernale car les sels apportent, outre Na et Cl, de petites quantités d'éléments métalliques, augmentent la corrosion des surfaces métalliques (véhicules et glissières) et favorisent la mobilité des métaux traces dans les sols. Le sel est projeté sur les voitures et les installations métalliques, aggravant la corrosion sur le bas côté, et contaminant les sols et les végétaux (dépôts modifiant les propriétés optiques des feuilles et colmatant les stomates) et les fossés d'évacuation des eaux de ruissellement.

D'autres éléments sont incorporés dans le sel tels que du ferrocyanure ferrique ou sodique comme antiagrégant et du chlorate ou de l'hexamétaphosphate de sodium pour limiter la corrosion. L'urée ou l'ammoniac sont utilisés sur les ouvrages d'art en remplacement du sel pour éviter la corrosion. L'analyse de la teneur en éléments traces métalliques de sels de déverglaçage (Hedley and Lockley, 1975 ; Stotz, 1987 ; Stotz and Krauth, 1994 ; Pagotto, 1999) a montré la présence d'éléments tels que Cd, Cr, Ni, Cu, Pb ou Zn mais également du mercure (Hg) et de l'arsenic (As) (Communication personnelle Mr G. Specklin, Société ROCK). (Annexe 2.4).

2.1.4.4 La pollution chronique

La pollution chronique est l'ensemble des pollutions liées à la circulation des véhicules : usure de la chaussée, corrosion des éléments métalliques, usure des pneumatiques et émissions associées aux gaz d'échappement. Ces substances sont entraînées par la pluie dans les rigoles de drainage (Lygren et al., 1984 ; Kayhanian et al., 2006). Elle est liée :

- pour le secteur des transports, à l'usage et aux conditions d'utilisation de la route ;
- pour le secteur industriel, aux usines de métallurgie et d'électrométallurgie, émettrices de gaz, d'aérosols et de poussières. Les émissions sont difficiles à évaluer. Les rejets dans l'atmosphère sont issus de rejets canalisés, diffus, et le plus souvent sous forme particulaire. Leur temps de résidence dans l'atmosphère est limité compte tenu de la densité des particules métalliques, et donne lieu à des retombées localisées près des sites émetteurs.

La pollution chronique liée aux transports routiers dépend de l'évolution du parc automobile, des carburants, des infrastructures et de la circulation. Il importe donc de préciser ces divers paramètres pour connaître le contexte général actuel. L'augmentation du trafic routier et des émissions entraîne une élévation de la pollution chronique des milieux proches soit par déposition atmosphérique soit par entraînement par la pluie dans les rigoles de drainage (Lygren et al, 1984 ; Kayhanian et al, 2006). Il a été montré que cette pollution était fréquemment proportionnelle au trafic routier (Gaber, 1993), bien que d'autre facteurs interviennent (climat, topographie,…). Deux catégories de produits sont la cause de ces atteintes chroniques :

- **Les métaux lourds** (Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr) (Ward, 1990). Ils sont issus de l'abrasion et de la corrosion des métaux constitutifs des véhicules (pneumatiques : 20 à 50 $mg.km^{1}.véhicule^{-1}$ en Norvège (Lygren et al., 1984), freins, carrosserie, pots catalytiques), de la combustion de carburants, de la fuite de divers fluides (huile moteur, antigel), de l'usure de la chaussée et de la corrosion des barrières de sécurité ;
- **Les particules** issues des hydrocarbures, huiles, caoutchoucs, phénols, benzopyrènes, oxydes d'azote émis après combustion des carburants, des huiles ou du caoutchouc des pneus (Ballaman, 1993 ; Nielsen et al., 1996 ; Hochadel et al., 2006).

Dans cette partie relative aux différents éléments émis par la pollution automobile chronique sera présenté un aperçu de la composition chimique élémentaire des particules émises par les différents composants mobiles des véhicules en circulation notamment les pneumatiques et les garnitures de freins.

2.1.4.4.1 Les pneumatiques

L'usure des pneumatiques libère divers additifs du caoutchouc et les éléments qu'ils contiennent (Ca, S, Zn, Cd,…). Legret et Pagotto ont trouvé une teneur moyenne de 10645 $mg.kg^{-1}$ en zinc, 7,2 $mg.kg^{-1}$ en plomb, 2,5 $mg.kg^{-1}$ en cadmium, 1,9 $mg.kg^{-1}$ en cuivre, 0,4 et 0,9 $mg.kg^{-1}$ en chrome et en nickel lors d'une étude de la teneur en éléments traces dans des fragments de gomme de la bande de roulement de pneumatiques de 2 marques différentes (Legret and Pagotto, 1999) (Annexe 2.5). D'autres auteurs ont montré la présence non négligeable de platine, (0,5 à 2,5 $\mu g.kg^{-1}$) dans les pneumatiques (Alt et Messerschidt, 1993).

A partir de mesures et de données constructeurs, les pertes de matériaux sont estimées à environ 68.5 $mg.véh^{-1}.km^{-1}$ pour un Véhicule Léger, sur la base d'une durée de vie moyenne des pneumatiques d'environ 50 000 km (Annexe 2.6). L'usure moyenne des Poids Lourd est considérée comme le double de l'usure des Véhicule Léger, soit environ 136 $mg.véh^{-1}.km^{-1}$. D'autres auteurs donnent des valeurs d'environ 750 à 800 $mg.véh^{-1}.km^{-1}$ (Garben et al., 1977). La taille moyenne des particules d'usure des pneumatiques Poids Lourds est supérieure à celle des particules issues de pneus dits de tourisme (distribution centrée sur 50 µm au lieu de 40).

2.1.4.4.2 Les garnitures de freins

Selon (Quillet, 1983) les garnitures de freins actuellement utilisés sont constituées de :

- fibres (Titanate de potassium ou matériaux organiques en remplacement des fibres d'amiante interdites),
- de vernis et résines servant de liants (résines de type formophénolique, caoutchouc et produits bitumeux),
- de charges minérales ou organiques afin d'accroître la résistance et la dissipation thermique (Zn, Cu, laiton), de régulariser le frottement (lubrifiants à base de graphite), d'agir sur la valeur du coefficient de frottement (poix, charbon, noix de cajou), de favoriser l'auto-polissage (silice, oxydes de fer, talc).

Ces garnitures se dégradent lors de la décélération, avec une production de chaleur. Les teneurs en éléments traces métalliques présents dans la structure des garnitures de freins sont variables selon des constructeurs. Cependant, les éléments majoritairement présents sont Fe, Cu, Zn et Pb (Annexe 2.7). Les variations sont liées au large choix de pneumatiques utilisés lors des études. Ces données sont également en accord avec d'autres auteurs (Westerlund, 2001).

Par ailleurs, (Rogge et al., 1993) ont comparé les taux d'usure des garnitures de freins en fonction du type de véhicule (VL, VUL, PL (19t)) et du type de système de freinage (disques, tambours ou mixte), de la durée de vie moyenne des plaquettes, de l'épaisseur d'usure maximale autorisée et des caractéristiques techniques propres à chacun des systèmes (nombre de segments, surface des segments et densité du matériau de garniture) (Annexe 2.8).

La proportion de véhicules équipés de chaque type de système n'est pas parfaitement établie. Cependant, compte tenu des évolutions qui ont eu lieu ces dernières années, on peut estimer à l'heure actuelle qu'il y a autant de véhicules à freinage à disque qu'à freinage mixte (selon les données des constructeurs). Ces chiffres sont des valeurs moyennes. Cependant, ils seront retenus, en l'absence de chiffres plus spécifiques des voies à grande circulation.

Les éléments contenus dans les garnitures sont réémis progressivement lors de l'usure des freins. L'abrasion est très variable, et il apparaît donc difficile d'énoncer un chiffre global

pouvant être appliqué à une étude de terrain. De plus, des données plus anciennes concernant les taux d'usure (Hewitt and Rashed, 1990) ainsi que les teneurs (Shaheen, 1975 ; Mushack, 1990 ; Gabet, 1991) sont disponibles mais avec des estimations très différentes. Les valeurs calculées par Legret et Pagotto (Legret and Pagotto, 1999) sont données dans le Annexe 2.9.

2.1.4.4.3 La carrosserie et autres pièces métalliques

Des éléments traces métalliques en milieu routier sont également issus de l'abrasion et de la corrosion de pièces métalliques des véhicules. Aucune donnée bibliographique concernant l'estimation des flux d'éléments à partir de constituants de la carrosserie ou des pièces automobiles n'est actuellement disponible. Cependant, Pagotto (1999) estime à 75% la proportion d'alliages à base de fer (acier, fonte), les alliages non ferreux étant à base d'aluminium (84 à 97%). L'aluminium est principalement utilisé en alliage avec le silicium et d'autres métaux (Cu, Mg, Zn, Ti..) afin d'en améliorer les caractéristiques mécaniques. On peut également trouver dans ces alliages aluminium-silicium, de l'antimoine (Sb), du sodium (Na) ou du strontium (Sr) (Annexe 2.10). Certains éléments inclus dans les alliages n'améliorent pas leur tenue à la corrosion, nécessitant l'application d'une protection de surface pouvant être elle-même à l'origine d'une pollution métallique (pigments des peintures riches en Plomb ou en Cadmium).

2.1.4.4.4 Les pots catalytiques

Les émissions provenant des pots d'échappement contiennent environ 90% de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés (Barefoot, 1997). La généralisation en Europe des pots catalytiques pour le post-traitement des gaz d'échappement des véhicules à motorisation essence (1993) a permis de diminuer les émissions de polluants (CO et HC : oxydation de CO et HC en CO_2 et réduction des NO_x en N_2). En revanche ces pots constituent une source mobile non négligeable d'émission de Pt, Rh et Pd par l'abrasion des surfaces catalytiques liée aux vibrations des véhicules (INERIS, 2005). Ainsi, de nombreuses études ont montré que les pots catalytiques émettent Pt et Pd majoritairement sous forme particulaire (>95%), de manière croissante au cours de leur utilisation (König et al., 1992; Kônig and al, 1992; Farago et al., 1996; Heinrich et al., 1996; Barefoot, 1997; Helmers, 1997). Le diamètre moyen est de 0,4 à 65 µm pour une émission de 0,8 à 1,9 $\mu g.km^{-1}$ parcouru pour les catalyseurs de type « pellet » (König et al., 1992). La nouvelle génération de catalyseurs (type monolithique) émettent de 100 à 1000 fois moins de platine (OMS, 1991). Le diamètre moyen est compris entre 5 et 10 µm avec une estimation du taux d'émission de 2 à 40 $ng.km^{-1}$. Helmers (1997) estime qu'au bout de 100 000 km les pertes de Pt dans les pots catalytiques s'élèvent à 10% soit une pollution dans l'atmosphère d'environ 2 à 10 $\mu g.km^{-1}$ pour une perte globale de 40%.

2.1.4.4.5 Les émissions liées à l'utilisation des fluides (combustibles, huiles)

Les fluides utilisés dans les véhicules sont sources d'émissions polluantes par le biais :

- des émissions à l'échappement, résultant de la combustion du carburant,
- des émissions évaporatives, essentiellement du carburant,
- des fuites de carburant, d'huile du moteur et de liquide de freinage.

Les émissions à l'échappement sont influencées par de nombreux facteurs, regroupant des variables propres aux véhicules comme le mode de carburation (essence ou diesel), la technologie utilisée (injection, carburation, pots catalytiques ou d'oxydation), l'âge du véhicule, son entretien, ainsi que des variables propres à l'usage du véhicule comme la charge, la vitesse moyenne, le taux d'accélération et de décélération, la température du moteur, la pente de la route (Pagotto, 1999). Les émissions à l'échappement sont essentiellement le dioxyde de soufre, les

particules en suspension, le dioxyde d'azote, l'oxyde de carbone, le plomb (pratiquement plus aujourd'hui) ainsi que des composés organiques volatils (COV). Ces polluants primaires (pollution soufrée issue de la combustion des fiouls, pollution par les oxydes d'azote issus de la combustion des moteurs, pollution par les hydrocarbures, poussières et métaux), peuvent ensuite être à l'origine de polluants secondaires (pollution photochimique) tels que l'ozone, qui résulte de la réaction du dioxyde d'azote, du monoxyde de carbone et des composés organiques volatils issus des activités humaines (transports, industries) en présence de rayonnement solaire (UV).

Certains auteurs ont comparé le taux d'émission de polluants à l'échappement des voitures essence et diesel en milieu urbain (Abbott et al., 1995) (Annexe 2.11). Les résultats montrent que l'essence libère un grand nombre d'hydrocarbures et de monoxydes de carbone tandis que les voitures diesel libèrent plus de MES par rapport à l'essence.

Les émissions évaporatives peuvent être différenciées (Gaudioso et al., 1994) en 3 catégories :

- pertes journalières associées aux variations journalières de la température ambiante ;
- pertes en marche qui correspondent à celles du véhicule en mouvement : le carburant s'évapore du réservoir chauffé par la température ambiante et la chaleur du système d'échappement ;
- pertes dues au refroidissement du véhicule après usage.

2.1.4.4.6 Les éléments associés aux fluides

Selon l'Institut Français du Pétrole, les teneurs en métaux traces des carburants sont négligeables. Les résultats d'une analyse des carburants réalisée en 1999 sur les Super sans plomb et gazole sont présentés dans l'Annexe 2.12. Les résultats soulignent les faibles teneurs de métaux autres que le plomb dans les différents carburants. Concernant le plomb, alors que la teneur du super plombé (maintenant supprimé) était légèrement inférieure au seuil réglementaire (150 $mg.L^{-1}$), la teneur du super sans plomb est dix fois plus faible (13 $mg.L^{-1}$), et de même pour le gazole. Les valeurs mesurées sont inférieures à celles de la littérature (Shaheen, 1975 ; Ward, 1990) et témoignent d'une amélioration de la qualité des produits pétroliers.

L'usure des véhicules et les accidents peuvent également conduire à des fuites de fluides tels que carburant, liquide de refroidissement, huile moteur, liquide de freinage. Ces fluides (ex huiles moteur) sont des polluants potentiels en cas de fuites. La composition apparaît variable selon la formulation considérée et selon le degré d'usage de l'huile (Annexe 2.13).

A partir des quantités d'huile consommées entre 2 vidanges et du kilométrage moyen parcouru, la consommation moyenne d'huile est estimée à 0,17 $g.km^{-1}$ pour un Véhicule Léger et 0,28 $g.km^{-1}$pour un Poids Lourd. Cependant, il est difficile d'estimer la proportion d'huile qui parvient ainsi au milieu routier puisqu'une partie peut rester piégée dans le moteur. En supposant que la totalité de l'huile atteint le milieu et en se basant sur une qualité moyenne intermédiaire entre l'huile neuve et l'huile usagée, les émissions ont pu être estimées (Annexe 2.13). S'ajoutent à ces sources les fuites très faibles d'antigel, de fluide de freins et de transmission (Cu : < 76 $mg.kg^{-1}$ (antigel) ; Ni : < 31 $mg.kg^{-1}$ (fluide frein).

2.1.4.4.7 La pollution chronique liée aux constituants des infrastructures routières

Les infrastructures sont susceptibles de participer aux émissions particulaires par l'usure des matériaux de revêtement de chaussée (granulats associant Si, Ca, Al, Fe, composés phénoliques, benzéniques et nitrés liés au bitume) et la corrosion des barrières de sécurité galvanisées (Baladès et al., 1984 ; Pagotto, 1999) génératrice d'apports métalliques (Fe, Zn).

Concernant le revêtement de la chaussée, différents auteurs (Alloway, 1990 ; Baekken, 1993 ; Lindgren, 1996 ; Legret and Pagotto, 1999 ; Kennedy and Gadd, 2000) ont déterminé la teneur élémentaire des bitumes et des roches utilisés dans l'asphalte (Annexe 2.14).

Concernant les infrastructures routières, les flux de polluants résultant de la corrosion des glissières de sécurité ont été estimés en $mg.m^{-1}.an^{-1}$ de même que les quantités annuelles transportées par les eaux de ruissellement par mètre de glissière. Ces eaux peuvent être remobilisées par les véhicules sous forme d'aérosols et dispersées. S'ajoute la corrosion des parties métalliques des toitures des infrastructures (barrières de péages, panneaux de signalisation) qui participe également à la pollution des eaux de ruissellement (Gromaire-Mertz, 1998) après dépôt sur la chaussée. Ces données ont été, à titre indicatif, mises en parallèle avec les pertes issues des gouttières (Colandini, 1997). Cependant, les comparaisons entres ces résultats sont difficiles à établir entre les émissions des glissières de sécurité et les toitures car l'auteur ne précise pas la taille des surfaces réceptrices utilisées lors de son étude (Annexe 2.15).

2.1.4.4.8 La resuspension des particules sur la route

En conditions sèches, les poussières déposées sur les voies de circulation peuvent être remises en suspension dans l'atmosphère par le vent et les turbulences produites par les véhicules. En période humide, les projections provenant des pneus peuvent être un mécanisme important de resuspension, essentiellement à proximité, sur l'accotement.

Des travaux réalisés aux Etats-Unis ont révélé que le processus de remise en suspension des dépôts particulaires sur routes goudronnées contribue de manière significative aux concentrations atmosphériques de PM10 et de PM2.5 (Chow et al., 1995 ; Schauer et al., 1996 ; Colandini, 1997 ; Kleeman and Cass, 1999). Ces études ont montré que la resuspension du dépôt particulaire sur routes goudronnées et non goudronnées était responsable de 34% des PM10 et de 20% des PM2.5 collectés à Los Angeles (Californie) alors que les émissions des échappements des véhicules en circulation étaient responsables de 5% des PM10 et de 14% des PM2.5.

De même, plusieurs études réalisées en France (Jaecker-Voirol and Pelt, 2000) et en Allemagne (Pregger and Friedrich, 2002 ; Düring and Lohmeyer, 2003) ont montré que la resuspension peut être 3 à 7 fois supérieure aux émissions à l'échappement des transports routiers. Il a été mis en évidence à Berlin (Rauterberg-Wulf, 1999) que plus de 50% des particules (PM) étaient inclues dans la fraction grossière avec 22% de carbone (carbone élémentaire et organique) et 78% de minéraux. Dans les pays nordiques, on estime la resuspension de poussières (PM2.5 et PM10) comme étant 9 fois supérieure aux émissions à l'échappement (Johanson, 2002) et que ce phénomène de resuspension de poussières déposées sur la chaussée est la source locale la plus importante dans des régions urbaines de la Suède, contribuant de 17 à 22 $g.m^{-3}$ aux concentrations moyennes annuelles des sites de mesures situées en bordure de trottoir. Aux emplacements où le trafic est la source principale, la masse de grosses particules est environ 6 fois plus grande que la masse de particules fines. Cependant les PM2.5 peuvent également contenir une fraction considérable des particules re-suspendues (Areskoug et al., 2004). Ces données soulignent l'importance du phénomène de remise en suspension des particules qui s'ajoutent aux émissions lors des déplacements des véhicules.

Concernant la composition chimique, les échantillons prélevés sur routes goudronnées (Hildemann et al., 1991) sont composés d'oxydes (SiO_2, 27% ; Al_2O_3,11% ; Fe_2O_3, 9%) de composés organiques (17%), et de carbonates (Ca, 4%). Concernant la granulométrie, Legret et Pagoto (1999) ont estimé que la poussière de route était constituée de 60% de sable moyen, 20% sable fin, et 20% limon. Ils ont détecté de fortes concentrations en Pb, Cu, Cd et Zn, attribuées à l'usure des pneumatiques et des garnitures de freins (concentrations basses de Cr et Ni).

2.1.5 Quels éléments choisir comme traceurs des émissions routières/autoroutières et industrielles ?

L'EDS fournit le spectre complet des éléments présents dans les dépôts. Nous avons sélectionné parmi ces éléments ceux fournissant les informations les plus reproductibles et les plus caractéristiques. Ont ainsi été retenus comme :

- *Traceurs directs pour le trafic* : les éléments Al, Ti et Fe en raison de leur présence importante dans les structures, les garnitures de frein..
- *Traceur indirect pour le trafic par resuspension de particules telluriques* : l'élément Si
- *Traceurs directs pour les activités industrielles* : les éléments P (Thermphos Epierre) et Si (Invensil Montricher Albanne)
- *Traceurs des activités de viabilité hivernale* : les éléments Na et Cl

D'autres éléments tels que F, Mg, S, K, Ca, Cu, Pb ont été analysés mais n'ont pas été utilisés en tant que traceurs dans les dépôts, en raison :

- de concentrations très faibles, proches du seuil de détection de l'EDS, conduisant à des erreurs importantes sur les mesures ;
- d'erreurs d'identification et de mesures des éléments par superposition de raies d'émission (cas de F) ;
- de leur forte présence tellurique (cas de S sous forme de sulfate de calcium = gypse).

2.2 Les particules et les conditions climatiques

L'importance des dépôts particulaires à proximité des sources d'émissions dépend de :

- l'importance des émissions ;
- des paramètres qui conditionnent l'évolution de la composition chimique des émissions ;
- des paramètres qui influencent le transport, la dispersion de ces émissions et leur élimination du compartiment atmosphérique.

L'importance des émissions (axe autoroutier et à son utilisation) dépend :

- ***de la densité du trafic*** **:** des auteurs ont montré que la pollution est fonction du trafic ;
- ***de l'évolution de la composition chimique des émissions particulaires*** liées aux avancées technologiques dans le secteur des transports (amélioration des moteurs, des carburants, etc…) et des modifications de la réglementation. Ce paramètre s'affirme particulièrement avec la réduction des émissions plombées suite à son interdiction dans les carburants.
- ***du type de chaussée*** **:** une réduction significative des niveaux de contamination a été notée avec un enrobé de type drainant par comparaison à un enrobé de type classique, pour des revêtements récents (Stotz and Krauth, 1994 ; Grange et al., 1995 ; Berbee et al., 1999). Ce rôle apparaît essentiellement lié à la filtration réalisée par l'enrobé drainant. Le comportement à long terme est moins bien connu. En particulier, les risques de relargage des polluants piégés dans les pores de l'enrobé ont été peu étudiés.

L'évolution des dépôts dépend des paramètres climatiques, essentiellement :

- ***les précipitations*** **:** l'importance des précipitations est un paramètre susceptible d'influencer la quantité et la nature du dépôt particulaire foliaire sous la forme d'un apport (faibles précipitations, brouillards) ou d'un lessivage plus ou moins important des surfaces foliaires (fortes pluies). Les précipitations peuvent également participer au transfert d'éléments du compartiment atmosphérique vers les surfaces.
- ***l'humidité de l'air*** : Les variations d'humidité de l'air ambiant sont susceptibles d'influencer la quantité et la nature du dépôt particulaire foliaire (dépôts occultes : rosée matinale, brouillards, etc…). Par ailleurs les propriétés d'adhésion des surfaces, en particulier des cuticules, sont modifiées en présence d'une humidité élevée.
- ***les conditions hivernales*** **:** il est important de prendre en compte les conditions climatiques hivernales qui vont conditionner l'importance des épandages de sel de

déverglaçage et de déneigement. Ces épandages conduisent à une pollution particulaire spécifique, en chlore et en sodium pouvant avoir un temps de rémanence important après leur épandage à proximité des axes (Stotz and Krauth, 1994). Ces salages peuvent également contribuer à accroître les teneurs en éléments traces métalliques.

- *Le vent et la lumière* sont deux paramètres qui favorisent la diminution du stock de polluants disponible à la surface de la chaussée (Valiron and Tabuchi, 1992).

2.3 Le rôle des végétaux

Les feuilles et des aiguilles sont couvertes d'une cuticule transparente composée de polymères lipidiques et de cires épicuticulaires (Thompson et al., 1984 ; Garrec and Kerfourn, 1989; Gülz, 1994 ; Jeffree, 1996). La composition chimique des cires, essentiellement des acides gras de haut poids moléculaire, confère à celles-ci les propriétés d'imperméabilité nécessaires au maintien de l'eau dans les cellules de l'épiderme et à la limitation de la pénétration des molécules toxiques contenues dans atmosphère (Schreiber et al., 1996 ; Jeffree, 2006). La surface externe de la cuticule est couverte de cires à caractère hydrophobe, qui permettent de maintenir la surface propre et sèche, de modifier les propriétés de réflexion de la surface (albédo) et assurent la protection contre les pathogènes. Elles sont cependant fragiles et peuvent être altérées par les pluies acides ou les oxydants puissants comme O_3 et NO_2 (Jetter et al., 1996).

Les cires qui recouvrent l'épiderme des organes aériens sont morphologiquement variées : rubans et rides (*Arabidopsis thaliana*), plaques orientées (*Eucalyptus*), granules de formes diverses, filaments (*Solanum tuberosum*), tubes (*Pinus radiata, Mahonia*) (Jeffree, 2006). Leur structure est polycristalline car leurs précurseurs traversent la cuticule avec un solvant transporteur qui s'évapore, permettant ainsi aux cires de cristalliser à la surface et de s'autoassembler en microcristaux. Ces microstructures constituent des surfaces d'adhésion pour les particules contenues dans l'atmosphère.

Les particules sont retenues soit par des processus électrostatiques (Tammet et al., 2001) soit par l'impaction sous l'effet du vent (Tammet et al., 2001; Alonso et al., 2005). Le type d'organe, feuille ou aiguille, sa position sur l'arbre et son âge peuvent influer sur la quantité de particules retenues. Cette quantité peut aussi jouer sur la qualité des fourrages (Kovar and Mejstrik, 1987). Ces auteurs estiment le dépôt de particules à 11.18 kg ha^{-1} pour la luzerne et 18.19 kg ha^{-1} pour le maïs, au cours d'une saison.

De ce fait, quelques auteurs ont utilisé cette propriété captatrice des feuilles et aiguilles pour analyser les particules présentes dans l'atmosphère et quantifier les dépôts qui peuvent atteindre plus de 1.5 kg ha^{-1} an^{-1} (Ibrahim et al., 1983 ; McCartney and Aylor, 1987 ; Peters and Eiden, 1992 ; Keller and Lamprecht, 1995 ; Zeller et al., 1997 ; Janson and Granat, 1999 ; Morawska et al., 1999 ; Peters and Eiden, 2002 ; Urbat et al., 2004 ; Lehndorff et al., 2006). D'autres auteurs estiment que ces dépôts ont un rôle positif en milieu urbain car la fixation des poussières atmosphériques pourrait améliorer ainsi la qualité de l'air (Beckett et al., 2000; Freer-Smith et al., 2004) et aider à l'étude de la pollution atmosphérique (Peters and Eiden, 1992 ; Rautio et al., 1998 ; Querol et al., 2002 ; Artinana et al., 2003 ; Bargagli et al., 2003 ; Hanesch et al., 2003 ; Rautio and Huttunen, 2003 ; Barnabé et al., 2005 ; Tausz et al., 2005).

La nature chimique des aérosols détermine le mode d'accumulation dans les végétaux bordant les axes routiers. Ainsi les métaux lourds (plomb, cuivre, zinc fer, …) peuvent être accumulés de façon significative (Das et al., 1989) à la surface des épidermes. Les métaux lourds sont absorbés aussi par voie racinaire à partir du sol contaminé puis soit complexés dans les cellules ou les tissus conducteurs soit véhiculés dans toute la plante (Igwebe et al., 1992).

Les effets sur les végétaux sont d'abord physiques : les particules déposées sur les cires peuvent modifier les propriétés optiques des feuilles (augmentation de l'albédo) et réduire ainsi l'énergie qui parvient aux cellules des parenchymes assimilateurs. Les ostioles des stomates peuvent être également colmatées en fonction de la taille des particules (<10 µm), et peuvent

réduire de fait les échanges diffusifs de CO_2 et de vapeur d'eau (Thompson et al., 1984 ; Farmer, 1993). Il en résulte alors un double effet sur la photosynthèse, réduction du substrat CO_2 et augmentation possible de la température foliaire par modification du bilan d'énergie (Eller, 1984) : la réduction de la transpiration diminue la dissipation thermique sous forme de la chaleur latente. Le stress thermique peut modifier les activités des enzymes du métabolisme carbone (par ex. la Rubisco activase très sensible à la température) et la photochimie (Photosystème II).

Les effets peuvent être aussi chimiques, certains polluants dégradant les cires (cf pluies acides, ozone ; (Percy and Baker, 1987 ; Lütz et al., 1990 ; Turunen and Huttunen 1990 ; Barker and Ashenden, 1992 ; Percy et al., 1992 ; Bytnerowicz et al., 1998 ; Sase et al., 1998)). Plusieurs approches méthodologiques permettent de récupérer les dépôts foliaires :

- lavage à l'eau désionisée pour les métaux lourds (Ndiokwere, 1984) ;
- films adhésifs décollant les particules adsorbées (Stripping) (Cercasov, 1985) ;
- extraction par un mélange de solvants dissolvant sélectivement la partie la plus externe de la cuticule c'est à dire les cires.

Les cuticules étant composées essentiellement d'acides gras de haut poids moléculaire, de nombreux auteurs ont mis à profit ces propriétés chimiques pour les extraire par des solvants organiques (chloroforme, (Pfirrmann et al., 1988 ; Bewick et al., 1993 ; Rautio and Huttunen, 2003), xylène, mélange tétrahydrofurane/toluène (Tobler et al., 1992)). Ces extractions sont effectuées par trempage des feuilles pendant des temps variant de quelques dizaines de secondes à quelques minutes. Sans fournir une bibliographie exhaustive, on peut relever 4 objectifs expérimentaux qui font appel à ces techniques de solubilisation des cuticules :

- Analyse de la composition chimique des cires après une pollution oxydante (Trimble et al., 1982) ou acide (Leece, 1976 ; Swiecki et al., 1982 ; Percy and Baker, 1987 ; Turunen and Huttunen 1990 ; Percy et al., 1992) ;
- Extraction des poussières dont la composition pourrait interférer sur l'analyse de la composition minérale interne de feuilles et d'aiguilles de plantes stressées (Wyttenbach et al., 1985 ; Pfirrmann et al., 1988 ; Tobler et al., 1995 ; Wyttenbach et al., 1995) ;
- Détermination de l'impact de la pollution atmosphérique sur la mouillabilité des cuticules (Garrec and Kerfourn, 1989) ;
- Isolement des dépôts particulaires retenus par les cuticules (Sase et al., 1998 ; Sase et al., 1998 ; Takamatsu et al., 2000).

C'est précisément cette dernière technique de solubilisation par un mélange de solvants que nous avons utilisée et adaptée afin d'isoler les particules avant de les quantifier (mesures néphélométriques et pesées) et d'analyser leur morphologie et leur composition minérale par spectrométrie de rayons X (EDS). Dans notre étude, nous avons utilisé les propriétés d'adhésion des aiguilles de résineux (pin sylvestre essentiellement) qui sont, selon la littérature (Shaw et al., 1994 ; Haapala, 1998 ; Rautio and Huttunen, 2003), les plus aptes à collecter les particules pour déterminer :

- les quantités de particules déposées en fonction de la distance par rapport à la source (transect autoroutier et routier) ;
- la nature des particules déposées (influence trafic routier ou autoroutier, remobilisation de poussières telluriques et activités industrielles locales).

Partie 2 : Matériel et Méthodes

2.4 Le dispositif expérimental pour l'analyse des dépôts particulaires foliaires

2.4.1 Le protocole de collecte, de conservation et de prétraitement des échantillons

Le protocole de collecte/stockage des prélèvements foliaires a été appliqué au cours des deux années d'expérimentation en période estivale et hivernale (**Site industriel d'Epierre** : en période estivale de juillet à septembre ; **Site routiers et autoroutiers** : en période estivale de juin à septembre et en période hivernale en janvier).

Sur le **site d'influence industrielle d'Epierre**, chaque placette de prélèvement est identifiée précisément et un prélèvement d'environ 40 aiguilles âgées de 1 an est réalisé sur chaque résineux. Dans le cas de l'épicéa, lors du prélèvement, les aiguilles de l'année, de 1 et 2 ans ont été séparées et disposées dans des sachets différents. Sur les **sites d'influences routières et autoroutières**, les pins de chaque placette sont identifiés et associés 2 à 2 afin de réaliser 2 prélèvements d'environ 20 aiguilles âgées de 1 an.

Tous les échantillons ont été collectés tous les mois, au cours d'une seule journée afin de minimiser l'impact des variations dues aux conditions climatiques. Les lots d'échantillons ont été ensuite stockés et conservés en chambre froide (2°C) avant prétraitement et analyse comme décrit dans le protocole.

Avant d'effectuer l'extraction et l'analyse des dépôts particulaires foliaires, une fraction de chaque échantillon a été séchée à l'étuve (+60°C) pendant deux semaines. Les aiguilles sèches ont été pesées (500 mg) et disposées dans des tubes à essais avant de procéder à l'extraction du dépôt. Afin de minimiser les risques d'erreur liés à la contamination possible des extractions par apport supplémentaire de matière organique lié à la présence d'organes foliaires dégradés, un soin tout particulier a été apporté à la sélection des aiguilles. Toutefois, malgré ces précautions, on ne peut exclure l'arrachage de petits fragments d'aiguilles lors de l'agitation qui vont se retrouver au sein du dépôt particulaire.

2.4.2 Le site industriel Thermphos Epierre

Dans l'environnement immédiat de certains sites industriels, tels que Thermphos (Epierre), des modifications de la végétation sont visibles. Ces modifications peuvent être drastiques avec la destruction de la végétation située sous le vent du panache, ou plus discrètes avec des modifications de couleur des inflorescences de végétaux tels que la vipérine (*Echium vulgare* L.) qui présente une couleur rose dans l'aire située sous le panache de l'usine. En effet, les fleurs de la vipérine sont bleues-roses au moment de l'éclosion en raison la présence d'anthocyanes. La diminution de l'acidité du suc cellulaire chez les fleurs très âgées induit un changement de couleur tendant alors du bleu violacé vers le rose. Cependant, cette modification naturelle de la coloration de l'inflorescence peut être induite par un changement du pH de l'air, de la pluie ou du sol (acidification par les émissions phosphorées). Dans la proche périphérie de l'usine, la couleur des inflorescences était totalement rose dans la majorité des stations.

Aussi, au cours de deux années d'expérimentation (période estivale 2004 et 2005), la composition chimique élémentaire du dépôt particulaire a été étudiée à proximité immédiate du site industriel de Thermphos d'Epierre en Basse-Maurienne. Cette approche a permis de valider l'efficacité de la technique d'analyse des dépôts particulaires sur les organes foliaires de différentes espèces de résineux présents sur la zone d'étude.

Le dispositif expérimental est constitué de 25 sites répartis essentiellement en fond de vallée (Figure 2.2), qui ont été sélectionnés au cours de la première année d'expérimentation, suite à une première campagne de repérage en avril 2004. A chaque site correspond un arbre unique, *Pinus sylvestris* L. ou *Pinus nigra* ssp. nigra var. 'Nigra' ou *Picea abies* (L.) Karst), d'une

hauteur d'environ 10 m, et âgé d'environ 10 ans portant des aiguilles de l'année, d'un an et de deux ans. Ce dispositif a été complété dans sa partie nord-ouest par de jeunes plants de pins sylvestre mise en place au sein des infrastructures autoroutières (Aire de Repos Saint Pierre de Belleville). Ces différentes espèces, réparties selon un maillage dense, ont permis d'obtenir des informations concernant les niveaux relatifs et la répartition spatio-temporelle d'éléments caractéristiques de la circulation routière proche et des activités industrielles (phosphore).

2.4.3 Le dispositif expérimental Routier et Autoroutier

Le dispositif expérimental a été mis en place au cours de deux campagnes d'expérimentation (campagnes estivale 2004/2005 ; campagne hivernale 2005/2006) afin de réaliser une estimation des niveaux relatifs, de la répartition et de la composition de la pollution particulaire à proximité des infrastructures autoroutières (A43) et routières (RN6) en vallée de Maurienne (Tableau 2.1). Ce plan expérimental a permis de tester en grandeur réelle l'efficacité de la technique d'analyse des dépôts particulaires sur les organes foliaires de résineux en tant qu'outil de suivi de la composante particulaire de la pollution atmosphérique.

Au cours de la première année d'expérimentation, après un repérage minutieux, un dispositif expérimental constitué de 45 placettes réparties sur 6 sites et correspondant à 4 domaines d'investigation a été mis en place au sein des emprises de l'autoroute A43 :

- les Aires de Repos (AR) ;
- les zones de péage (PE) ;
- les environnements de pleine voie (PV) sous forme de transect, avec une distance croissante par rapport à l'axe de la chaussée (0-600 m maxi).

Désignation	*Sites et Lieux d'implantation des bio-stations (45)*	
A 43		
Saint-Pierre-de-Belleville	Aire de Repos : 5 placettes	
Sainte-Marie-de-Cuines	Aire de Repos : 5 placettes	
Saint-Michel-de-Maurienne	Péage : 9 placettes *	
Saint-Rémy-de-Maurienne (Les Etalons)	Transect : 4 placettes	
A43/RN6		
Saint-Julien-Montdenis	Transect : 14 placettes *	Partie Basse : 5 placettes
		Partie Moyenne : 6 placettes
		Partie Haute : 3 placettes
RN6		
La-Chapelle	Transect : 8 placettes	

* prélèvement sur végétaux en place et implantés.

Tableau 2.1 : Sites et lieux d'implantation des bio-stations

Chaque placette était composée de 4 plants de *Pinus sylvestris* (L.), résineux âgés de 4 ans d'une hauteur de 1,2 m environ et comportant des aiguilles de l'année, d'un an et de deux ans. La mise en place de Pins de même âge, même hauteur, même provenance assure une homogénéité des sites implantés permettant ainsi d'éliminer un facteur de variation individuel et de choisir les sites les mieux adaptés ainsi que le nombre d'individus sur chacun de ces sites.

Cette normalisation permet d'envisager des mesures plus précises des niveaux globaux et des variations de la pollution atmosphérique particulaire. Cependant, ce choix implique un entretien et un suivi régulier de la santé des plantations. Ce dispositif était complété par 21 placettes constituées de pins sylvestres déjà en place sur la zone d'étude.

La maintenance des sites et l'entretien des arbres ont été réalisés conjointement par la SFTRF et l'INRA. Il a été nécessaire de remplacer, sur plusieurs points, les arbres au cours de l'expérimentation en raison d'une destruction partielle ou totale par la faune locale et des actes de vandalisme.

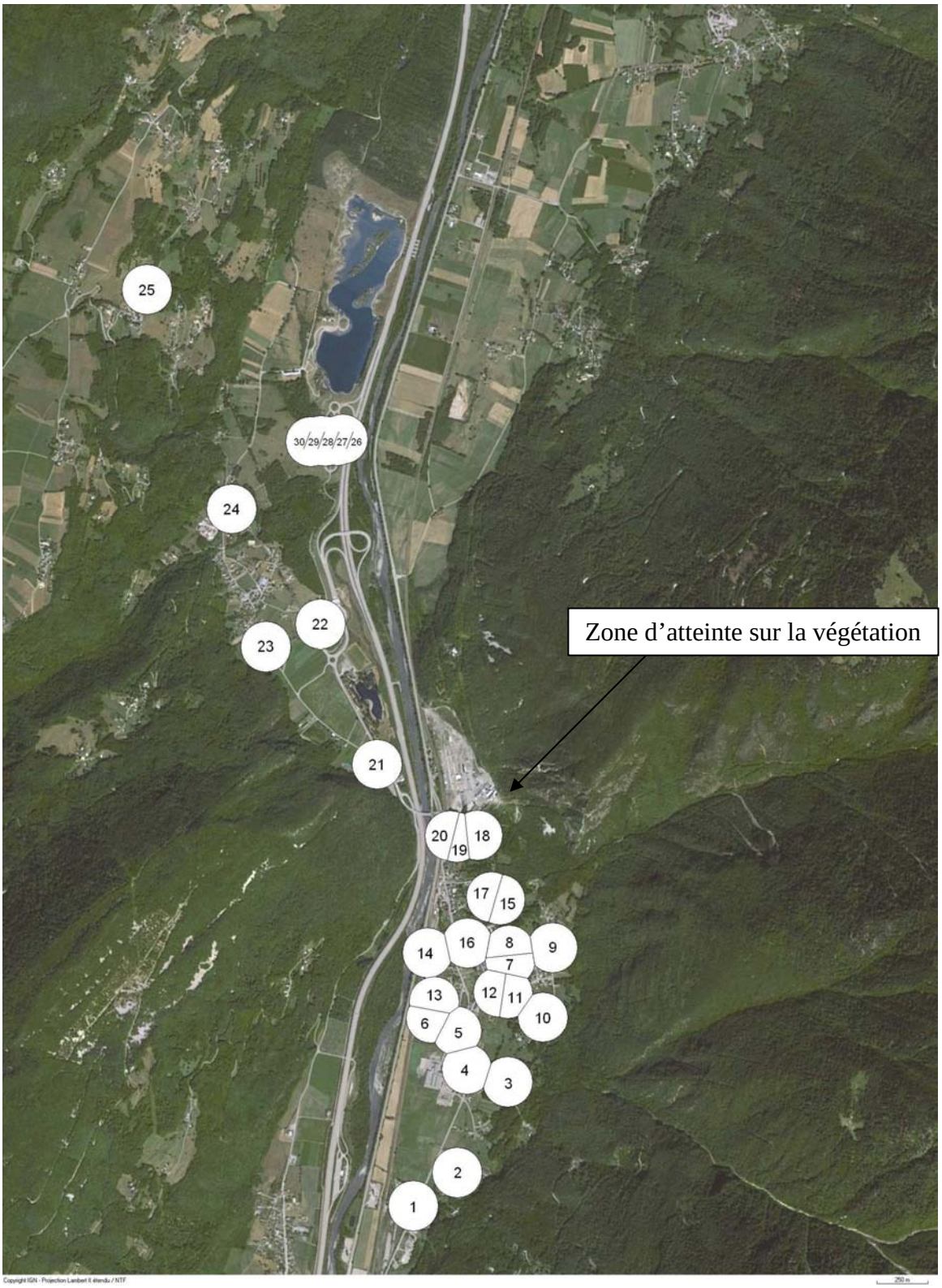


Figure 2.2 : Carte de répartition des points de prélèvements situés à proximité du site industriel de l'usine Thermphos d'Epierre (Copyright IGN – Projection Lambert II étendu / NTF)

2.5 L'extraction et l'analyse des dépôts particulaires foliaires

En raison de la grande variété de composés chimiques hydrophobes présents à la surface des organes foliaires, le choix des solvants revêt une importance capitale afin de dissoudre les cires épicuticulaires et d'extraire, avec la plus grande efficacité possible, la plus grande quantité d'éléments solides déposés à la surface sans porter atteinte à l'organe foliaire en lui-même. Aussi, nous avons utilisé un mélange d'extraction non chloré (Tobler et al., 1992) constitué de solvants organiques anhydres, toluène (solvant apolaire) et tétrahydrofurane (solvant plus polaire) (rapport 1/1, volume/volume).

2.5.1 Le protocole d'extraction du dépôt (Figure 2.3)

L'extraction du dépôt particulaire est réalisée sous hotte à flux laminaire, par immersion et agitation pendant 100 s des lots d'aiguilles sèches dans 20 ml de solvant d'extraction. Le temps d'extraction court permet de ne solubiliser que les lipides cuticulaires solubles (SCL) et d'extraire les particules, sans altérer les polymères lipidiques insolubles de la cutine et les lipides constitutifs des membranes cellulaires. Les SCL comprennent les cires épicuticulaires, présents à la surface des feuilles, et des cires intracuticulaires imprégnées de cutine (un contrôle de l'efficacité de l'extraction à différents temps d'immersion des feuilles a été effectué à partir d'observations au MEB (Figure 2.4)). Comme précédemment indiqué, afin de minimiser les risques d'erreur liés à la contamination possible des extractions par apport organique induits par la présence d'organes foliaires dégradés, un soin tout particulier est apporté à la sélection des aiguilles, ce qui n'exclut pas une contamination de l'extrait par des fragments d'aiguilles arrachés lors de l'agitation.

a **b**

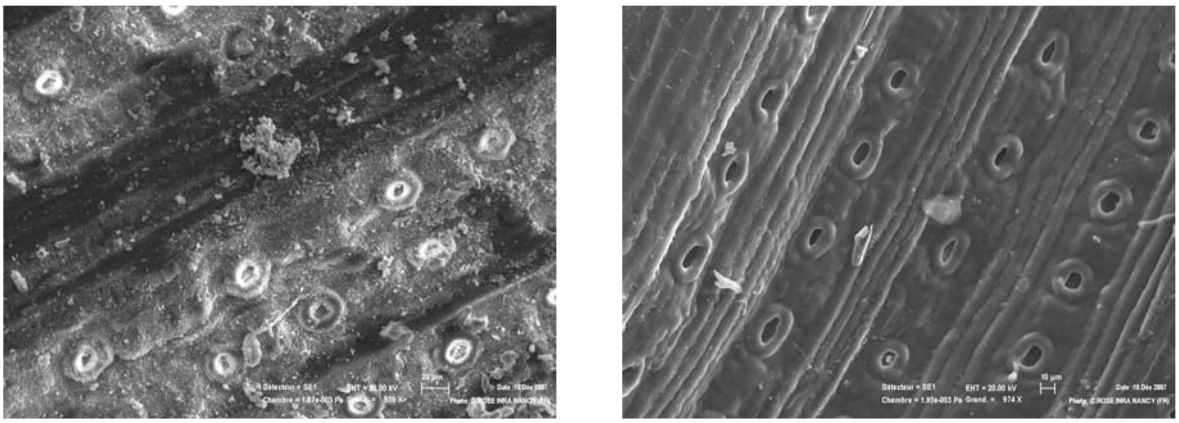


Figure 2.4 : Surfaces d'aiguilles de *Pinus sylvestris* L. avant (**a**) et après (**b**) extraction des dépôts particulaires foliaires au solvant toluène / tétrahydrofurane

2.5.2 Les mesures des particules en suspension (MES) par néphélométrie : la turbidité

Afin de s'affranchir des opérations de micropesée, une estimation des masses de particules en suspension a été testée par mesure de la turbidité des solutions. L'appareil de mesure utilisé est un néphélomètre à LED infrarouge (Hanna Instruments, LP 2000), afin d'éviter des erreurs de mesure liées à la coloration de l'échantillon. Cette technique de mesure très utilisée dans le domaine du contrôle de la qualité des eaux potables et le traitement des eaux usées constitue aujourd'hui une référence dans les laboratoires d'analyses. L'unité de mesure est le NTU (Nephelometric Turbidity Unit). L'application de la méthode néphélométrique à la mesure de particules en suspension dans le solvant d'extraction a été testée comme suit :

Protocole d'extraction du dépôt	
1	Séchage à l'étuve (60°C) des échantillons
	↓
2	Pesée d'un aliquote de l'échantillon (masse d'aiguilles ≈ 500 mg)
	↓
3	Extraction des dépôts particulaires par agitation pendant 100 s dans 20 ml de mélange THF/toluène (1/1 v/v)
Quantification des particules	
4	Mesure néphélométrique à 860 nm d'un aliquote (10 ml) de la solution d'extraction
	↓
5	Filtration sur filtre nylon Millipore à 0,2 µm et séchage à l'étuve à 60° pendant 48h
	ou ↓
6	MicroPesée des particules sur filtre
	↓
7	Fixation sur portoir et stockage en atmosphère sèche avant analyse
Etude des dépôts particulaires collectés	
8	Observation des surfaces d'aiguilles, des agrégations de particules sur filtre : Microscopie à Balayage (MEB)
	↓
9	Analyse de la composition chimique élémentaire des particulaires collectés sur filtre : Spectrométrie par sélection d'énergie (EDS) couplée à la Microscopie à Balayage (MEB)

Figure 2.3 : Protocole d'analyse des dépôts particulaires foliaires

Le protocole de validation de la méthode néphélométrique

Le protocole expérimental prévoit que le prélèvement soit effectué uniquement sur les aiguilles de un an. Associé à un nombre limité de plants de *Pinus sylvestris* mis en place ces 2 paramètres sont limitants pour l'expérimentation. La durée de l'expérimentation implique que ces plants puissent être prélevés régulièrement, de manière uniforme, au cours des 2 années (6 prélèvements minimum par an) sans modifier significativement les potentialités d'assimilation des plants et donc les capacités de développement de l'appareil végétatif.

- *La première étape* de mise au point de la méthode vise à définir le rapport optimal masse d'aiguilles/quantité de dépôts particulaires extraits. La quantité importante de l'échantillonnage d'essai a permis de réaliser une gamme de masse comprise entre 60 mg et 2 g d'échantillon (échantillonnage effectués sur 1 arbre unique : site d'Epierre).
- *La seconde étape* du protocole a consisté à mettre en relation les mesures néphélométriques et la masse de particules collectée sur le filtre

Ce protocole de validation a été étendu aux aiguilles des autres espèces utilisées en complément sur le site expérimental d'Epierre (Pin noir, Epicéa).

2.5.3 Le traitement post extraction / Les mesures des particules en suspension par pesée

Après extraction et quantification par mesure néphélométrique, le dépôt particulaire en suspension dans le solvant (également appelé MES) est récupéré par filtration sous vide sur filtre nylon Millipore (diamètre 13 mm, porosité 0,2µm) puis séché à l'étuve (60°, 48 heures). Une micropesée des filtres nylon Millipore (diamètre 13 mm, porosité 0.2µm) est réalisée, avant et après filtration, afin de connaître la masse du dépôt particulaire foliaire extrait (WP). Une autre estimation du dépôt est obtenue par pesée des aiguilles extraites avant (Mt0) et après extraction et séchage prolongé à l'étuve (Mt1). Les filtres sont ensuite disposés et fixés par un adhésif double face sur des portoirs en aluminium ('pin stub').

2.5.4 L'observation des surfaces foliaires / L'analyse de la composition chimique élémentaire des filtres

Après mise en place des échantillons sur les portoirs, l'analyse de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires de l'ensemble des filtres a été réalisée par **spectrométrie par sélection d'énergie (EDS ; détecteur EDS Oxford Instrument EDS ATW)** couplée à la microscopie électronique à balayage **(MEB LEO 1450 VP)**. Cette méthode de dosage chimique est non destructive.

2.5.4.1 L'interaction Electron / Matière

L'interaction entre les électrons primaires du faisceau incident et les atomes de l'échantillon se traduit par une poire de diffusion (Annexe 2.16) dont la profondeur dépend de l'énergie du faisceau incident.

- Lorsque les électrons primaires du faisceau incident entrent en contact avec les atomes de l'échantillon, ils donnent lieu à l'émission d'**électrons secondaires** de faible énergie (environ 50 eV) dans les couches superficielles proches de la surface de l'échantillon (moins de 10 nanomètres). Ils permettent d'obtenir des images de bonne qualité et renseignent sur la topographie de l'échantillon.
- On parle d'**électrons rétrodiffusés** (back-scattered electrons) lorsque les électrons primaires du faisceau incident entrent en contact avec les noyaux d'atomes de l'échantillon,

et réagissent de façon élastique avec eux. Les électrons rétrodiffusés d'énergie élevée (jusqu'à 30 KeV), pénètrent plus profondément dans l'échantillon. La rétrodiffusion des électrons dépend du numéro atomique des atomes constituant l'échantillon (image avec contraste chimique).

- Lorsque les électrons incidents déplacent un électron proche du noyau de l'atome vers une couche plus externe, ce dernier devient excité. Il revient à son état fondamental par émission d'un photon X de longueur d'onde et d'énergie caractéristique de l'atome excité permettant une analyse chimique qualitative et semi-quantitative de l'échantillon.

2.5.4.2 Le principe de la microanalyse X

La **spectrométrie des rayons X par sélection d'énergie** (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), a été employée afin de mesure la longueur d'onde des photons émis sous l'impact du faisceau d'électrons primaires. Cette méthode d'analyse utilise les mécanismes de transfert d'énergie du photon absorbé dans une diode semiconductrice en un certain nombre de paires électrons-trous dont on mesure le courant résultant. Les rayons X sont collectés par un détecteur Si(Li). La spectrométrie par dispersion d'énergie permet de détecter simultanément les photons X dans une large bande d'énergie. L'avantage de la technique EDS réside dans la simplicité de fonctionnement en permettant une analyse semi-quantitative rapide de la zone analysée de tous les éléments du tableau périodique à partir du Bore (Z=4) tout en présentant une grande efficacité de détection en termes de nombre de photons X mesurés pour une quantité d'électrons incidents.

Toutes les analyses chimiques des dépôts particulaires foliaires ont été effectuées à une tension de 20 kV en vide partiel (70 Pa). Le temps d'acquisition pour chaque mesure est de 50 s. Pour chaque échantillon, les mesures ont été réalisées sur 4 zones d'analyses adjacentes (450 x 300 µm) représentant une zone totale de 1800 x 1200 µm (grandissement x 200).

Les éléments identifiés pour chaque dépôt foliaire étaient : C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe et Cu. La limite de détection se situe aux environs de 150 à 200 ppm pour des éléments à poids atomique moyens ou légers.

Le traitement correctif des mesures a été fait à l'aide d'un programme de déconvolution de pics par rapport au bruit de fond (programme de type ZAF) (XPP).

La méthode de dosage chimique EDS est considérée comme semi-quantitative pour les échantillons que nous analysons en raison de l'absence actuelle de standards présentant les caractéristiques du dépôt particulaire. La difficulté d'établissement du standard est liée à la forte variabilité de sa composition chimique du dépôt ainsi qu'à sa structure tridimensionnelle induite par son hétérogénéité.

L'ensemble des résultats obtenus par la méthode EDS après traitement est exprimé en ppm d'élément au sein du dépôt particulaire foliaires.

2.6 Le traitements statistiques

Le dépôt particulaire est un mélange complexe d'éléments d'origine naturelle (particules telluriques, pollens, spores de champignons, microorganismes, …) et d'origine anthropique (Figure 2.5).

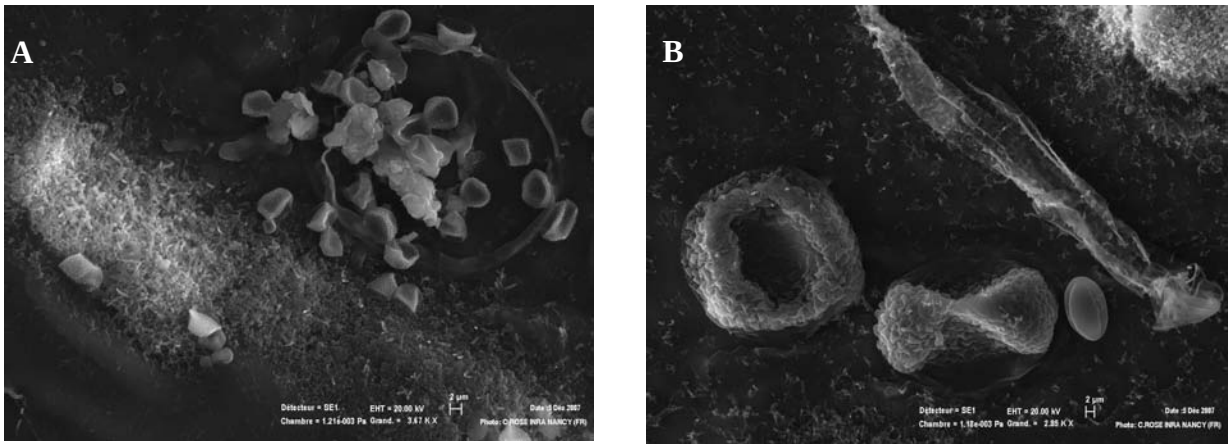


Figure 2.5 : Surface d'aiguille de *Picea abies* (L.).
A : G x 3670. A gauche, formations de cires recouvrant l'ostiole des stomates ; à droite, dépôts d'éléments d'origine biologique (pollen et spores).
B : G x 2850. Structures biologiques retenues sur les cires ; En haut à droite, formations de cires recouvrent l'ostiole des stomates.

Cette formation complexe est dépendante :

- des **apports naturels** par le vent par mise en suspension et déposition de particules d'origine telluriques, de pollens, …
- des **apports anthropiques** liés :
  - aux émissions véhiculaires directes (émissions à l'échappement) et indirectes (resuspension particulaire par effet de souffle des véhicules en circulation). Dans le cas de notre étude des sites de proximité routière/autoroutière, on distinguera dans le trafic global la composante Poids Lourds de la composante Véhicules Légers afin de tenter d'analyser quel type de véhicules est susceptible d'influencer significativement les variations mensuelles de la composition chimique élémentaire du dépôt foliaire (Figure 2.6 et 2.7).
  - aux émissions industrielles : variation de la production de P_2O_5 de l'usine Thermphos d'Epierre (Figure 2.8).

Ainsi, la quantité de particules déposées à la surface des organes foliaires et formant le dépôt peut être influencé par différents facteurs stationnels ou environnementaux tels que la distance à la source d'émission ou les conditions climatiques.

Concernant **les conditions climatiques**, nous distinguerons deux paramètres :

- **les Précipitations** (Figure 2.9). Elles peuvent intervenir sur la composition chimique élémentaire du dépôt particulaire foliaire :
  - **par apport :** en lessivant l'atmosphère, conduisant à une déposition humide de particules à la surface des organes foliaires,
  - **par élimination :** en lessivant les surfaces foliaires, éliminant ainsi les particules faiblement fixées par les cires cuticulaires.
- **l'Humidité Relative (HR%)** (Figure 2.10), qui peut intervenir sur le dépôt par les dépositions occultes lorsqu'on approche la saturation (point de rosée).

Cette dernière variable est délicate à manipuler dans la mesure où l'HR peut baisser dans la journée par suite à une augmentation de la température de l'air alors que la pression de vapeur reste sensiblement constante et que le déficit de pression de vapeur augmente.

Variable Trafic routier et autoroutier

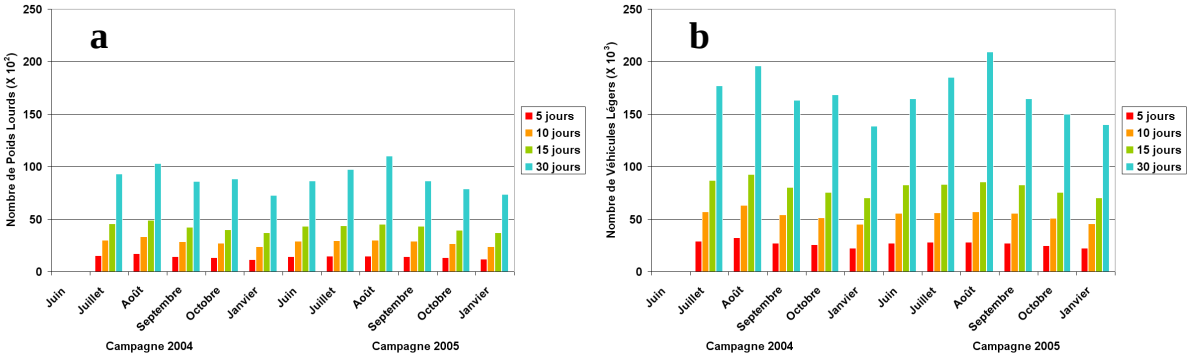


Figure 2.6: Variation du trafic routier sur la Route Nationale 6 pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005). Station d'Argentine. a) Nombre de Poids Lourds (Véhicules X 100) ; b) Nombre de Véhicules Légers (Véhicules X 1000).

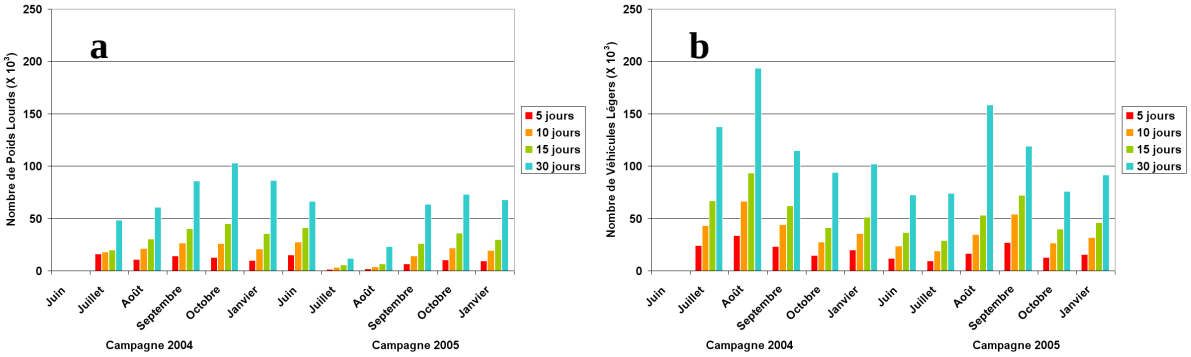


Figure 2.7: Variation du trafic autoroutier sur l'Autoroute A43 (en milliers de Véhicules) pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005). Péage de Saint-Michel-de-Maurienne. a) Nombre de Poids Lourds ; b) Nombre de Véhicules Légers.

Variable Production P_2O_5 (usine Thermphos Epierre)

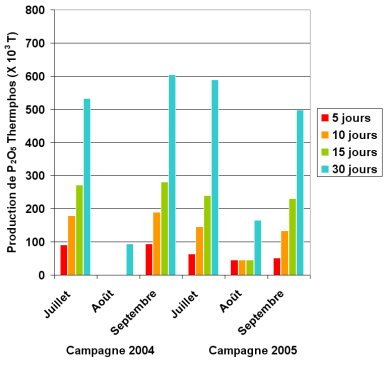


Figure 2.8 : Production de P_2O_5 Thermphos Epierre (en milliers de Tonnes) pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005).

Variables climatiques étudiées : Pluviométrie et Humidité Relative

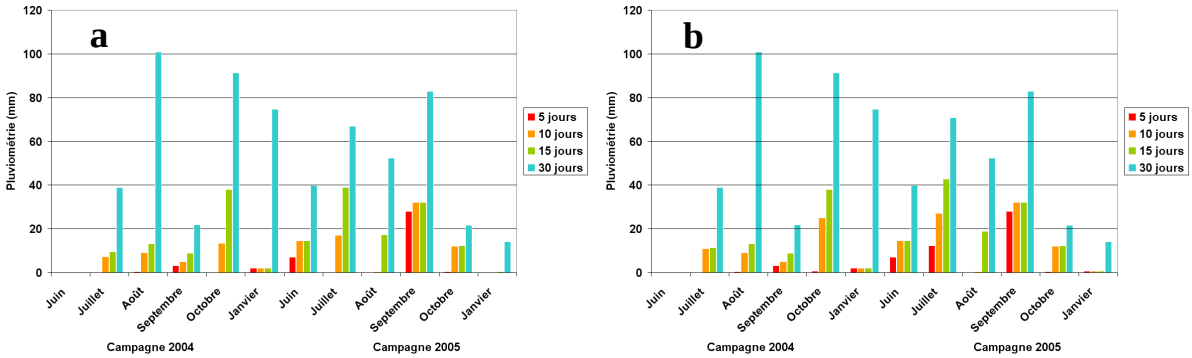


Figure 2.9 : Variations de la Pluviométrie totale (mm) pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005). a) Sainte-Marie-de-Cuines ; b) Saint-Michel-de-Maurienne.

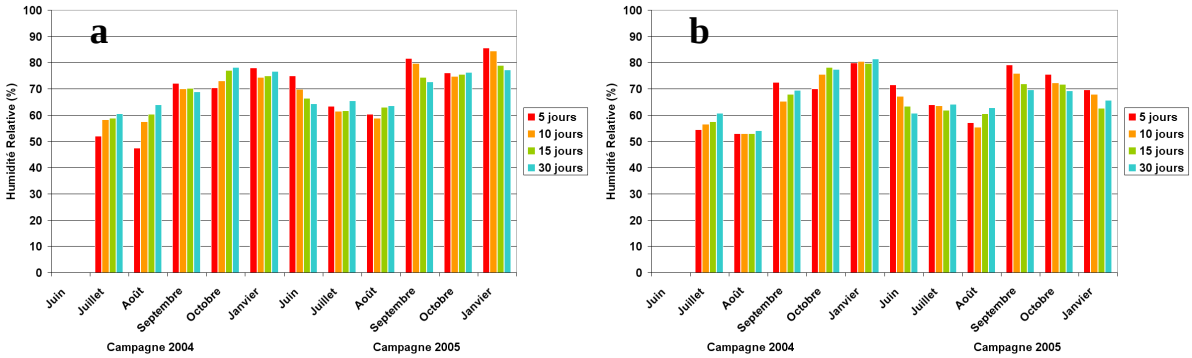


Figure 2.10 : Variations de l'Humidité Relative moyenne (%) pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005). a) Sainte-Marie-de-Cuines ; b) Saint-Michel-de-Maurienne.

Au plan physiologique, c'est le déficit de pression de vapeur (VPD) qui conditionne les échanges de vapeur d'eau plante-atmosphère par la voie stomatique.

Dans ce travail sur les particules, nous avons retenu l'humidité moyenne de la période qui est la somme des humidités relatives nocturnes et diurnes sur une période donnée. Plus on s'approche de la saturation la nuit (ou en cas de pluies) c'est à dire de HR 100%, (ou d'un déficit de Pression de vapeur nul = 1-HR%), plus les dépositions occultes et/ou le lessivage peuvent être importants lors du refroidissement nocturne de la masse d'air. Lorsque sa température atteint le point de rosée, il y a formation de brouillards ou de rosées qui participent aux précipitations occultes sur les végétaux à proximité du sol.

Les traitements statistiques ont eu pour objectif de mettre en relation les mesures de composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires avec ces différentes variables de façon à déterminer leur impact respectif sur le dépôt. Les opérations de traitement des données et de modélisation statistique ont été testés par analyse de la variance ANOVA à l'aide du logiciel SAS (SAS version 8.0) selon 4 modalités temporelles (5, 10, 15 et 30 jours). Selon les sites étudiés, différents modèles ont ainsi été utilisés afin de tester les variations mensuelles estivales ainsi que les variations saisonnières des dépôts foliaires.

2.6.1 Traitement « Effet Mois » et « Effet Saison » sur les dépôts particulaires

Afin d'analyser la significativité des variations mensuelles et saisonnières de la masse des dépôts particulaires foliaires ainsi que de la composition chimique élémentaire du dépôt, 2

modèles (Modèle 1a et 1d) prenant en compte les variables explicatives : **Année de prélèvement** des échantillons, **Mois de prélèvement** ou **Saison de prélèvement** ainsi que les interaction entre variables **Année*Mois et Année*Saison**, ont été utilisés.

2.6.2 Traitement « Effet Trafic » « Effet Production P_2O_5 » sur les dépôts particulaires (en période estivale)

Dans un second temps, les variations mensuelles des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire, ont été analysées selon quatre variables explicatives. Ont été retenues les variables climatiques suivantes :

- **Précipitations,** en mm = somme des précipitations au cours du pas de temps étudié ;
- **Humidité Relative,** en % = moyenne des HR au cours du pas de temps étudié.

Selon le site étudié, ces deux paramètres climatiques ont fait appel aux données de la station météorologique de Sainte-Marie-de-Cuines situées en Basse-Maurienne ou de Saint-Michel-de-Maurienne, en Moyenne-Maurienne. Les paramètres **Précipitations** et **Humidité relative** ont été respectivement nommés **P_SMC / H_SMC et P_SMM / H_SMM**. En raison de leur variabilité dans le temps, ces deux variables Précipitations et Humidité Relative ont été étudiés selon 4 pas de temps par rapport à la date de prélèvement, à 5 jours (avant le prélèvement) puis à 10, 15 et 30 jours. L'humidité relative varie de 60 à 80% avec un minimum en juillet-août lié à l'augmentation des températures moyennes diurnes et présente une faible variation quel que soit le pas de temps.

Les variations de ces deux paramètres, **Précipitations et Humidité relative** pour les 2 stations sont présentées dans les Figures 2.8 et 2.9.

Selon les hypothèses d'impact (trafic routier, autoroutier ou émissions industrielles), aux 2 variables du modèle s'ajoutent 3 variables explicatives liées aux activités anthropiques :

- La variable **Distance à la source** (échelle logarithmique ; **RN6**, **A43**, ou **usine Thermphos Epierre)** a été choisie afin d'étudier la diffusion de la pollution particulaire par rapport aux sources potentielles d'émissions retenues. Ces distances sont demeurées constantes pour chacune des sources au cours des différentes campagnes de prélèvement (Pas pris en compte pour l'étude du site de Référence et des Types d'Infrastructure).
- la variable **Trafic Routier RN6** et **A43** correspondant au **Trafic Poids Lourds et Véhicules Légers** sur la Route Nationale 6 et sur l'Autoroute A43;
- la variable **Production de P_2O_5 de l'usine Thermphos d'Epierre**. Cette variable est une indication des émissions potentielles de Phosphore dans l'atmosphère mais ne fournit pas des informations sur les quantités réellement émises (Utilisées pour l'étude du site de Référence et du site d'Epierre).

Les variations du trafic routier, autoroutier et de la production de P_2O_5 de l'usine Thermphos d'Epierre sont présentées dans les Figures 2.6, 2.7 et 2.8.

2.6.3 Traitement « Effet Trafic/Saison » et « Effet Production P_2O_5/Saison »

L'analyse des variations saisonnières de masse des dépôts particulaires foliaires et de concentration des éléments chimiques constitutifs du dépôt a été menée en fonction de 3 à 4 variables explicatives.

Les modèles retenus ont pris en compte les mêmes variables : **Distance à la source**, **Trafic Routier RN6 et A43**, **Production de P_2O_5 de l'usine Thermphos d'Epierre**. Cependant, en raison des fortes variations des variables climatiques entre saison, et afin d'éviter toute redondance avec la variable **Saison de prélèvement**, le modèle « Effet Saison » ne prend pas en compte les variables **Précipitations et Humidité relative**.

Tableau 2.2 : Récapitulatif des traitements statistiques appliqués aux données

Site/Données	Effet	Traitement statistique
Site de Référence		
Référence données estivales	Mois Trafic Production	Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année* Mois Modèle 1b : Elément/Masse = Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds + Trafic Véhicules Légers Modèle 1c : Elément/Masse = Pluviométrie + Humidité_Relative + Production P_2O_5
Référence données annuelles	Saison Trafic/Saison Production/Saison	Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année* Saison Modèle 1e : Elément/Masse = Saison + Trafic_Poids Lourds + Trafic Véhicules Légers Modèle 1f : Elément/Masse =Saison + Production P_2O_5
Site Industriel		
Industriel données estivales	Mois Trafic Distance verrou Production	Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année* Mois Modèle 2a : Elément/Masse = Log_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds + Trafic Véhicules Légers Modèle 2aS : Elément/Masse = Log_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative Modèle 2b : Elément/Masse = Log_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Production de P_2O_5 de l'usine Thermphos
Par Type d'infrastructure		
Routiers/Autoroutiers données estivales	Mois Trafic	Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année* Mois Modèle 3a : Elément/Masse = Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds + Trafic Véhicules Légers
Routiers/Autoroutiers données annuelles	Saison Trafic/Saison	Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année* Saison Modèle 3b : Elément/Masse = Trafic_Poids Lourds + Trafic Véhicules Légers + Saison
Site par Site		
Routiers/Autoroutiers données estivales	Mois Trafic	Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année* Mois Modèle 3c : Elément/Masse = Log_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds + Trafic Véhicules Légers
Routiers/Autoroutiers Données annuelles	Saison Trafic/Saison	Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année* Saison Modèle 3d : Elément/Masse = Log_Distance + Trafic_Poids Lourds + Trafic Véhicules Légers + Saison

Partie 3 : Résultats

2.7 Les résultats du protocole expérimental

2.7.1 La relation Turbidité / Masse de particules déposées sur le filtre

Après extraction, les mesures de turbidimétrie et de masse de particules déposées sur les filtres ont permis d'établir pour chaque espèce étudiée une relation entre la turbidité de la solution et la masse de particules extraites. La turbidité (Nephelometric Turbidity Measure, NTM) a été mesurée à partir de lots d'aiguilles de 0,15 à 2 g ; la masse de particules (Weight of Particles, WP) a été déterminée par pesée des filtres à 0,2 µm.

Espèce	*Pinus sylvestris* L.	*Pinus nigra*	*Picea abies* L.
NTM	11,42 * WP	11,83 * WP	11,98 * WP
R^2	0,9961	0,9955	0,9949
n	90	90	90
WP (en mg)	NTM / 11.42	NTM / 11.83	NTM / 11.98

Tableau 2.3 : Relations **Mesure Néphélométrique de la Turbidité (NTM) / Masse de Particules déposées sur le filtre (WP)** établies pour les espèces étudiées

Les erreurs de mesures liées à la sensibilité des appareils pour de faibles quantités de particules en suspension sont susceptibles d'induire de légères variations conduisant à une sous-estimation des quantités de particules extraites (masses de dépôt particulaire inférieures à 0,5 mg). Cependant, la linéarité de la relation permet de déterminer directement, à partir de la mesure de turbidité, la masse de particules déposées à la surface des aiguilles et extraites, évitant ainsi la longue phase de micropesées des filtres avant et après extraction des dépôts particulaires foliaires (Tableau 2.3 ; Figure 2.11).

2.7.2 La détermination de la masse initiale optimale d'aiguilles sèches

2.7.2.1 La relation masse d'aiguilles sèches / masse de particules sur le filtre

La détermination de la masse initiale d'aiguilles permettant une efficacité optimale du processus d'extraction des dépôts particulaires foliaires est un paramètre essentiel dans la reproductibilité des mesures d'extraction des dépôts particulaires foliaires. En raison des formes très variables des aiguilles d'une espèce de conifère à l'autre, il a fallu définir la quantité d'aiguilles à utiliser correspondant à une masse suffisante d'échantillon identique pour toutes les espèces pour un processus d'extraction des dépôts optimal.

A partir des données issues de la gamme étalon établie avec des masses de lots d'aiguilles comprises entre 0,15 et 2 g d'échantillon, on constate que la relation **Masse sèche avant extraction (Mt0) /Masse de particules déposées sur le filtre (micropesées, WP)** ne présente pas une linéarité sur la totalité de la gamme d'étalonnage. Au-delà de 1 g d'aiguilles (ou 0,75 g dans le cas de l'épicéa), on observe une plus grande dispersion des masses de particules déposées sur le filtre et une diminution de celles-ci par rapport à la relation linéaire déterminée pour des masses d'échantillonnage d'aiguilles inférieures à 1 g (ou 0,75 g) (Figure 2.12).

Au regard de ces résultats, deux hypothèses sont proposées pour expliquer la baisse de la turbidité pour une masse d'échantillonnage dépassant 1 g d'aiguilles sèches :

- la baisse de la turbidité est liée à une réduction de l'efficacité de l'agitation des aiguilles dans le solvant d'extraction en raison de contraintes de frottement trop importantes du fait d'un trop grand nombre d'aiguilles ;

- la diminution de la masse de particules déposées est induite par un accroissement des pertes lié à une moindre efficacité de récupération des particules extraites avec une masse d'aiguille trop grande pour un volume de solvant donné.

Dans le cas de *P. sylvestris* L. et de *P. nigra*, la 1ère hypothèse semble la plus probable. En effet, la forme curviligne des aiguilles de *P. nigra* est susceptible d'intervenir sur l'extraction en limitant l'agitation par frottement sur les parois des tubes à essai. On peut supposer que la 2nde hypothèse (accroissement des pertes) est peu envisageable en raison du faible nombre d'aiguilles nécessaires à l'obtention de la masse d'échantillon comparativement aux autres espèces. Dans le cas de *P. abies*, le problème lié à la masse d'aiguilles utilisée pour l'extraction des dépôts se pose d'une manière plus prononcée. En effet, les aiguilles d'épicéa sont plus courtes et il est donc nécessaire de disposer de plus d'aiguilles afin d'obtenir une masse équivalente.

2.7.2.2 La relation masse d'aiguilles sèches / turbidité (NTU)

A partir de la gamme étalon établie avec des masses d'échantillon comprises entre 0,15 et 2 g, on constate que la relation **Masse sèche avant extraction (Mt0) / Turbidité (NTM)** n'est pas linéaire sur la totalité de la gamme (Figure 2.13). En effet, au-delà de 1 g d'aiguilles (0,75 g pour l'épicéa), on observe une dispersion plus importante des mesures de turbidité associée à une diminution de ces valeurs par rapport à la relation linéaire déterminée pour des masses d'échantillonnage inférieures à 1 g (ou 0,75 g) (Figure 2.13). Les 2 hypothèses précédemment émises peuvent être avancées afin d'expliquer cette diminution (diminution de l'efficacité de l'agitation ; accroissement des pertes). Ces résultats suggèrent que la diminution de la quantité de particules extraites et déposées sur les filtres est liée à une baisse de l'efficacité de l'extraction et confirment la première hypothèse énoncée. Ces données ne sont cependant pas incompatibles avec l'hypothèse d'un accroissement des pertes pour des masses importantes d'échantillon.

Le Tableau 2.4 présente l'ensemble des relations NTM = f(masse sèche) obtenues avec les 3 espèces utilisées.

Espèce	*Pinus sylvestris* L.	*Pinus nigra*	*Picea abies* L.
Masse	**<1 g**		**<0,75 g**
NTM	$16{,}066.\ 10^{-3} * Mt0$	$19{,}085.\ 10^{-3} * Mt0$	$23{,}498.\ 10^{-3} * Mt0$
R^2	0.9955	0.9909	0.9912
n	48	48	39
Masse	**>1 g**		**>0,75 g**
NTM	$10{,}57.\ 10^{-3} * Mt0 + 5{,}173$	$16{,}.442.\ 10^{-3} * Mt0 + 1{,}7998$	$18{,}711.\ 10^{-3} * Mt0 + 3{,}1897$
R^2	0,9669	0,9913	0,9922
n	42	42	51

Tableau 2.4 : Relation **Masse sèche avant extraction (Mt0) / Turbidité (NTM)** établie pour les espèces étudiées dans la gamme 0 à 1 g et au-delà de 1 g (0,75 g pour l'épicéa)

Le Tableau 2.5 présente l'ensemble des relations WP (masse de particules sur filtre) = f(Mt0, masse sèche) obtenues avec les 3 espèces utilisées.

Espèce	*Pinus sylvestris* L.	*Pinus nigra*	*Picea abies* L.
Masse	**<1 g**		**<0.75 g**
WP	$1{,}4371.\ 10^{-3} * Mt0$	$1{,}6878.\ 10^{-3} * Mt0$	$1{,}9531.\ 10^{-3} * Mt0$
R^2	0.9945	0.994	0.9985
n	48	48	39
Masse	**>1 g**		**>0.75 g**
NTM	$0{,}8997.\ 10^{-3} * Mt0 + 0{,}538$	$1{,}2608.\ 10^{-3} * Mt0 + 0{,}3442$	$1{,}4514.\ 10^{-3} * Mt0 + 0{,}4331$
R^2	0,9714	0,9865	0,9884
n	42	42	51
Rapport WP/FS	0,18	0,18/0,20	0,21/0,24

Tableau 2.5 : Relation **Masse sèche avant extraction (Mt0) / Masse de particules extraites (WP)** établie pour les espèces étudiées.

***Pinus sylvestris* L.**

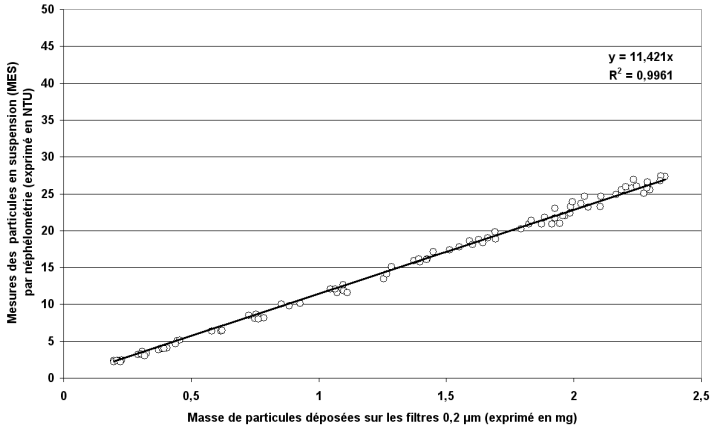


Figure 2.11 : Relation entre la turbidité de la solution d'extraction (NTU) et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres WP (mg).

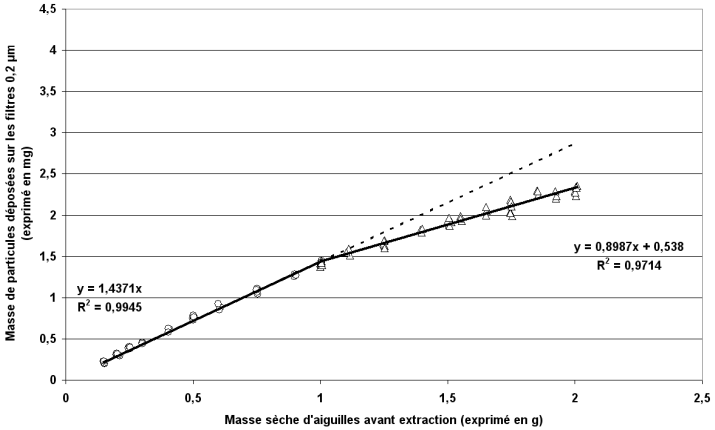


Figure 2.12 : Relation entre la masse de particules extraites et déposées sur les filtres WP (mg) et la masse d'aiguilles sèches échantillonnées Mt0 (g).

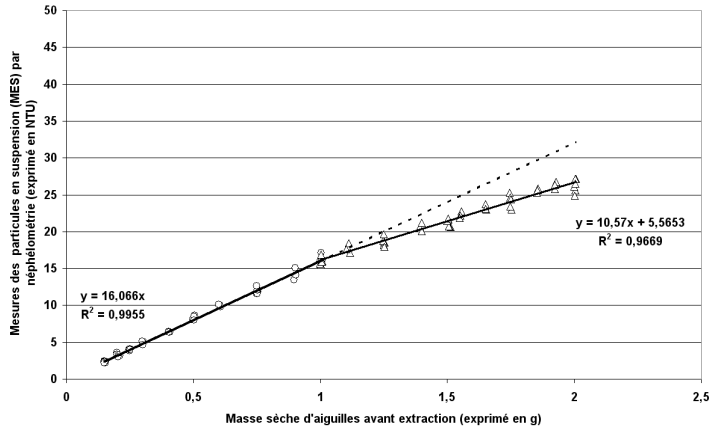


Figure 2.13 : Relation entre la turbidité de la solution d'extraction (NTU) et la masse d'aiguilles sèches échantillonnées Mt0 (g).

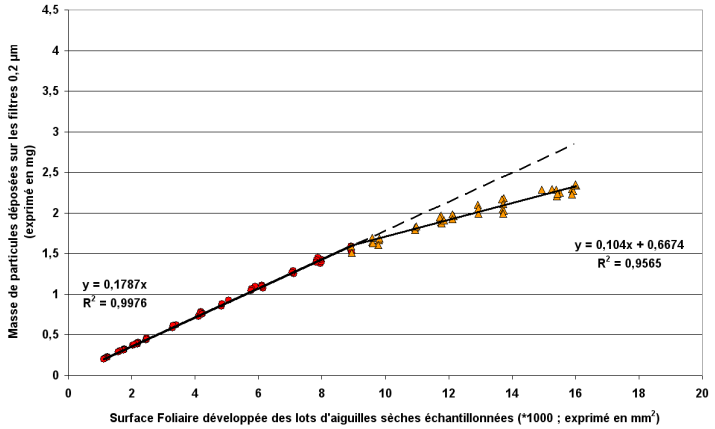


Figure 2.14 : Relation entre la masse de particules déposées sur les filtres WP (mg) et la surface foliaire développée des aiguilles échantillonnées FS (mm^2).

Cette modification de la relation entre la masse sèche d'aiguilles et la quantité de particules extraites est commune à toutes les espèces étudiées. On l'observe également pour la relation **Masse de particules extraites (WP) / Surface foliaire (FS)** établie ci-après. Ce rapport compris entre 0,18 et 0,24 (selon l'espèce considérée) est constant pour une gamme de masses d'aiguilles sèches comprises entre 0,15 et 1 g (ou 0,75 g dans le cas de l'épicéa). Cette constance du rapport met en évidence des capacités de rétention comparables et des masses de particules par unité de surface similaires pour les lots échantillonnées dans le cadre de la mise au point du protocole d'extraction des dépôts particulaires et d'étude de la MES.

Au-delà d'une masse seuil de 1g (ou 0,75g) d'aiguilles sèches, la rupture de la linéarité du rapport **Masse de particules extraites (WP) / Surface foliaire (FS)** traduit une baisse de la quantité de particules extraites alors que la surface totale des aiguilles augmente (Figure 2.14).

Une relation similaire a été établie pour la relation **Mesures Néphélométriques (NTM)** (exprimées en NTU) **/ Masse d'aiguilles (Mt0)**, la mesure étant directement liée à la masse de particules en suspension dans la solution d'extraction et déposée sur les filtres.

Cette modification traduit une réduction de l'efficacité d'extraction pouvant être liée, entre autres, à une moins bonne agitation de la solution pour des masses d'échantillon importante et à une récupération incomplète des particules extraites en raison du grand nombre d'aiguilles. Afin de tester l'hypothèse de pertes accrues, une phase complémentaire de rinçage des tubes a été ajoutée au protocole expérimental afin de récupérer des particules ayant pu rester sur les parois et au fond du tube à essai (27 lots d'aiguilles (9 lots par espèce)). Ce rinçage additionnel a été très rapide afin de limiter le risque d'une extraction supplémentaire de matériaux cellulaires. Les résultats montrent que les masses de particules extraites et déposées sur les filtres 0,2 µm après ce rinçage ne diffèrent pas significativement des masses mesurées selon le protocole initial. Ainsi, l'hypothèse d'un accroissement des pertes pour des masses d'échantillonnage importantes n'est pas validée, mais elle n'est cependant pas à exclure totalement.

En conclusion, en raison de la relation linéaire pour des masses d'aiguilles échantillonnées comprises entre 0,15 g et 1 g (ou 0,75 g pour l'épicéa), la masse moyenne d'échantillonnage qui a été retenue pour extraire et collecter de manière optimale les dépôts particulaires foliaires des aiguilles d'épicéa est d'environ 0,5 g de matière sèche pour un volume de 20 ml de solvant d'extraction ; une masse d'aiguilles sèches trop importante ne permet pas une collecte optimale.

2.7.2.3 La relation entre quantité de particules (WP) déposées et surface foliaire (FS)

La quantité de particules déposées à la surface d'un organe foliaire est liée entre autres à la capacité de rétention des cires épicuticulaires et à la rugosité de la surface (paramètres fortement influencés par l'âge de l'organe foliaire), mais également à la forme et à la taille de l'organe concerné. Ces deux paramètres ont permis de calculer la surface de contact des aiguilles (Annexe 2.17) et de tester la relation entre la quantité de particules extraite et déposée sur les filtres WP) et la surface des aiguilles utilisées (FS). La relation liant la **Surface des organes foliaires (FS) (mm^2)**et la **Masse de particules extraites et déposées (WP) (mg)** est linéaire pour une surface cumulée inférieure à 10 000 mm^2, ce qui indique une masse de particules par unité de surface homogène des aiguilles (Tableau 2.6 ; Figure 2.14).

Espèce	*Pinus sylvestris* L.	*Pinus nigra*	*Picea abies* L.
WP	$1{,}69.\ 10^{-4} * FS$	$0{,}22.\ 10^{-4} * FS$	$0{,}22.\ 10^{-4} * FS$
R^2	0,998	0,998	0,998
n	51	51	51

Tableau 2.6 : Relations **Surface des organes foliaires (FS) / Masse de particules extraites (WP),** établies pour les espèces étudiées

Pour des surfaces foliaires cumulées supérieures à 10000 mm^2, la masse de particules collectées sur les filtres est moins importante que les quantités prévues par la relation linéaire établie, traduisant une moins bonne extraction des dépôts lié aux frottements lors de l'agitation des aiguilles, principalement dans le cas de l'épicéa pour les raisons déjà précisées (nombre trop important d'aiguilles dans le tube à essai), la surface étant liée à la masse d'aiguilles.

2.7.3 Le bilan : comparaison inter espèces

Un même protocole d'extraction des dépôts particulaires ayant été appliqué sur l'ensemble des espèces considérées, la comparaison de l'efficacité du protocole d'extraction et de la relation entre masse de particules extraites et mesures néphélométriques de la MES est possible. Il apparaît, comme le montre la Figure 2.15, que les relations entre la masse de particules mise en suspension dans la solution d'extraction permettant une mesure néphélométrique (MES exprimée en NTU) et la masse de particules déposées sur les filtres 0,2µm, ne diffèrent pas significativement d'une espèce à l'autre (ns au seuil de 0,05).

La mesure des surfaces foliaires des aiguilles de chaque espèce a permis d'établir une comparaison inter-spécifique apportant ainsi un élément de réponse aux variations de masse de particules extraites observées selon l'espèce considérée pour une même masse d'échantillon. Les relations entre la masse de particules déposée sur filtre (WP) et la surface foliaire développée calculée pour chaque lot d'aiguilles sèches (FS), met en évidence de légères différences de captation des aiguilles à surface foliaire égale. Les aiguilles de *P. nigra* accumulent, à surface foliaire égale, 1,10 fois plus de particules que le *P. sylvestris*. De même, il existe une différence de captation entre *P. abies* et *P. sylvestris*. Les aiguilles d'épicéa tendent à accumuler, à surface foliaire égale, 1,26 fois plus de particules que les aiguilles de pin sylvestre. Ainsi, la relation entre la quantité de particules extraites et la surface de contact développée des aiguilles varie en fonction de l'espèce étudiée. A surface égale, l'extraction des dépôts particulaires foliaires est plus importante sur les aiguilles de *P. abies* que sur celles des 2 autres espèces.

La surface développée moyenne d'une masse de 500 mg environ d'aiguilles de *P. abies* représente environ 4500 mm^2. Pour la même masse, la surface foliaire développée de *P. nigra* atteindrait 4800 mm^2 et 4400 mm^2 pour *P. sylvestri*s.

a = *Picea abies* (L.) Karst ; b = *Pinus nigra* ssp. nigra var. 'Nigra' ; c = *Pinus sylvestris* L.

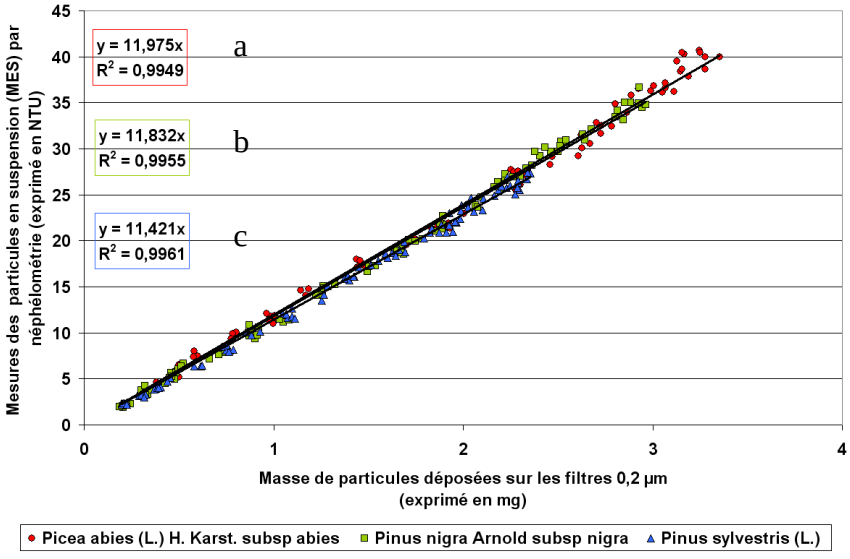


Figure 2.15 : Relation entre les mesures de turbidité (NTU) et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres WP (mg) pour les 3 espèces étudiées.

La Figure 2.16 présente la relation entre la surface foliaire (FS) (après correction des surfaces foliaires développées (environ 9 %) proposées par Lin et al. (2002) chez le pin sylvestre) et la masse de particules (WP). Les différences d'accumulation suite aux corrections sont de 4,5% entre les aiguilles de *P. sylvestri*s et de *P. nigra* contre 8,6% pour les aiguilles de *P. abies* (non significative).

a : avant correction **b : après correction**

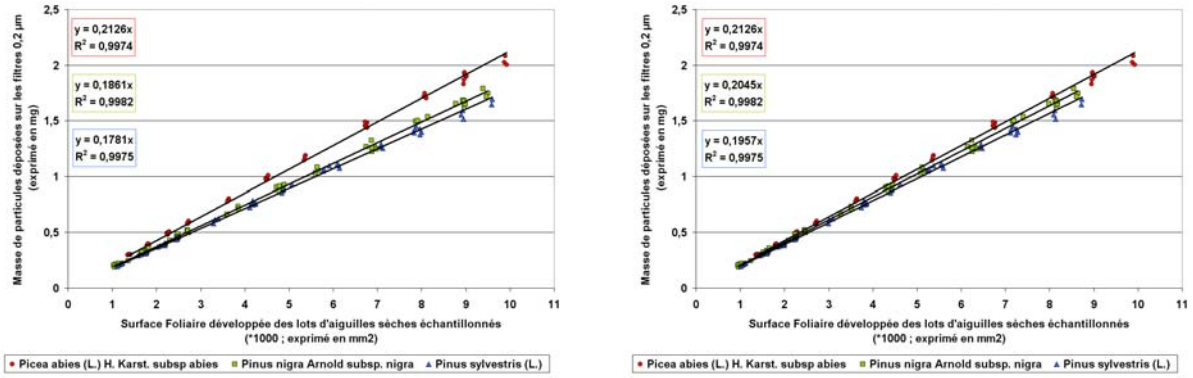


Figure 2.16 : Relation entre les Surfaces Foliaires **FS** corrigées des lots d'aiguilles sèches et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres **WP** avant (**a**) et après correction (**b**).

Si l'erreur liée au calcul des surfaces développées des aiguilles peut induire une modification de la relation **Surface Foliaire (FS) / Masse Particules (WP)**, elle n'est pas cependant le seul paramètre pouvant expliquer les écarts de captation entre espèce. Ainsi, du point de vue morphologique, les aiguilles de *P. sylvestri*s ou de *P. nigra* sont groupées par 2 et entourées à la base d'une gaine fasciculaire pouvant induire une diminution notable des dépôts particulaires par rapport à la surface totale développée calculée. Des surfaces importantes d'aiguilles peuvent ainsi être sans contact avec le milieu atmosphérique. Cette hypothèse peut être complétée par la morphologie particulière de l'aiguille de *P. sylvestri*s qui, par sa forme vrillée, peut induire une modification de la capacité de captation des aiguilles par rapport aux autres espèces. De plus, la différence de captation des particules selon l'espèce considérée peut être induite par le mode d'insertion des aiguilles sur le rameau. En effet, les aiguilles de *P. abies* s'insèrent en spirale sur le rameau et ne présentent pas à leur base de gaine fasciculaire, contrairement aux 2 autres espèces considérées, offrant une surface de contact avec le milieu atmosphérique sur toute la longueur. De plus, spatialement, la ramification importante à plat des branches chaque année (groupe de 6) et la disposition en spirale des aiguilles autour du rameau peut être un facteur complémentaire d'amélioration de la captation.

D'autres hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer cette différence. Ainsi, ces écarts entre espèces pourraient être liés à des propriétés de captation différentes des cires cuticulaires, en liaison avec une variation de la composition chimique et de la structure spatiale des cires pouvant modifier la rugosité des surfaces de contact avec le compartiment atmosphérique. On peut aussi supposer une contamination accrue du dépôt par des fragments d'aiguilles de *P. abies* arrachés lors de la phase d'extraction du fait que 0,5 g de matière sèche correspondent à une quantité plus importante d'aiguilles. Ces observations nous conduisent à émettre l'hypothèse d'une différence possible de composition chimique élémentaire entre les dépôts particulaires de chaque espèce étudié. Si cette hypothèse était vérifiée, la possibilité d'une cartographie d'une pollution particulaire se basant sur des collectes d'aiguilles de différentes espèces serait difficile à mettre en oeuvre. Aussi, nous avons été amenés à déterminer les variations de composition chimique élémentaire des dépôts foliaires de chaque espèce pour des niveaux de pollution identiques. Cette comparaison a été menée sur 3 placettes où étaient représentés deux des trois espèces considérées.

2.7.4 La comparaison de la composition élémentaire des dépôts

Il est souvent difficile de trouver sur une zone étudiée des résineux d'une seule espèce et/ou d'en planter afin de compléter le maillage expérimental. L'utilisation de plusieurs espèces était donc une alternative. Cependant, les aiguilles peuvent présenter une variabilité de capacité à collecter les particules, en fonction de l'espèce, et en fonction de l'âge et de la hauteur. De plus, les résineux déjà implantés ne permettent pas le choix des points de prélèvement. Pour cette analyse, dans la zone d'étude d'Epierre, 3 sites de prélèvements comportant au minimum 2 espèces proches soumises aux mêmes conditions de pollution ont été utilisées afin d'établir des comparaisons entre les dépôts particulaires foliaires de 3 espèces en vue d'établir une cartographie des niveaux globaux et des variations de la pollution atmosphérique particulaire.

2.7.4.1 *Picea abies* versus *Pinus sylvestris*

2.7.4.1.1 Site 1

Un premier site de prélèvement comportant un spécimen des espèces *P. abies* et *P. sylvestris* a permis une comparaison des dépôts. Deux lots d'aiguilles de 500 mg (Masse sèche) collectées sur le site ont été traités. Les dépôts particulaires extraits et déposés sur les filtres 0,2 µm ont été ensuite analysés 3 fois afin d'estimer la répétabilité des mesures de la composition chimique élémentaire des dépôts. Le Tableau 2.7 présente les résultats des mesures effectuées.

Les éléments présents en fortes concentrations (> 5000 ppm) sont les plus répétables (Al, Si, Fe) avec des coefficients de variation inférieurs à 8% (Tableau 2.7). Les éléments présents à des concentrations comprises entre 1000 et 5000 ppm (Mg, P, K, Ca) ont des coefficients de variations inférieures à 15%. Les éléments en plus faibles concentrations (Na, Ti) dans les dépôts ont généralement des coefficients de variation supérieurs à 15%.

			Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Picea abies	Lot 1	**Moyenne**	**630**	**2570**	**13130**	**39060**	**2110**	**520**	**4600**	**4100**	**970**	**7810**
		CV%	18	8	3	1	5	9	7	5	30	3
	Lot 2	**Moyenne**	**700**	**2320**	**13430**	**38170**	**2290**	**410**	**4390**	**4360**	**570**	**7620**
		CV%	18	13	9	1	7	18	5	4	11	3
	Global	**Moyenne**	**660**	**2440**	**13280**	**38620**	**2200**	**460**	**4500**	**4230**	**770**	**7710**
		écart type	110	270	850	620	160	80	270	220	290	230
		CV%	17	11	6	2	7	18	6	5	37	3
Pinus sylvestris			Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Fe
	Lot 1	**Moyenne**	**620**	**1790**	**13090**	**38410**	**2310**	**420**	**4440**	**4200**	**470**	**7710**
		CV%	12	8	5	2	11	15	7	2	15	3
	Lot 2	**Moyenne**	**550**	**1680**	**12730**	**38110**	**2170**	**450**	**4470**	**4050**	**640**	**7550**
		CV%	28	14	4	3	13	11	9	5	24	1
	Global	**Moyenne**	**590**	**1730**	**12910**	**38260**	**2240**	**430**	**4460**	**4130**	**550**	**7630**
		écart type	110	180	540	930	260	50	330	160	140	180
		CV%	19	11	4	2	11	12	7	4	26	2

Tableau 2.7 : Site 1. Eléments (ppm) dans le dépôt et coefficient de variation entre les mesures répétées en EDS pour les espèces **a)** *Picea abies* (L.) ; **b)** *Pinus sylvestris* (L .)

Différents facteurs sont susceptibles d'intervenir sur la répétabilité des mesures :

- **facteur lié au prélèvement :** les aiguilles peuvent présentent des différences de dépôt selon leur emplacement au sein de la couronne d'où la nécessité d'un mode de prélèvement homogène des aiguilles.

- facteur lié à l'analyse : les variations de concentration des éléments peuvent apparaître en raison de l'hétérogénéité du dépôt. Les éléments présents à de très faibles concentrations ne sont pas analysés avec précision, conduisant à un coefficient de variation important. De plus, dans les conditions fixées pour les analyses, la limite de détection des éléments est de 150 à 200 ppm. Pour des concentrations inférieures à 200 ppm, les erreurs sur la mesure sont du même ordre de grandeur que la mesure en elle-même.

Les Figures 2.17 et 2.18 montrent que les éléments d'origine tellurique Al, Si et Fe (Al et Fe ont également une origine anthropique) sont les éléments les plus répétables. Les éléments présents à des concentrations faibles ont des coefficients de variation élevés, supérieurs à 15%.

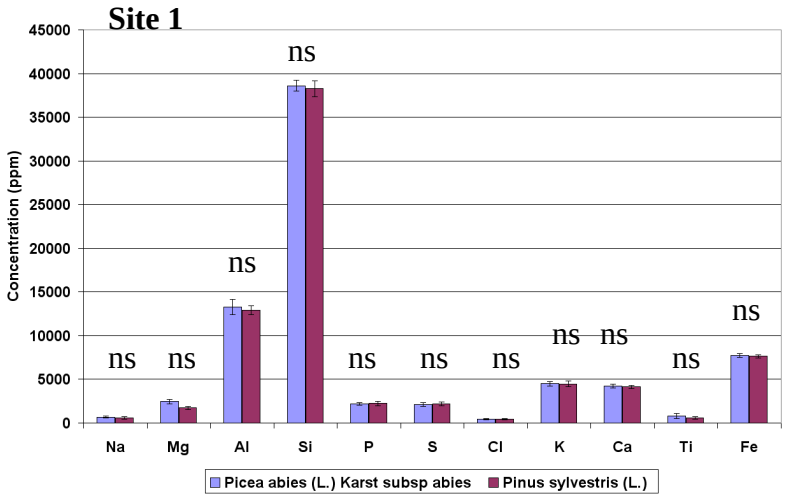


Figure 2.17 : Site 1. Comparaison des concentrations des éléments constitutifs du dépôt selon l'espèce prélevée (*Picea abies* L. et *Pinus sylvestris* L.) (ns : non significatif)

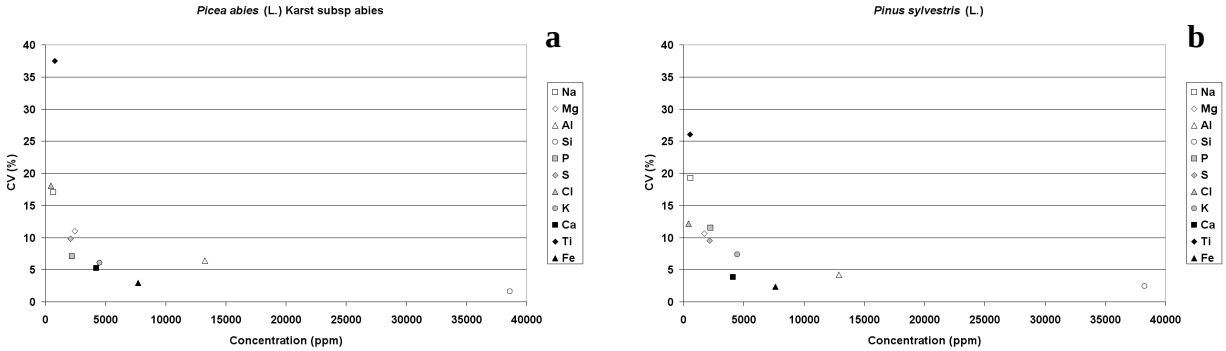


Figure 2.18 : Site 1. Coefficient de variation entre mesures en fonction de la concentration moyenne mesurée pour chaque élément. **a)** *Picea abies* L. ; **b)** *Pinus sylvestris* L.

La Figure 2.18 montre que les différences de concentrations moyennes des éléments analysés dans les dépôts foliaires de *P. abies* et de *P. sylvestris* sont relativement faibles. Une étude spatiale de la pollution particulaire sur la base de ces deux espèces est donc réalisable.

2.7.4.1.2 Site 2

Le second site de prélèvement comportant un spécimen des espèces *P. abies* et *P. sylvestris* a permis une 2ème comparaison des dépôts foliaires. Ce site présentait des niveaux de pollution sensiblement différents du Site 1. Comme précédemment, deux lots d'aiguilles de 500 mg (Masse sèche) ont été traités. Les dépôts extraits et déposés sur les filtres 0,2 µm ont été

analysés à 3 reprises afin de déterminer la répétabilité des mesures de la composition chimique élémentaire des dépôts foliaires. Le Tableau 2.8 présente les résultats des mesures effectuées.

			Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Picea abies	Lot 1	**Moyenne**	**710**	**1850**	**10940**	**28500**	**4420**	**610**	**7240**	**9740**	**690**	**8900**
		CV%	29	10	6	2	8	25	6	6	35	5
	Lot 2	**Moyenne**	**830**	**1990**	**11480**	**29010**	**4380**	**750**	**7350**	**10050**	**720**	**9190**
		CV%	10	9	3	1	8	15	6	2	27	4
	Global	**Moyenne**	**770**	**1920**	**11210**	**28750**	**4400**	**680**	**7300**	**9890**	**710**	**9040**
		ecart type	160	180	580	560	310	150	400	450	200	410
		CV%	20	9	5	2	7	21	5	5	28	5
			Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Pinus sylvestris	Lot 1	**Moyenne**	**620**	**1970**	**9440**	**26830**	**3950**	**770**	**7550**	**10380**	**640**	**8550**
		CV%	30	16	6	4	2	39	8	8	13	4
	Lot 2	**Moyenne**	**750**	**2090**	**10070**	**27090**	**4310**	**860**	**7930**	**10870**	**460**	**8910**
		CV%	18	7	2	1	8	14	5	2	50	3
	Global	**Moyenne**	**690**	**2030**	**9760**	**26960**	**4130**	**820**	**7740**	**10620**	**550**	**8730**
		ecart type	160	240	520	710	300	210	490	580	180	340
		CV%	24	12	5	3	7	26	6	5	34	4

Tableau 2.8 : Site 2. Eléments (ppm) dans le dépôt et coefficient de variation entre les mesures répétées en EDS pour les espèces **a)** *Picea abies* (L.) ; **b)** *Pinus sylvestris* (L.)

Les éléments présents en fortes concentrations dans les dépôts des aiguilles de *P. abies* et de *P. sylvestris* (> 5000 ppm) ont des coefficients de variation inférieurs à 8%. On constate également que les éléments Al, Si, P, K, Ca et Fe sont très répétables. Les éléments présents à des concentrations comprises entre 1000 et 5000 ppm (P, Mg, S) présentent des coefficients de variation inférieurs à 15%. Les éléments présents en faibles concentrations dans les dépôts foliaires ont généralement des coefficients de variations supérieurs à 15% (Tableau 2.8).

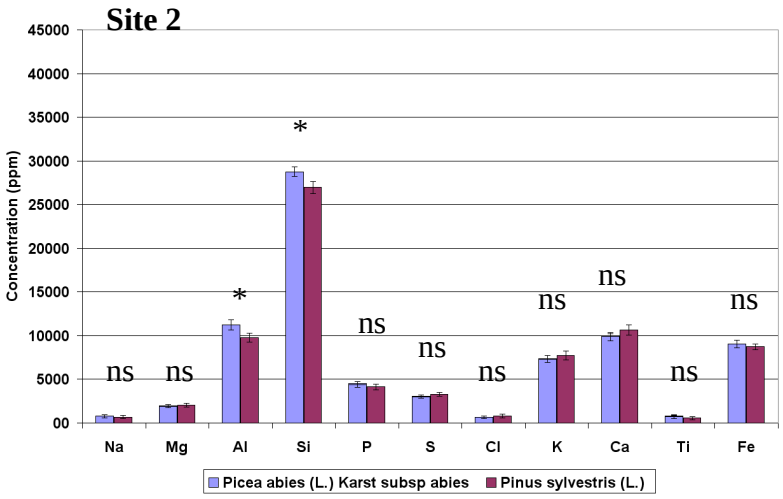


Figure 2.19 Site 2. Comparaison des concentrations des éléments constitutifs du dépôt selon l'espèce prélevée (*Picea abies* L. ; *Pinus sylvestris* L.) (* : <0.05 ; ns : non significatif)

La Figure 2.19 présente les concentrations moyennes des éléments des dépôts particulaires des aiguilles de *P. abies* et de *P. sylvestris*. Comme précédemment sur le site 1, les différences de concentration sont relativement faibles, justifiant l'utilisation de ces 2 espèces pour une étude spatiale de la pollution particulaire.

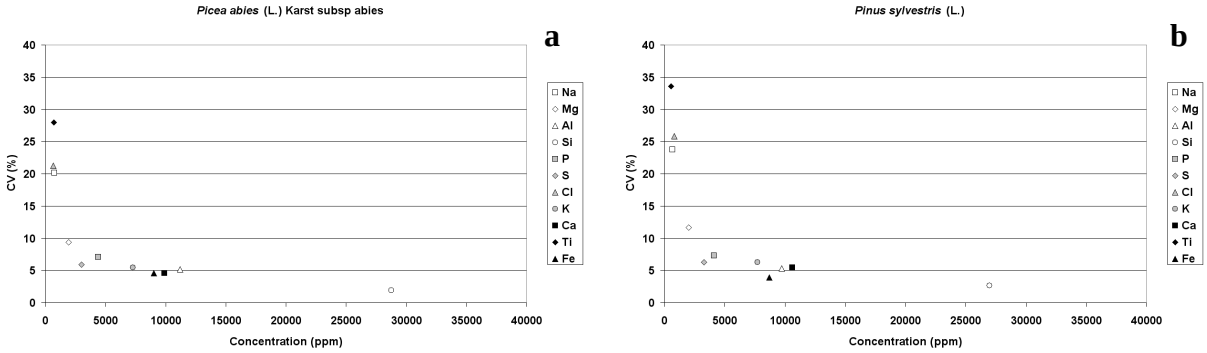


Figure 2.20 : Site 2. Ccoefficient de variation entre mesures en fonction de la concentration moyenne mesurée pour chaque élément. **a)** *Picea abies* L. ; **b)** *Pinus sylvestris* L.

La Figure 2.20 montre que les éléments Al, Si, P, K, Ca et Fe sont les éléments les plus répétables. Pour des éléments présents à des concentrations plus faibles, les coefficients de variations sont plus élevés, et toujours supérieures à 8%.

2.7.4.2 *Picea abies* versus *Pinus nigra*

Le troisième site de prélèvement comporte un spécimen de *P. abies* et de *P. nigra*. La présence de ces 2 espèces à proximité l'une de l'autre a permis une 3ème comparaison des dépôts particulaires et des capacités de rétention. Ce 3ème site présentait des niveaux de pollution sensiblement proches de ceux mesurés sur le site 2. Comme précédemment, deux lots d'aiguilles de 500 mg (MS) ont été pesés et traités. Les particules sur les filtres 0,2 µm ont ensuite été analysées à 3 reprises afin de déterminer la répétabilité des mesures de la composition chimique élémentaire des dépôts foliaires. Le Tableau 2.9 présente les résultats des mesures effectuées.

			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Picea abies	Lot 1	**Moyenne**	**2490**	**1800**	**10990**	**37800**	**7820**	**4240**	**1000**	**10380**	**11020**	**900**	**26320**
		CV%	6	9	1	2	2	8	20	5	4	8	2
	Lot 2	**Moyenne**	**2600**	**1830**	**10930**	**38210**	**8050**	**4450**	**1040**	**10640**	**10250**	**620**	**26490**
		CV%	7	6	1	1	2	7	23	3	3	27	1
	Global	**Moyenne**	**2550**	**1810**	**10960**	**38000**	**7930**	**4350**	**1020**	**10510**	**10640**	**760**	**26410**
		ecart type	160	130	120	580	180	320	200	370	530	190	410
		CV%	6	7	1	2	2	7	19	4	5	25	2
			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Pinus nigra	Lot 1	**Moyenne**	**2870**	**1580**	**10920**	**39530**	**7830**	**3950**	**820**	**10250**	**11540**	**1280**	**25370**
		CV%	14	10	8	2	2	5	21	8	5	39	2
	Lot 2	**Moyenne**	**2820**	**1700**	**11110**	**39610**	**7580**	**3960**	**810**	**10510**	**11190**	**1160**	**25380**
		CV%	7	6	1	1	2	2	21	3	3	18	1
	Global	**Moyenne**	**2840**	**1640**	**11020**	**39570**	**7710**	**3950**	**820**	**10380**	**11370**	**1220**	**25370**
		ecart type	280	140	540	650	200	130	150	580	470	350	400
		CV%	10	8	5	2	3	3	19	6	4	28	2

Tableau 2.9 : Site 3. Eléments dans le dépôt et coefficient de variation entre les mesures répétées en EDS pour les espèces **a)** *Picea abies* L. ; **b)** *Pinus nigra*

Dans le Tableau 2.9, les éléments présents en forte concentration (> 5000 ppm) au sein du dépôt particulaire des aiguilles d'épicéa et de pin sylvestre ont des coefficients de variation inférieurs à 8% et les éléments Al, Si, P, K, Ca et Fe s'avèrent être les plus répétables. Les éléments présents dans le dépôt à des concentrations comprises entre 1000 et 5000 ppm (Na, Mg,

Ti) présentent des coefficients de variation inférieurs à 15%. Les éléments présents à très faible concentration dans les dépôts ont généralement des coefficients de variations supérieurs à 15%.

Les Figures 2.21 et 2.22 montrent que les éléments d'origine tellurique Al, Si, P, K Ca et Fe sont les éléments les plus constants. Pour des éléments présents à des concentrations plus faibles (Cl), les coefficients de variations sont plus élevés, et globalement supérieurs à 8%.

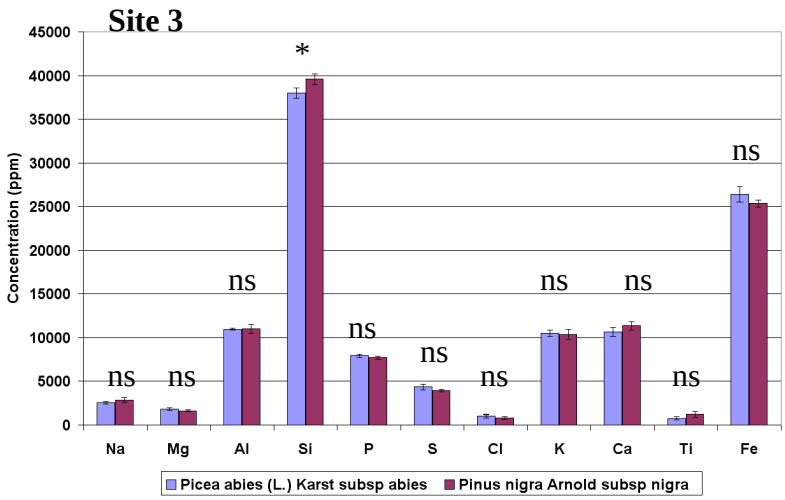


Figure 2.21 : Site 3. Comparaison des concentrations des éléments constitutifs du dépôt selon l'espèce prélevée (*Picea abies* L. et *Pinus nigra*) (* : <0,05 ; ns : non significatif)

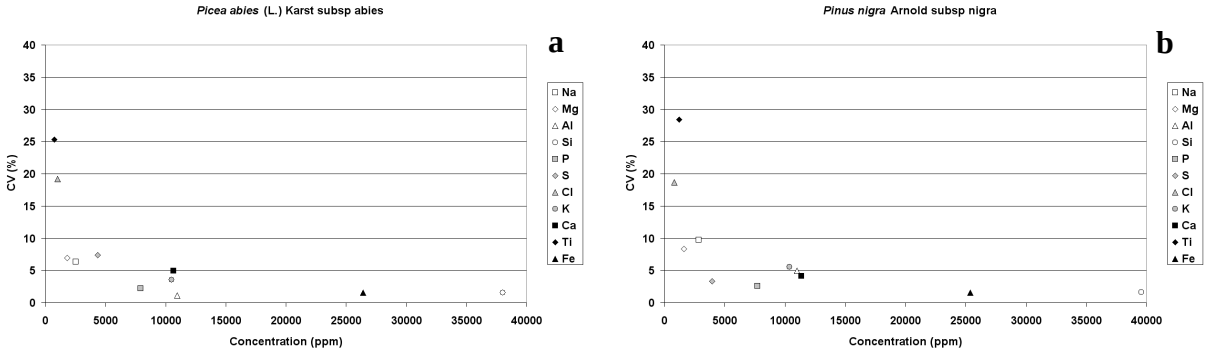


Figure 2.22 : Site 3. Coefficient de variation entre mesures en fonction de la concentration moyenne mesurée pour chaque élément. **a)** *Picea abies* L. ; **b)** *Pinus nigra*

La Figure 2.21 présente les concentrations moyennes des éléments analysés présents au sein des dépôts particulaires foliaires des aiguilles d'épicéa et de pin noir. Les différences de concentration des éléments au sein du dépôt sont ici encore relativement faibles ce qui justifie leur utilisation dans le cadre d'une étude spatiale de la pollution particulaire.

Bilan

Les résultats comparatifs obtenus sur les 3 sites des dépôts particulaires foliaires montrent une faible variation de la composition chimique élémentaire d'une espèce à l'autre et soulignent l'importance des variations pour les éléments en faible concentration dans les dépôts. Ainsi, cette comparaison nous permet d'affirmer qu'il est possible d'utiliser ces trois espèces en vue d'établir une cartographie de la pollution particulaire lorsque la mise en place de pins sylvestre n'est pas possible dans cette région alpine. Ceci élargit les possibilités d'étude, selon un protocole de prélèvement établi par l'expérimentateur.

2.8 L'analyse du site de Référence

Le site de Référence utilisé dans le cadre de l'étude de la pollution particulaire en Maurienne devait être situé à l'écart des principales voies de circulation afin d'être soustrait aux émissions particulaires d'origine véhiculaires et à la remise en suspension par le passage répété des véhicules sur ces axes. De plus, l'emplacement du site devait être localisé en fond de vallée afin de limiter les variations de facteurs abiotiques tels que la Pluviométrie et l'Humidité Relative (facteurs susceptible d'intervenir sur la déposition des particules), entre les sites de prélèvements de l'étude. Aussi, le site de Référence correspond à une zone rurale peu urbanisée en Basse-Maurienne située entre Epierre et Saint-Rémy-de-Maurienne, sur la commune de La_Chapelle, située à plus de 500 m des chaussées de la RN6 et de l'Autoroute A43 (Figure 1.1).

En raison des conditions climatiques différentes entre l'été et l'hiver pouvant intervenir à la fois sur l'émission, la dispersion et la déposition des particules, nous avons opté pour un double traitement ; le premier portera sur les prélèvements réalisés au cours de la saison estivale plus propice à la dispersion ; le second établira des comparaisons saisonnières des dépôts particulaires sur les prélèvements estivaux et hivernaux.

2.8.1 L'étude de la masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence

2.8.1.1 Les variations mensuelles estivales de la masse du dépôt foliaire

2.8.1.1.1 Le traitement « Effet Mois » sur la masse des dépôts

Les variations de masse ont été étudiées selon le Modèle 1a précédemment présenté. Les résultats du traitement estival appliqué aux masses sont présentés dans le Tableau 2.10.

Effet Mois
Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois

	Modèle		Année		Mois		Année * Mois	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
WP	0,93	**	1,25	ns	13,27	**	16,09	**

Tableau 2.10 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence : Effet Mois

Au cours de la période estivale, 93% des variations de masse du dépôt sont expliquées significativement (** $p<0,01$) par le modèle. La masse du dépôt du site de Référence ne montre pas de variations significatives entre les 2 années d'expérimentation. On constate un effet significatif (** $p<0,01$) de la variable explicative **Mois de prélèvement** ainsi que de l'interaction **Année*Mois** sur les variations de masse.

2.8.1.1.2 Le traitement « Effet Trafic » sur la masse des dépôts

Les variations de masse ont été étudiées selon le Modèle 1b, afin de tenter d'apporter une explication aux variations temporelles observées.

Effet Trafic
Modèle 1b : Elément/Masse = Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic Cumulé_PL (RN6) + Trafic_Cumulé VL (RN6)

79% des variations de masse du dépôt sont expliquées significativement (** $p<0,01$) par le modèle (pas de temps à 30 jours). Aucun effet significatif de la variable **Pluviométrie** sur la masse de particule n'est constaté. La variable **Humidité Relative** a un effet négatif aux pas de

temps de 15 et 30 jours sur la masse du dépôt (non significatif à 5 et 10 jours). On note cependant, au pas de temps de 30 jours, un effet positif hautement significatif des variables **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** sur la masse des dépôts particulaires foliaires.

	Traitement Jours	Modèle		P_SMC		H_SMC		Trafic PL RN6		Trafic VL RN6	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
WP	5	0,36	ns	3,46	ns	3,68	ns	0,40	ns	4,32	ns
	10	0,12	ns	0,17	ns	0,12	ns	0,14	ns	0,03	ns
	15	0,48	ns	2,77	ns	5,46	*	1,58	ns	3,44	ns
	30	0,79	**	0,17	ns	12,09	**	13,05	**	15,20	**

Tableau 2.11 : Modèle 1b d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence : Effet Trafic

Cependant, attendu que aucune tendance ne se dégage des traitements aux pas de temps de 5, 10 et 15 jours (non significativité du Modèle 1b), il est difficile d'affirmer un effet du nombre de véhicules empruntant la RN6 (Tableau 2.11).

2.8.1.2 Les variations saisonnières de la masse du dépôt particulaire foliaire

2.8.1.2.1 Le traitement « Effet Saison » sur la masse des dépôts

Les variations saisonnières de masse du dépôt foliaire du site de Référence ont été étudiées selon le Modèle 1d. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.12.

Effet Saison
Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année*Saison

	Modèle		Année		Saison		Année * Saison	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
WP	0,47	*	0,14	ns	9,42	**	0,18	ns

Tableau 2.12 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence : Effet Saison

Au cours de la période estivale, 47% des variations de masse du dépôt sont expliquées significativement (* $p<0,05$) par le modèle. La masse du dépôt du site de Référence ne montre pas de variations significatives entre les 2 années d'expérimentation. On constate un effet significatives (** $p<0,01$) de la variable explicative **Mois de prélèvement**. Cependant, aucun effet de l'interaction **Année*Mois** sur les variations de masse n'est constaté.

2.8.1.2.2 Le traitement « Effet Trafic/Saison » sur la masse des dépôts

Les variations de masse ont été étudiées selon le Modèle 1b afin de tenter d'apporter une explication aux variations temporelles observées.

Effet Trafic/Saison
Modèle 1e : Elément/Masse = Saison + Trafic Cumulé_PL (RN6) + Trafic_Cumulé VL (RN6)

51 à 69% des variations de masse du dépôt sont expliquées significativement (*$p<0,05$) par le modèle. La variable **Saison** a un effet significatif à hautement significatif sur la masse de particule déposée sur le site de Référence aux pas de temps inférieurs à 30 jours. On ne note pas d'effet des variables **Trafic** à l'exception du traitement au pas de temps de 30 jours qui présente un effet négatif des variable **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** sur la masse des dépôts foliaires (traduit une covariation de sens opposé des paramètres étudiés) (Tableau 2.13).

	Traitement Jours	Modèle		Saison		Trafic PL RN6		Trafic VL RN6	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
WP	5	0,51	*	10,68	**	0,07	ns	1,23	ns
	10	0,52	*	10,04	**	0,23	ns	1,37	ns
	15	0,49	*	4,74	*	0,08	ns	0,27	ns
	30	0,69	**	0,02	ns	9,38	**	6,17	*

Tableau 2.13 : Modèle 1b d'explication des variations saisonnières de masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence : Effet Trafic/Saison

2.8.2 L'étude de la composition chimique élémentaire des dépôts

2.8.2.1 Les variations mensuelles estivales des éléments dans le dépôt

La composition chimique moyenne estivale (période de juin à octobre ; campagnes 2004 et 2005) du dépôt particulaire du site de référence est présentée dans le Tableau 2.14.

Juin à Octobre	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Moyenne estivale 2004	**1230**	**1030**	**3840**	**9920**	**310**	**500**	**1400**	**1180**	**290**	**3800**
Ecart types 2004	140	180	570	1480	90	90	390	260	80	590
Moyenne estivale 2005	**1080**	**1020**	**4060**	**10300**	**720**	**320**	**1550**	**1190**	**290**	**3670**
Ecart types 2005	130	110	470	1190	100	110	300	250	80	400
Variation 2004/2005	**-12,0**	**-0,3**	**+5,8**	**+3,8**	**+128,9**	**-36,5**	**+10,8**	**+0,8**	**+1,2**	**-3,6**

Tableau 2.14 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Référence

L'élément dominant du dépôt est Si (environ 10 000 ppm), auquel s'ajoutent les éléments Fe et Al. Ces éléments reflètent typiquement la déposition tellurique comme le montre l'analyse des corrélations entre les éléments du dépôt (Tableau 2.17). Ce tableau souligne les interactions fortes entre les 4 éléments constitutifs de la part tellurique du dépôt, Si/Al/K/Fe ainsi que d'autres interactions tels que Si/Mg (Silicates de Magnésium). D'autres éléments, associés aux complexes argileux en suspension dans le compartiment atmosphérique et parfois liés aux 4 éléments précédemment cités, sont également présents mais dans des proportions plus faibles (Mg, Ca, …). La déposition particulaire naturelle est composée de particules d'origine minérale, mais également de mélanges complexes d'argiles (Si associé à Al, K, et Fe).

On constate cependant que, contrairement à d'autres éléments présents au sein du dépôt, les 4 éléments (Al, Si, K, Fe) varient très peu entre les années 2004 et 2005.

Juillet à Octobre

2004							**2005**						
	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Mg	1						Mg	1					
Al	0,71 ***	1					Al	0,86 ***	1				
Si	0,94 ***	0,86 ***	1				Si	0,80 **	0,85 **	1			
K	0,57 *	0,91 ***	0,74 **	1			K	0,95 ***	0,90 ***	0,83 **	1		
Ti	0,75 **	0,96 ***	0,83 **	0,82 **	1		Ti	0,96 ***	0,89 ***	0,89 ***	0,94 ***	1	
Fe	0,84 **	0,94 ***	0,91 ***	0,91 ***	0,91 ***	1	Fe	0,77 **	0,88 ***	0,90 ***	0,80 **	0,82 **	1

Tableau 2.15 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Référence (Eté : Juillet à Octobre) (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

Dans le Tableau 2.15 on note également de fortes variations interannuelles d'éléments tels que P, ou Cl. Ces éléments sont souvent associés aux activités anthropiques industrielles dans le cas du Phosphore (Usine Thermphos Epierre), ou routières dans le cas du Chlore et du Sodium (Opération de viabilité hivernale : salage des axes routiers).

Les résultats du Modèle 1a sur le site de Référence sont présentés dans le Tableau 2.16.

Effet Mois
Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois

Eléments	Modèle		Année		Mois		Année * Mois	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Na	0,68	ns	8,55	*	0,77	ns	0,59	ns
Mg	0,49	ns	0,00	ns	1,79	ns	0,18	ns
Al	0,79	ns	0,34	ns	4,22	ns	3,07	ns
Si	0,70	ns	0,01	ns	3,40	ns	0,69	ns
P	0,96	***	111,59	***	5,38	*	0,57	ns
Cl	0,87	*	23,94	**	5,84	*	0,59	ns
K	0,82	(*)	0,40	ns	5,83	*	2,32	ns
Ti	0,75	ns	0,19	ns	4,90	*	1,00	ns
Fe	0,86	*	0,00	ns	9,95	**	2,50	ns

Tableau 2.16 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Référence : Effet Mois

Au cours de la période estivale, 49 à 96% des variations des éléments retenus pour l'analyse sont expliquées par le modèle. Seule les variations de P, de Cl et de Fe sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le modèle (86 à 96% des variations expliquées).

La composition chimique élémentaire estivale du dépôt particulaire foliaire du site de Référence montre des variations significative à très hautement significatives entre les 2 années d'expérimentation pour Na, P et Cl (effet non significatif de la variable **Année de prélèvement** pour les autres éléments retenus). De même, on constate un effet significatif (* $p<0,05$) à hautement significatif de la variable **Mois de prélèvement** sur les variations de concentrations de P, Cl, K, Ti et Fe. Aucun effet significatif de l'interaction **Année*Mois** sur la concentration des éléments dans les dépôts n'a été constaté. Cependant, pour les éléments présents en très faibles concentrations (tels que P, Cl, Ti) dans le dépôt particulaire foliaire du site de Référence, l'erreur sur la mesure de ces derniers est susceptible d'être supérieure ou égale à la concentration mesurée. Aussi faut-il considérer ces résultats avec prudence.

2.8.2.1.1 L'impact du trafic routier sur les dépôts particulaires du site de Référence ?

Le trafic routier en général, et les véhicules diesels plus particulièrement, sont reconnus comme étant une source majeure d'émissions de particules (particules émises par les processus d'usure et d'abrasion et de combustion). En raison d'un intense trafic routier et autoroutier à vocation locale et internationale (source majeure d'émissions particulaires) et d'une configuration étroite favorisant la concentration des sources d'émissions en fond de vallée, il est possible d'envisager une pollution du site de référence par les émissions véhiculaires de la RN6 située à environ de 600 m du point de prélèvement.

Les variations mensuelles sont présentées dans la Figure 2.23. On enregistre une relative constance des concentrations à l'exception de Si ; Si étant le plus représenté des éléments avec Al et Fe (très faible concentration de Ti dans les dépôts particulaires foliaires).

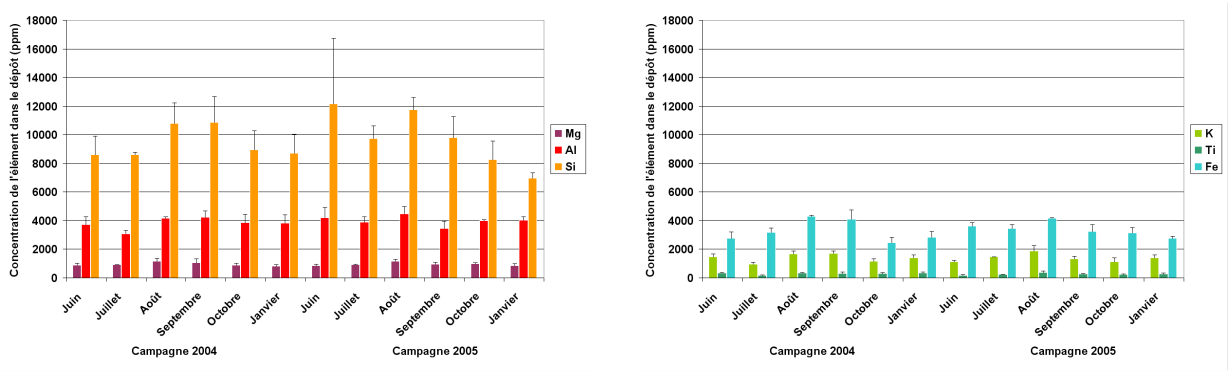


Figure 2.23 : Concentrations moyennes mensuelles des éléments Mg, Al, Si, K, Ti et Fe (ppm) au cours des campagnes 2004 et 2005

Les variations de Al, Si, K, Ti et Fe, ainsi que les variations des éléments traceurs des activités hivernales, Na et Cl, ont été étudiées selon le Modèle 1b, qui tient compte des variables **Précipitation, Humidité Relative, Trafic Poids Lourds (RN6)** et **Trafic Véhicules Légers (RN6)**. Dans le cas de l'étude des particules d'origine tellurique du dépôt, en raison d'une origine également anthropique de Fe, Al, et Ti, la variable **Trafic** a été inclue dans le Modèle 1b afin de tenter d'apporter une explication aux variations temporelles de ces éléments.

Effet Trafic **Modèle 1b : Elément/Masse = Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic Cumulé_PL+ Trafic_Cumulé VL**

Aucune tendance ne se dégage, permettant d'affirmer un effet du nombre de véhicules empruntant la RN6 (Annexe 2.18). En effet, les variables **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** n'ont pas mis en évidence d'effet positif significatif sur les variations des éléments dans les dépôts. La significativité des effets du trafic Poids Lourds et/ou Véhicules Légers traduit une covariation de sens opposé des paramètres étudiés. Les variations de Al, Si, K, Ti et Fe ne sont donc pas dépendantes du nombre de véhicules empruntant la RN6.

2.8.2.1.2 L'impact de Thermphos sur les dépôts particulaires du site de Référence ?

Les variations des concentrations en Phosphore ont été étudiées selon le Modèle 1c en fonction de 4 variables : **Précipitation**, **Humidité Relative**, **Production P_2O_5** (Annexe 2.19).

Effet Production P_2O_5 **Modèle 1c : Elément/Masse = Pluviométrie + Humidité_Relative + Production P_2O_5**

La présence et les variations importantes de P dans le dépôt entre 2004 et 2005 témoignent de l'influence des émissions de l'usine Thermphos d'Epierre située à environ 6 km du site de Référence. Les concentrations en P indiquent un accroissement des émissions entre les 2 années en liaison avec l'augmentation de la production mensuelle de l'usine (données Thermphos). Cependant, une part de cet accroissement de P peut être liée à la resuspension dépendant du vent et ne traduit pas uniquement le dépôt direct de particules atmosphériques.

L'analyse des effets climatiques et de la production de P_20_5 sur les concentrations en P du dépôt foliaire montre que 10 à 27% des variations sont expliquées par le Modèle 1c (non significativement). Cependant aucune tendance ne se dégage de ces résultats pour l'ensemble des pas de temps retenus tant pour les variables climatiques que pour la variable Production P_2O_5.

Aussi, si le site de Référence présente de faibles concentrations en P pouvant être liées aux émissions de l'usine Thermphos d'Epierre, celle-ci ne sont pas directement influencées par la production de P_2O_5 (paramètre utilisé à titre indicatif sur les quantités potentiellement émises).

2.8.2.2 Les variations saisonnières des éléments dans le dépôt

La composition chimique élémentaire moyenne du dépôt particulaire foliaire (moyenne annuelle campagne 2004 et 2005) du site de Référence est présentée dans le Tableau 2.17.

	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Moyenne 2004	**1260**	**1000**	**3750**	**9770**	**330**	**520**	**1380**	**1190**	**300**	**3680**
Ecart types 2004	150	190	580	1430	90	110	370	250	80	650
Moyenne 2005	**1130**	**1000**	**3900**	**9880**	**740**	**390**	**1480**	**1310**	**290**	**3500**
Ecart types 2005	170	120	550	1420	110	190	320	360	80	510
Variation 2004/2005	**-10,0**	**0,0**	**+4,0**	**+1,1**	**+127,1**	**-25,6**	**+7,4**	**+10,5**	**-2,3**	**-4,8**

* Prélèvements réalisés lors des campagnes de prélèvement d'hivers inclus

Tableau 2.17 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale et hivernale dans les dépôts particulaires du site de Référence

Les concentrations des éléments d'origine tellurique tels que Si, Al, K et Fe varient peu entre les 2 années (inférieures à ±7,5%). Si on note que des éléments tels que Na et Cl baissent de 10 à 25% entre 2004 et 2005, ces différences sont essentiellement liées aux variations estivales. En effet, les concentrations de Cl des dépôts hivernaux sont proches avec des valeurs moyennes comprises entre 700 et 720 ppm.

Contrairement à Cl, l'élément Phosphore, d'origine anthropique, présente de plus fortes concentrations en 2005 (par rapport à l'année 2004) quelle que soit la saison de prélèvement. Cependant, les concentrations de l'élément restent faibles dans les dépôts. Aussi, plus l'élément est faible en concentration et le dépôt hétérogène, plus l'erreur sur la mesure risque d'être importante. Selon le constructeur, l'erreur sur la mesure en dessous du seuil de 150-200 ppm peut être du même ordre de grandeur que la mesure elle-même.

2.8.2.2.1 Le bilan des variations saisonnières

Les variations saisonnières de la composition chimique du dépôt foliaire du site de Référence au cours des campagnes estivales et hivernales sont présentées dans le Tableau 2.18.

	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Moyenne estivale	**1140**	**1020**	**3960**	**10130**	**540**	**400**	**1490**	**1180**	**290**	**3730**
Ecart types	150	140	510	1290	230	140	340	250	80	480
Moyenne hivernale	**1390**	**860**	**3160**	**8230**	**680**	**710**	**1170**	**1670**	**300**	**2780**
Ecart types	150	80	40	500	260	50	110	360	60	120
Variation été/hivers	**+21,6**	**-15,8**	**-20,3**	**-18,8**	**+25,6**	**+79,6**	**-21,3**	**+41,2**	**+1,9**	**-25,4**

Tableau 2.18 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Référence

On mesure globalement des variations de l'ordre de 25% entre les périodes estivale et hivernale (Tableau 2.18 ; Figure 2.24). Les plus fortes variations concernent les éléments dominants, Al, Si, Fe et P avec des différences de l'ordre de -20%. En outre, les concentrations hivernales de ces 4 éléments sont inférieures aux valeurs moyennes obtenues en milieu de période estivale, au mois d'août. Cette diminution des concentrations des éléments d'origine tellurique peut être induite par deux facteurs abiotiques :

- **un changement des émissions :** la présence d'une couverture neigeuse ou d'un sol humide en hiver limite la mise en suspension de particules telluriques par le vent et donc les apports foliaires ;
- **la participation des hydrométéores** (pluie, neige, …) **et de la forte Humidité Relative** plus fréquents en période hivernale. Ce facteur peut intervenir sur la composition du dépôt

soit en lessivant les particules déposées à la surface des organes foliaires soit en augmentant la concentration d'un élément par apport hydrométéoritique. Ces apports n'ont pas été évalués au cours de ce travail.

Eté/Hiver

Eté							Hiver						
	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Mg	1						Mg	1					
Al	0,76 **	1					Al	0,86 ***	1				
Si	0,94 ***	0,87 ***	1				Si	0,80 ***	0,91 ***	1			
K	0,58 *	0,89 ***	0,75 **	1			K	0,96 ***	0,92 ***	0,85 ***	1		
Ti	0,57 *	0,74 **	0,70 **	0,74 **	1		Ti	0,77 **	0,71 **	0,73 **	0,78 **	1	
Fe	0,86 ***	0,95 ***	0,89 ***	0,86 ***	0,62 *	1	Fe	0,77 **	0,93 ***	0,94 ***	0,82 ***	0,64 *	1

Tableau 2.19 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Référence (Eté/Hiver) (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

Les valeurs moyennes de Al, Si, K, et Fe ne sont pas significativement différentes entre les saisons d'expérimentation. Les corrélations entre les éléments du dépôt dans le cas d'une prise en compte des données estivales et hivernales sont présentées dans le Tableau 2.19. En dépit des conditions climatiques propres à la période hivernale susceptibles de modifier les corrélations entre les éléments, on constate que globalement les variations des éléments d'origine tellurique, Si, Al, K et Fe demeurent corrélées entre elles. Les variations concomitantes des 4 éléments permettent de confirmer l'origine commune de ces ceux-ci.

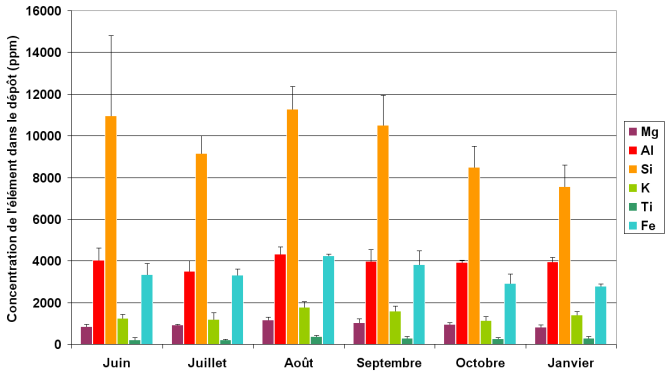


Figure 2.24 : Concentrations moyenne mensuelle (ppm) en Mg, Al, Si, K, Ti et Fe des dépôts particulaires foliaires du site de Référence (2004/2005)

Le modèle 1d « Effet Saison » a été appliqué aux données du site de Référence. Le Tableau 2.20 présente les résultats de l'analyse des effets des variables **Année** et **Saison** ainsi que de l'interaction **Année*Saison** sur la composition du dépôt particulaire du site de Référence.

4 à 85% des variations des éléments retenus pour l'analyse sont expliquées par le modèle. Seule les variations de Na, de P et de Cl sont expliquées significativement (* p<0,05) par le modèle (51 à 85% des variations expliquées).

La composition chimique du dépôt montre des variations significative à très hautement significatives entre 2004 et 2005 pour Na et P (effet très hautement significatif de la variable **Année** pour P). Aucun effet significatif de la variable **Année** pour les autres éléments retenus n'a été constaté. On note un effet hautement significatif de la variable **Saison** sur les variations de P. Aucun effet significatif de l'interaction **Année*Saison** sur les variations des éléments dans les

dépôts n'a été constaté. Cependant, pour les éléments présents en très faibles concentrations (tels que P, Cl, Ti) dans le dépôt, l'erreur sur la mesure est susceptible d'être supérieure ou égale à la concentration mesurée. Aussi faut-il considérer ces résultats avec prudence.

Effet Saison
Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année*Saison

Eléments	Modèle		Année		Saison		Année * Saison	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,23	ns	0,01	ns	3,68	ns	0,03	ns
Na	0,51	*	7,55	*	1,59	ns	0,03	ns
Al	0,04	ns	0,35	ns	0,00	ns	0,00	ns
Si	0,35	ns	0,79	ns	4,25	(*)	0,74	ns
P	0,85	***	37,95	***	1,92	ns	0,01	ns
Cl	0,70	***	1,42	ns	17,99	**	2,06	ns
K	0,01	ns	0,02	ns	0,02	ns	0,03	ns
Ti	0,04	ns	0,54	ns	0,20	ns	0,31	ns
Fe	0,25	ns	0,05	ns	3,76	ns	0,01	ns

Tableau 2.20 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Référence : Effet Saison

2.8.2.2.2 L'analyse de l'effet Saison/Trafic

Les variations de Al, Si, K, Ti et Fe, ainsi que les variations des éléments traceurs des activités hivernales, Na et Cl, ont été étudiées selon le Modèle 1e. Dans le cas de l'étude des particules d'origine tellurique présents dans les dépôts, en raison d'une origine également anthropique de Al, Ti et Fe, la variable **Trafic** a été inclue dans le Modèle 1b afin de tenter d'apporter une explication aux variations temporelles de ces éléments (Annexe 2.19).

Effet Trafic/Saison
Modèle 1e : Elément/Masse = Saison + Trafic Cumulé_PL (RN6) + Trafic_Cumulé VL (RN6)

On constate que 47 à 63% des variations des éléments Si, Cl et K sont expliquées significativement (* $p<0,05$) par le Modèle 1e. De même, 50 à 66% des variations de Fe dans les dépôts sont expliquées significativement (* $p<0.05$) par le Modèle 1e. Les variations des autres éléments ne sont pas expliquées significativement pas le modèle retenu.

La variable **Saison** n'a globalement pas d'effet significatif sur les variations des éléments dans le dépôt à l'exception de Cl (effet positif de la variable **Saison**). Si une baisse de Si (et de Fe) dans les dépôts est observée en période hivernale, l'effet négatif de la variable **Saison** n'est cependant pas significatif pour l'ensemble des pas de temps retenus. L'effet négatif lié à une baisse de Si dans le dépôt peut résulter d'une diminution de la resuspension de particules telluriques (couche neigeuse en période hivernale) associé à un lessivage potentiellement accrue des surfaces foliaires.

De même, on constate qu'aucune tendance ne se dégage concernant les variables **Trafic**, permettant d'affirmer un effet du nombre de véhicules (RN6) sur les dépôts (Annexe 2.19). En effet, les variables **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** ne mettent pas en évidence d'effet positif significatif sur les éléments dans les dépôts. L'effet du **Trafic Poids Lourds** est négatif en raison d'une covariation de sens opposé des paramètres étudiés. Aussi, les variations de Al, Si, K et Ti ne sont pas dépendantes du nombre de véhicules empruntant la RN6. En revanche, on constate un effet positif significatif aux pas de 5 et 10 jours de la variable **Trafic Véhicules Légers** sur Fe dans les dépôts. On peut donc supposer une légère influence du nombre de Véhicules Légers sur la composition du dépôt. Néanmoins, l'absence de relations, pour les

autres éléments traceurs du trafic routier (Al et Ti), semble confirmer l'hypothèse selon laquelle le site de Référence n'est pas influencé par le trafic de la RN6.

Le choix du site en tant que Référence pour l'ensemble de l'étude menée sur la vallée de la Maurienne au cours des campagnes 2004 et 2005 peut donc à être validé.

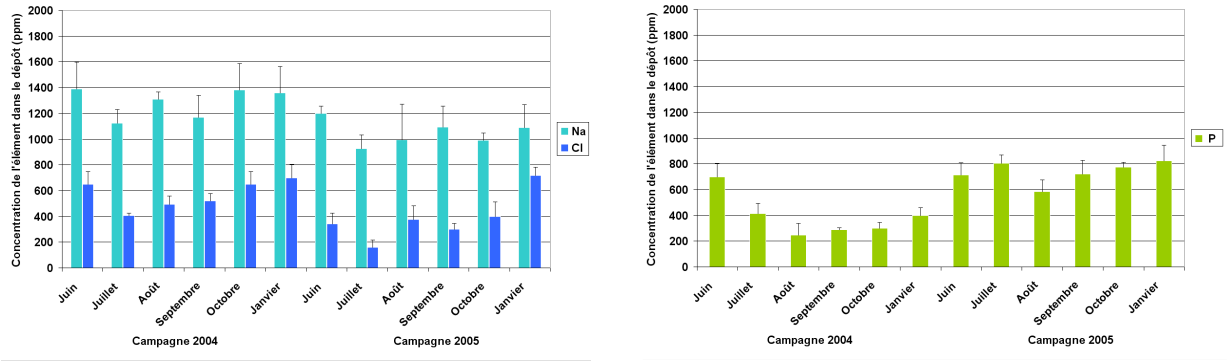


Figure 2.25 : Valeur moyenne mensuelle des concentrations en Na/Cl (gauche) et P (droite) et écart-type pour les campagnes 2004 et 2005 (ppm)

2.8.2.2.3 L'effet Trafic/Saison sur Na/Cl dans les dépôts du site de Référence ?

Les concentrations de Cl dans les dépôts présente de fortes variations entre les périodes estivale et hivernale (+80% dans les dépôts hivernaux). De même, on constate que les valeurs moyennes de Na dans les dépôts sont plus fortes en périodes hivernales (+21,6%) (Tableau 2.18).

Les résultats statistiques confirment l'augmentation de Cl dans les prélèvements hivernaux un effet positif significatif à hautement significatif de la variable **Saison** sur les variations de l'élément (Annexe 2.19). L'augmentation de Na en saison hivernale est cependant non significative (Figure 2.25). En raison de la proximité (relative : plus de 500 m) du site de Référence des voies de circulation de la RN6, l'hypothèse d'un effet des apports hivernaux de sels de déneigement sur le dépôt est peu probable mais n'est pas à exclure (diffusion longues distances des particules fines). Cette observation nous a donc conduit à émettre l'hypothèse d'un impact saisonnier potentiel du trafic routier sur les dépôts lié aux opérations de viabilité hivernale. Cependant, on note aucun effet significatif de la variable **Trafic routier PL et VL** sur Cl alors que le modèle explique environ 51 à 56% des variations de Cl dans les dépôts.

2.8.2.2.4 L'impact saisonnier de Thermphos sur les dépôts du site de Référence ?

Les variations des concentrations en Phosphore ont été étudiées selon le Modèle 1f qui tient compte de 2 variables pouvant intervenir de manière plus ou moins significative sur celles-ci : **Saison de prélèvement**, et **Production P_2O_5 de l'usine Thermphos d'Epierre** en tant qu'indicateur des émissions potentielles de Phosphore dans l'atmosphère.

Effet Production/Saison **Modèle 1f : Elément/Masse = Saison + Production P_2O_5**

Le site de Référence est soumis à une pollution industrielle phosphorée de fond ayant pour origine l'usine Thermphos d'Epierre mais sans liaison directe significative avec la production de P_2O_5 de l'usine. En effet, seulement 7 à 12% des variations de P dans les dépôts sont expliquées par les variables **Saison** et **Production de P_2O_5**. Aucun effet significatif de la variable **Saison** de prélèvement ne se dégage de ces résultats pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours. On ne constate pas d'effet significatif de la **Production de P_2O_5**.

2.8.3 La composition chimique élémentaire des dépôts du site de Référence : Synthèse

L'analyse de la composition chimique élémentaire du dépôt foliaire du site de Référence montre que les concentrations des 4 éléments majoritairement présents dans le dépôt (Al, Si, K ou Fe) sont fortement corrélées et met en évidence une covariation pouvant être liée à leur origine commune. Ces variations de concentration ne sont pas influencées par les paramètres anthropiques retenus, tels que le **Trafic Routier Poids Lourds**, et **Véhicules Légers** et les émissions industrielles du complexe Thermphos d'Epierre (**Production P_2O_5**). Les variations mensuelles de ces éléments sont donc majoritairement d'origine naturelle et peuvent être liées à la dynamique des vents influençant la mise en suspension de poussières sur des sols nus.

La présence de P dans les dépôts est liée aux émissions de l'usine Thermphos situé à moins de 6 km en aval du site de Référence mais non corrélée à la production mensuelle de P_2O_5. De plus, en raison de l'éloignement de la source, les concentrations sont faibles et parfois proches du seuil de 200 ppm. Aussi, comme précisé précédemment lors des tests de répétabilité de l'EDS, la variabilité des mesures des éléments peu abondants est parfois supérieure ou égale aux concentrations mesurées. Ainsi, l'établissement d'une relation directe entre production de P_2O_5 et variations de P dans les dépôts est difficile à établir.

Attendu que les éléments du dépôts particulaire foliaire ne présentaient de variations liées aux influences des émissions anthropiques routières ou industrielles, les concentrations du dépôt du site de Référence seront soustraites aux mesures réalisées sur les sites d'études routiers, autoroutiers ou industriels afin de ne conserver dans nos analyses que la part anthropique.

Ce point de prélèvement choisi à une distance de 6 km du site industrielle d'Epierre, à distance des voies de circulation de la RN 6 et de l'Autoroute A43, sert de site de Référence à l'ensemble de l'expérimentation menée au cours des deux années en Maurienne.

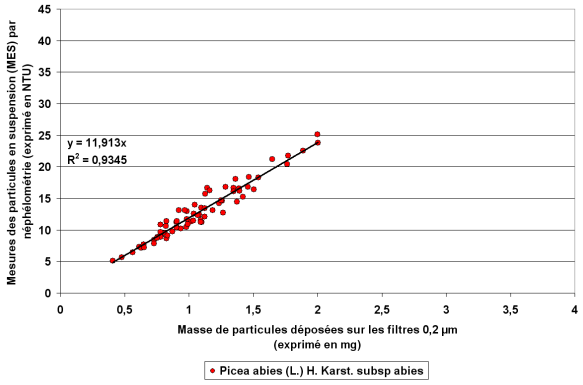
2.9 L'application de la méthode à la caractérisation de la pollution en zone industrielle : le cas de l'usine Thermphos d'Epierre

2.9.1 La validation des tests de turbidité sur les espèces de la zone expérimentale d'Epierre

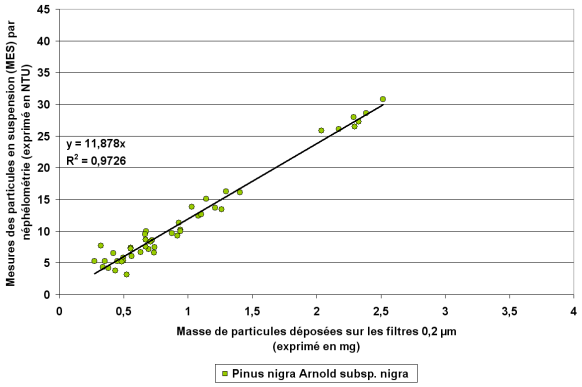
Le protocole d'extraction des dépôts particulaires a été appliqué aux prélèvements de la zone expérimentale d'Epierre soumise aux émissions de l'usine Thermphos. Les mesures de turbidimétrie (NTM) et de masse de particules déposées sur les filtres (WP) ont été effectuées. La relation entre la turbidité de la solution et la masse de particules extraites, dans les condition variables du terrain, est proche de la relation étalon établie en laboratoire à partir d'un prélèvement unique d'aiguilles (Figure 26, D), et ce, quelle que soit l'espèce considérée. Cependant, les écarts à la droite de régression sont plus importants, traduisant une variabilité de la nature du dépôt en fonction du point de prélèvement. Ceci traduit l'hétérogénéité des dépôts induite par les conditions de formation, de transport et de déposition des particules. En effet, l'agglomération des particules est susceptible d'induire une augmentation de la mesure néphélométrique sans accroissement proportionnel de la masse du dépôt après filtration. La relation établie pour chaque espèce **Mesure Néphélométrique de la Turbidité (NTM) / Masse de Particules déposées sur le filtre (WP)** établie pour chaque espèce demeure cependant proche des courbes d'étalonnage précédemment déterminées comme le montrent la Figure 2.26.

Les résultats obtenus sur un nombre important de prélèvements et dans des conditions de pollution variables ne montrent pas de fortes différences par rapport aux courbes étalon. Aussi, la linéarité de la relation permet-elle de déterminer, à partir de la mesure de turbidité, la masse de particules déposées à la surface des aiguilles, pour chaque espèce étudiée évitant une longue phase de micropesées des filtres avant et après extraction des dépôts foliaires.

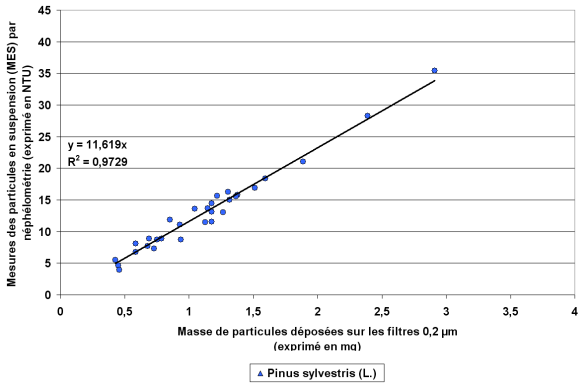
A *Picea abies* (L.) H. Karst. Subsp abies



B *Pinus nigra* Arnold subsp nigra



C *Pinus sylvestris* (L.)



D Courbes d'étalonnages des 3 espèces

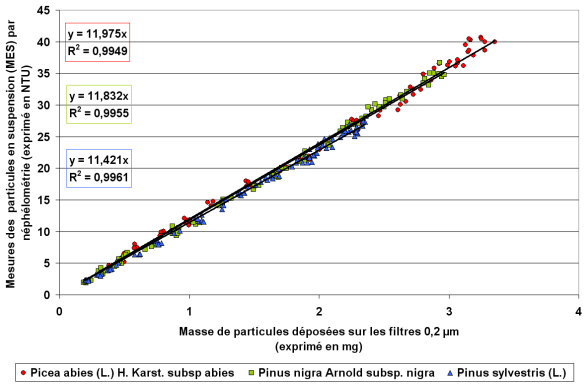


Figure 2.26 : Relations entre les mesures de turbidité (NTU) et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres (WP) (mg), pour **A**, *Picea abies*, **B**, *Pinus nigra*, **C**, *Pinus sylvestris*, **D**, toutes espèces confondues.

2.9.2 La variation estivale de la masse du dépôt particulaire foliaire (zone d'Epierre)

Le Tableau 2.21 présente les résultats de l'étude des variations de masse (Modèle 1a).

Effet Mois
Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois

	Modèle		Année		Mois		Année * Mois	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
WP	0,06	*	1,67	ns	4,84	**	0,13	ns

Tableau 2.21 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires du site d'Epierre : Effet Mois

Au cours de la période estivale, seulement 6% des variations de masse du dépôt sont expliquées significativement (* p<0,05) par le Modèle 1a. La masse du dépôt du site ne montre pas de variations significatives entre les 2 années. On constate un effet significatif (** p<0,01) de la variable **Mois** sans effet significatif de l'interaction **Année*Mois** sur les variations de masse.

2.9.2.1 L'influence routière ou autoroutière

Seulement 7 à 14% des variations des masses des dépôts foliaires sont expliquées par les modèles retenus dans l'hypothèse d'un effet des axes routiers ou autoroutiers sur le site d'Epierre. Les variations de masse des dépôts particulaires foliaires au cours des mois

d'investigations ne sont pas significativement influencées par les variables **Distance** aux axes de circulation, **Trafic Poids Lourds et Trafic Véhicules Légers** en circulation sur les 2 axes étudiés. De même, aucun effet significatif des variables climatiques n'est constaté.

2.9.2.2 L'influence des vents dominants

La zone d'étude est soumise aux brises de vallée et aux brises de pentes (ascendantes le jour et descendantes la nuit) caractéristiques précédemment décrites (Chapitre 1). Ces vents sont accentués par la configuration rétrécie de la vallée en ce point liée à la présence d'un verrou glaciaire. Ainsi, la zone est marquée par des vents dominants issus de la combe de Savoie et remontant la vallée dans un secteur Nord, (plus de 50% des vents). La vitesse des vents dominants demeure assez faible, ne dépassant que rarement les 10 m/s. Ces flux favorisent, en s'orientant au Nord-Est au droit du verrou, la dispersion des polluants vers la partie de la zone d'étude située au Sud-Est du bâtiment principal du complexe industriel Thermphos d'Epierre. Les plus fortes concentrations ont été enregistrées cette zone située sous le vent du panache de pollution phosphorée (partie haute de la commune d'Epierre).

Suivant l'orientation des vents dominants, la masse des dépôts a été étudiée avec le Modèle 2aS selon trois directions principales en fonction des vents dominants sur le site : sens 1 : ORI 1 (au Sud-Est), sens 2 : ORI 2 (au Sud-Ouest) et sens 3 : ORI 3 (au Nord-Ouest) ; par rapport au bâtiment principal de l'usine Thermphos (Tableau 2.22).

Influence	Jours	Modèle		Log_Distance		P_SMC		H_SMC	
Usine ORI 1	5	0,30	***	8,22	**	0,84	ns	1,02	ns
	10	0,18	*	7,34	**	0,08	ns	0,00	ns
	15	0,26	***	7,30	**	6,98	*	0,10	ns
	30	0,16	*	7,13	**	0,47	ns	0,56	ns
Usine ORI 2	5	0,04	ns	0,50	ns	0,27	ns	0,30	ns
	10	0,05	ns	0,51	ns	0,01	ns	0,01	ns
	15	0,08	ns	0,49	ns	1,16	ns	0,03	ns
	30	0,05	ns	0,52	ns	0,00	ns	0,01	ns
Usine ORI 3	5	0,37	***	25,94	***	1,44	ns	4,04	*
	10	0,36	***	28,15	***	0,92	ns	0,02	ns
	15	0,40	***	28,19	***	4,78	*	0,06	ns
	30	0,38	***	28,24	***	0,29	ns	0,37	ns

Tableau 2.22 : Modèles 2aS d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires du site d'Epierre : Effet Orientation

2.9.2.2.1 La diffusion de la pollution particulaire dans le Sens 1, ORI 1= SE

16 et 30% des variations de masses sont expliquées significativement (* $p<0,05$) par le modèle. De même, on constate un effet hautement significatif de la variable **Distance** (échelle logarithmique) par rapport à l'usine et ce quel que soit le pas de temps (Figure 2.27).

Des différences de significativité des effets des variables climatiques apparaissent selon les pas de temps étudiés. Ainsi, on constate une absence d'effet significatifs de la variable **Pluviométrie** aux pas de temps de 5, 10 et 30 jours (effet négatif significatif au pas de 15 jours). La variable **Humidité Relative** (HR%) n'a pas d'effet significatif sur les masses des dépôts.

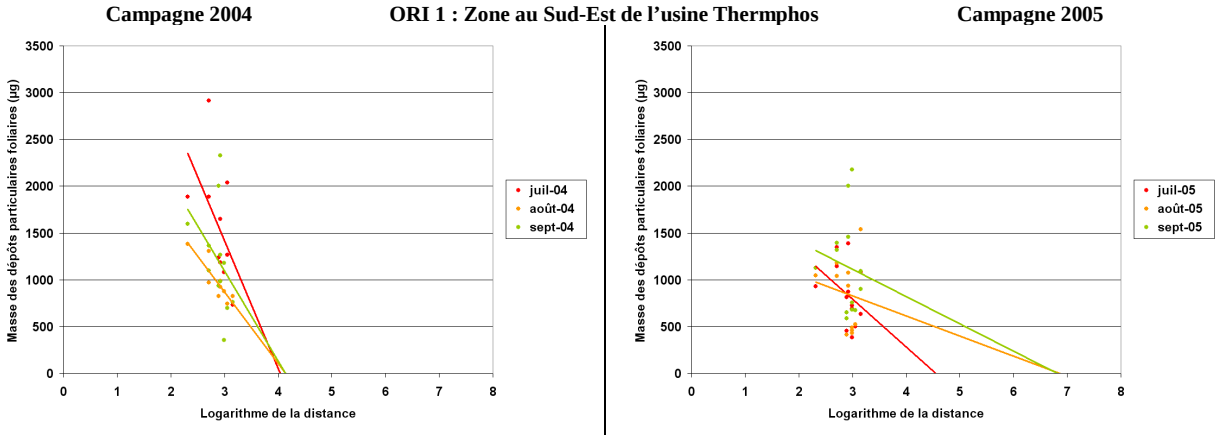


Figure 2.27 : Orientation 1 ; Zone Sud-Est de l'usine Thermphos. **a)** 2004 ; **b)** 2005

2.9.2.2.2 La diffusion de la pollution particulaire dans le Sens 2, ORI 2 = SW

Seulement 4 à 8% des variations de masses sont expliquées mais non significativement par le modèle**.** On ne constate pas d'effet de la variable **Distance** (échelle logarithmique) à l'usine sur les variations de masses des dépôts, et ce, quelque soit ce pas de temps. Aucun effet significatif des variables climatiques **Pluviométrie** et **Humidité Relative** n'est observé.

2.9.2.2.3 La diffusion de la pollution particulaire dans le Sens 3, ORI 3 = NW

36 à 40% des variations de masse des dépôts sont significativement expliquées (*** p<0,001) par le modèle. On constate un effet très hautement significatif de la variable **Distance** (échelle logarithmique) à la source d'émission (pas de temps de 5 à 30 jours) (Figure 2.28).

Les variations de masse des dépôts ne sont pas expliquées significativement par les variables climatiques. Aucun effet significatif de la variable **Pluviométrie** aux pas de temps de 5, 10, et 30 jours n'est constaté (effet significatif à 15 jours). De même, aucun effet significatif de la variable **Humidité Relative** n'est observable (sauf au pas de temps de 5 jours).

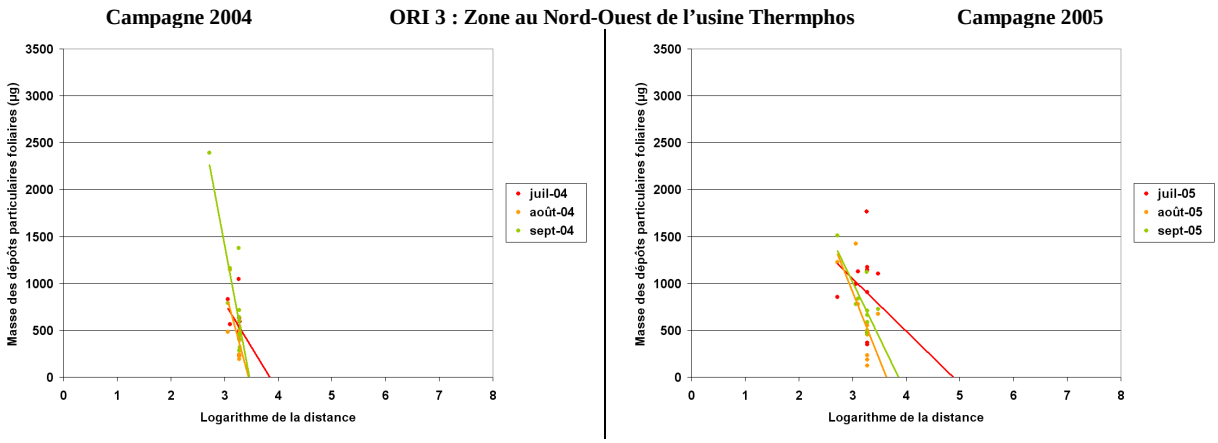
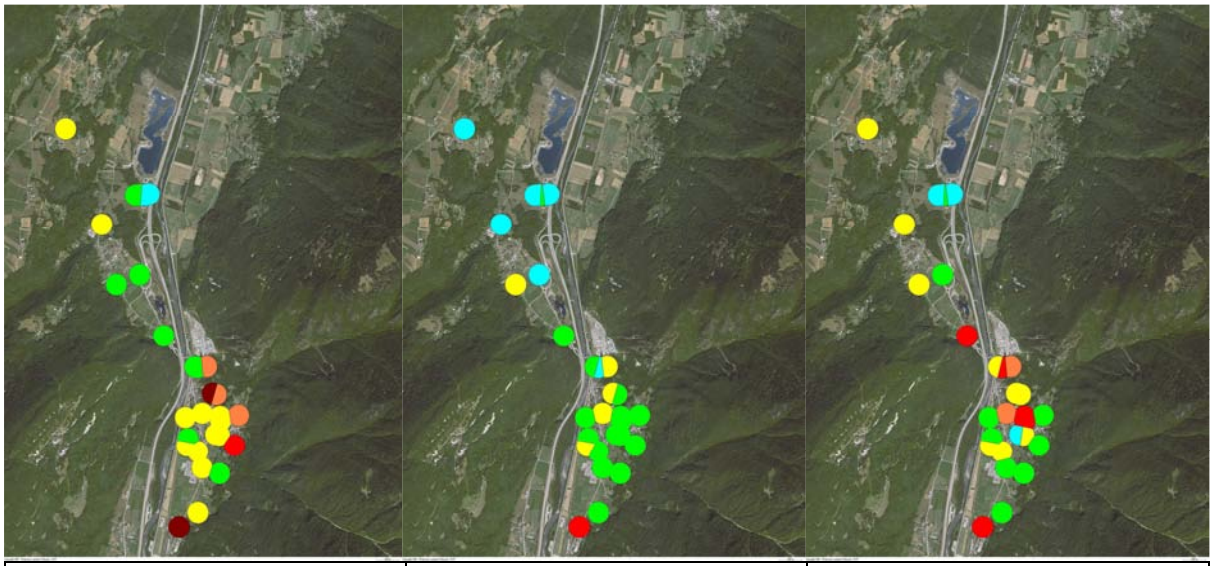


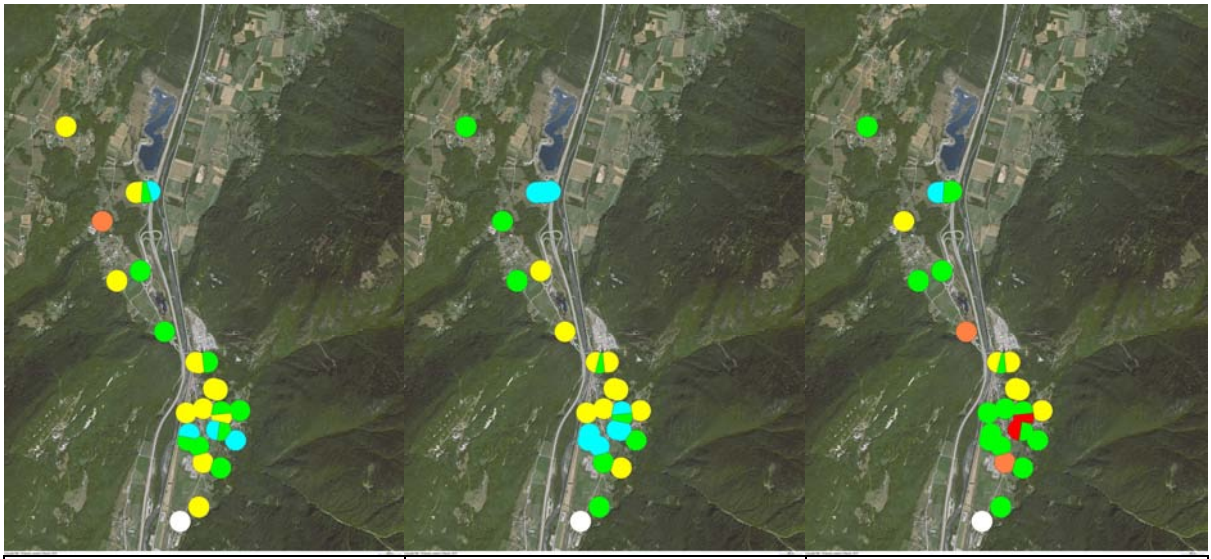
Figure 2.28 : Orientation 1 ; Zone Nord-Ouest de l'usine Thermphos. **a**) 2004 ; **b**) 2005

2.9.2.3 La cartographie des masses des dépôts particulaires foliaires (Epierre)

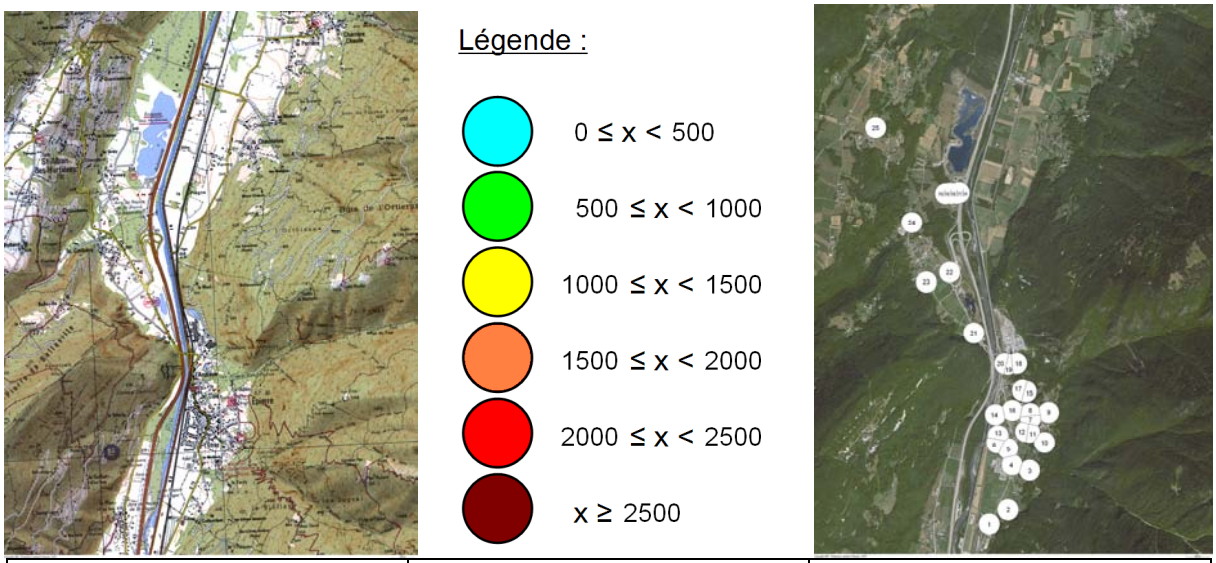
Attendu que les variations de masse entre chaque espèce sont inférieures à 10%, aucune correction n'a été retenue quant aux masses des dépôts particulaires foliaires des prélèvements effectués au cours des campagnes 2004 et 2005 sur la zone d'étude d'Epierre. La répartition des masses des dépôts foliaires se réparti comme suit (Figure 2.29).



Juillet 2004	Août 2004	Septembre 2004



Juillet 2005	Août 2005	Septembre 2005



Copyright IGN – Projection Lambert II étendue / NTF	Exprimé en µg	Copyright IGN – Projection Lambert II étendue / NTF

Figure 2.29 : Cartographie des masses des dépôts particulaires foliaires sur la zone d'Epierre.

2.9.3 La composition chimique élémentaire des dépôts foliaires (zone d'Epierre)

2.9.3.1 L'approche globale

Les concentrations des différents éléments déterminées à partir des analyses des dépôts foliaires et retenus pour l'étude de l'influence routière/autoroutière et industrielle ont été corrigées des valeurs du site de Référence, pour ainsi éliminer le bruit de fond.

L'analyse des corrélations de Pearson entre 6 éléments majeurs (Mg, Al, Si, K, Ti, Fe) sur la période de juillet à septembre au cours des campagnes d'échantillonnage de 2004, 2005 ainsi que 2007 a été réalisée. A ces 6 éléments a été ajouté le Phosphore, élément étudié plus précisément sur ce site en raison de l'usine Thermphos. Les corrélations obtenues sont présentées dans l'Annexe 2.20.

L'approche globale du site d'Epierre met en évidence pour les périodes échantillonnées (2004, 2005 et 2007), que les corrélations entre Mg, Al, et Si sont significatives au seuil de 0,001, indiquant une origine probablement tellurique. A l'exception du mois de septembre 2004, les corrélations entres les éléments sont au minimum significatives au seuil de 0,05.

L'analyse de la composition chimique élémentaire des dépôts du site d'Epierre indique que Si est l'élément dominant du dépôt (en moyenne 3000 ppm), auquel s'ajoute les éléments Fe, Al, et K. Les résultats des analyses de corrélation sur le dépôt après soustraction du bruit de fond indiquent que les variations de Al et Si sont toujours fortement corrélées positivement, quel que soit le mois de prélèvement, pouvant laisser présager une influence accrue des dépôts d'origine tellurique, comparativement au site de Référence. Cette influence peut être induite par des phénomènes importants de resuspension naturelle de particules tellurique présentes au sein des complexes argileux (Si associé à Al, K, et Fe), et/ou par une influence routière ou autoroutière pouvant expliquer la présence de ces éléments en forte quantité dans le dépôt.

Du fait de la faible largeur de la vallée au droit du verrou d'Epierre et de la proximité des voies de circulation, l'influence du trafic sur les dépôts particulaires foliaires a été évaluée en tenant compte de 4 variables environnementales ou stationnelles. Ainsi, les variations de Al, Si, Ti et Fe ont été analysées en fonction du Modèle 1a. Les résultats de l'influence routière RN6 sur les dépôts foliaires de la zone d'étude d'Epierre sont présentés dans l'Annexe 2.21.

Effet Trafic
Modèle 2a : Elément/Masse = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds RN6 + Trafic Véhicules Légers RN6

Le Modèle 2a a également été appliqué aux données collectées sur le site d'Epierre en tenant compte des variables explicatives **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** empruntant les voies de circulation (A43) au cours des pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours. Les résultats de l'influence autoroutière sur les dépôts foliaires de la zone d'étude d'Epierre sont présentés dans l'Annexe 2.22.

Effet Trafic
Modèle 2a : Elément/Masse = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds A43 + Trafic Véhicules Légers A43

Les Modèles 2a (RN6) ou 2a (A43) n'expliquent globalement que 2 à 10% des variations des éléments constitutifs du dépôt pour les 4 pas de temps étudiés.

Pour les 2 modèles, les variations de Al, Si, Ti et Fe dans les dépôts ne sont pas significativement influencées par la variable **Distance** (échelle logarithmique) aux axes de circulation. Les variations de Al, Si, et Fe ne sont pas significativement influencées par les variables climatiques **Pluviométrie (P_SMC)** et **Humidité Relative (H_SMC)** aux différents pas de temps étudiés. De même, on constate que, pour les 2 axes, les variables **Trafic Poids**

Lourds et **Trafic Véhicules Légers** n'expliquent pas de manière significative les différences de concentrations observées pour les éléments traceurs des émissions véhiculaires, Al et Fe. Seules les variations de Ti sont expliquées de manières plus ou moins significatives par les modèles (RN6/A43) avec un effet positif de la variable **Trafic Poids Lourds** et un effet négatif de la variable **Trafic Véhicules Légers** sur les variations de l'élément dans les dépôts foliaires. On ne constate pas d'effet significatif des variables **Trafic Poids Lourds A43** et **Trafic Véhicules Légers A43** sur Si, élément d'origine tellurique, dans le dépôt. On observe en revanche un effet positif significatif de la variable **Trafic Poids Lourds RN6** et négatif (significatif) de la variable **Trafic Véhicules Légers RN6** sur Si au pas de temps de 15 jours. Les effets aux pas de temps de 5, 10 et 30 jours sont cependant non significatif.

2.9.3.2 L'étude de la pollution phosphorée

Comme pour l'étude des variations de masse des dépôts foliaires, la diffusion de la pollution phosphorée a été étudiée selon 3 directions en fonction des vents dominants sur le site : sens 1 : ORI 1 (au Sud-Est), sens 2 : ORI 2 (au Sud-Ouest) et sens 3 : ORI 3 (au Nord-Ouest) ; par rapport au bâtiment principal de l'usine Thermphos. Le Modèle 2b a été retenu.

Effet Production P_2O_5
Modèle 2b : Elément/Masse = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Production de P_2O_5 de l'usine Thermphos

2.9.3.2.1 Le Sens 1 : ORI 1 (au Sud-Est)

2.9.3.2.1.1 L'analyse des corrélations

L'analyse des corrélations de Pearson entre les 6 éléments majeurs des dépôts sur la période de juillet à septembre (campagnes estivales 2004, 2005 et 2007) a été réalisée. Les corrélations obtenues sont présentées dans l'Annexe 2.23.

Pour l'ensemble des périodes d'échantillonnage, de juillet à septembre, les corrélations entre Mg, Al, et Si sont significatives au seuil de 0,001. Ces résultats laissent présager une influence accrue des dépôts tellurique (versus site de Référence), induite par des phénomènes importants de resuspension, et/ou une influence véhiculaire non quantifiable pouvant expliquer la présence de ces éléments en forte quantité dans le dépôt. A l'exception du mois de septembre 2004, les corrélations entres éléments sont au minimum significatives au seuil de 0,05.

2.9.3.2.1.2 Les variations du Phosphore dans les dépôts foliaires (Sud-Est)

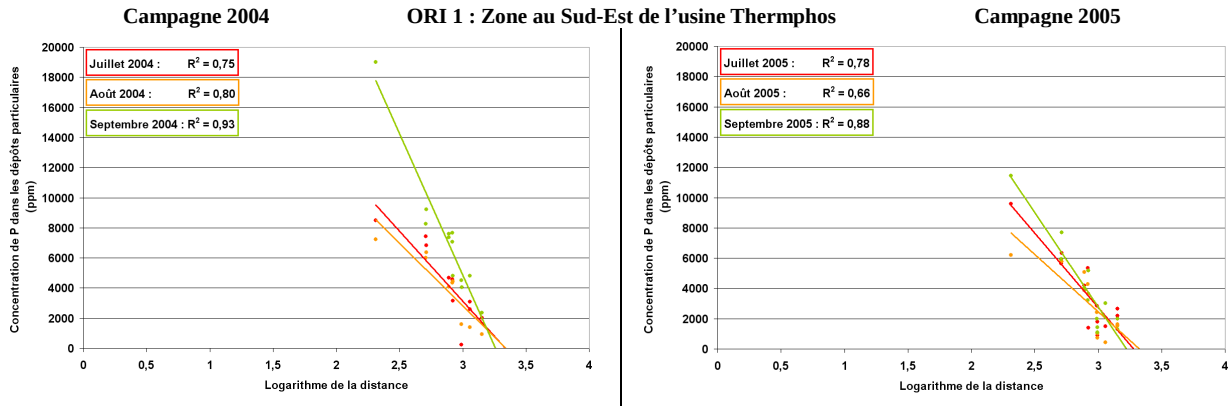


Figure 2.30 : Orientation 1 ; Zone Sud-Est de l'usine Thermphos
Campagne 2004 - Campagne 2005

Les variations des concentrations en phosphore du dépôt particulaire foliaire, dans le sens 1 (ORI 1, Sud-Est), sur la période de juillet à septembre, mesurées au cours des campagnes 2004 et 2005 sont présentées dans la Figure 2.30.

Les variations des concentrations en Phosphore du dépôt particulaire foliaire, pour les campagnes 2004 et 2005 uniquement, ont été étudiées en fonction du Modèle 2b. Les résultats pour ORI 1 sont présentés dans le Tableau 2.23.

Effet Production P_2O_5
Modèle 2b : Elément/Masse = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Production de P_2O_5 de l'usine Thermphos

Aux différents pas de temps retenus, les variations de l'élément Phosphore sont expliquées significativement (*** p<0,001) entre 72 et 76% par les 4 variables retenues. De même, on constate un effet négatif hautement significatif de la variable **Distance** (échelle logarithmique) à la source d'émission quel que soit ce pas de temps.

P	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMC		H_SMC		Prod. P_2O_5	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
ORI 1	5 jours	0,72	***	147,21	***	2,38	ns	4,04	*	6,29	**
	10 jours	0,76	***	172,50	***	16,11	***	13,30	***	7,71	**
	15 jours	0,76	***	164,13	***	14,16	***	6,09	*	10,28	**
	30 jours	0,75	***	166,24	***	15,17	***	8,17	**	0,01	ns

Tableau 2.23 : Modèle 2b d'explication des variations estivales du Phosphore dans le dépôt particulaire foliaire d'Epierre – ORI 1

Des différences de significativité des effets des 3 autres variables (climatiques et production P_2O_5) apparaissent selon ces mêmes pas de temps. Ainsi, dans ce cas précis, concernant la variable **Précipitation**, attendu que le protocole de prélèvement des échantillons prévoyait une durée minimum de 3 jours sans pluie avant la collecte des aiguilles, l'absence de relation significative avec les quantités de pluie tombées au cours des 5 jours précédent le prélèvement est cohérente. Pour les pas de temps supérieurs à 5 jours, la variable précipitation incluant donc des épisodes pluvieux, montre un effet négatif très hautement significatif sur les concentrations de l'élément au sein du dépôt particulaire foliaire. On constate également que la variable **Humidité Relative** moyenne (HR%) selon le pas de temps considéré a un effet positif plus ou moins significatif sur l'élément dans le dépôt. Cependant, au-delà d'un pas de 10 jours, les effets de la variable **Humidité Relative** (H_SMC) sont à considérer avec précaution en raison des fortes variations pouvant être enregistrées sur des périodes de 15 à 30 jours.

Les résultats mettent en lumière un effet positif de la variable **Production de P_2O_5** sur les variations de P dans les dépôts foliaires hautement significatif aux pas de temps de 5 à 15 jours et non significatif au pas de temps de 30 jours.

2.9.3.2.2 Le Sens 2 : ORI 2 (au Sud-Ouest)

2.9.3.2.2.1 L'analyse des corrélations

L'analyse des corrélations de Pearson réalisée pour les éléments Mg, Al, Si, P, K, Ti et Fe pour les période de juillet à septembre des années 2004, 2005 ainsi que pour les prélèvements de septembre 2007 sont présentées dans l'Annexe 2.24.

A l'exception du mois d'août 2004 où la significativité des corrélations entre Mg et les éléments Al et Si est inférieure au seuil de 0,1%, pour l'ensemble des périodes d'échantillonnage, de juillet à septembre, au cours des campagnes 2004, 2005 et 2007, les corrélations entre les éléments Mg, Al, et Si sont significatives au seuil de 0,001. Ces résultats

laissent présager une influence véhiculaire non quantifiable (site urbain de faible densité) pouvant expliquer la présence de ces éléments en forte quantité dans le dépôt tout en n'excluant pas une influence accrue des dépôts d'origine tellurique (versus site de Référence).

La partie Sud-Ouest d'Epierre présente globalement les mêmes tendances entre les éléments du dépôt (comparativement à la zone Sud-Est) même si l'on observe des corrélations non significatives plus fréquentes pour K et Ti. On note que d'une façon générale, les corrélations entre les différents éléments et le Phosphore sont au non significatives.

2.9.3.2.2.2 Les variations du Phosphore dans les dépôts foliaires (Sud-Ouest)

Les variations des concentrations en phosphore du dépôt particulaire foliaire, dans le sens 2 (ORI 2, Sud-Ouest), sur la période de juillet à septembre, obtenues au cours des campagnes 2004 et 2005 sont présentées dans la Figure 2.31.

P	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMC		H_SMC		Prod. P_2O_5	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
ORI 2	5 jours	0,72	***	88,05	***	0,51	ns	0,91	ns	32,22	***
	10 jours	0,72	***	87,40	***	5,52	*	0,64	ns	25,65	***
	15 jours	0,73	***	89,68	***	11,94	**	0,01	ns	27,74	***
	30 jours	0,72	***	85,48	***	11,89	**	0,20	ns	1,61	ns

Tableau 2.24 : Modèle 2b d'explication des variations estivales du Phosphore dans le dépôt particulaire foliaire d'Epierre – ORI 2

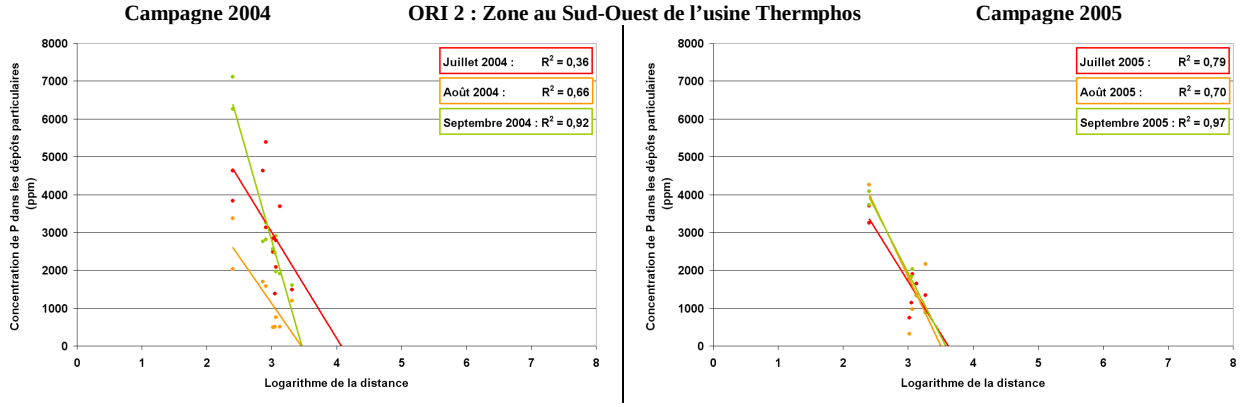


Figure 2.31 : Orientation 2 ; Zone Sud-Ouest de l'usine Thermphos
Campagne 2004 - Campagne 2005

Les variations des concentrations en Phosphore du dépôt particulaire foliaire, pour les campagnes 2004 et 2005 uniquement, ont également été étudiées en fonction du Modèle 2b. Les résultats pour ORI 2 sont présentés dans le Tableau 2.24.

Au différents pas de temps retenus, les variations de l'élément Phosphore sont expliquées significativement (*** p<0,001) à 72/73% par les 4 variables retenues. De même, on constate un effet négatif très hautement significatif de la variable **Distance** (échelle logarithmique) à la source d'émission sur les variations des concentrations de l'élément dans le dépôt quelque soit ce pas de temps.

Des différences de significativité des effets des variables climatiques sur les variations du Phosphore dans le dépôt foliaire apparaissent selon ces même pas de temps. Concernant les variables **Climatiques**, pour les pas de temps supérieurs à 5 jours, la variable **Précipitation**, montre un effet négatif hautement significatif sur les concentrations de l'élément au sein du dépôt particulaire foliaire. On constate également que la variable **Humidité Relative** (HR exprimé en %) n'a pas d'effet significatif sur les concentrations de l'élément dans le dépôt. Les

résultats obtenus pour la partie Sud-Ouest d'Epierre montrent un effet positif hautement significatif de la variable **Production de P_2O_5** sur les variations de Phosphore au sein des dépôts particulaires foliaires aux pas de temps de 5, 10 et 15 jours mais non significatif au pas de 30.

2.9.3.2.3 Le Sens 3 : ORI 3 (au Nord-Ouest)

2.9.3.2.3.1 L'analyse des corrélations

L'analyse des corrélations de Pearson réalisée pour les éléments Mg, Al, Si, P, K, Ti et Fe pour les période de juillet à septembre des années 2004, 2005 ainsi que pour les prélèvements de septembre 2007 sont présentées dans l'Annexe 2.25.

Pour l'ensemble des périodes d'échantillonnage, de juillet à septembre, au cours des campagnes 2004, 2005 et 2007, les corrélations entre Mg, Al, et Si sont significatives au seuil de 0,001, à l'exception du mois d'août 2004 où la significativité des corrélations entre Mg et les éléments Al et Si est inférieure au seuil de 0,1%. Ces résultats laissent une influence véhiculaire non quantifiable (site urbain de faible densité) pouvant expliquer la présence de ces éléments en forte quantité dans le dépôt tout en n'excluant pas une influence accrue des dépôts d'origine tellurique, (versus site de Référence).

La partie Nord-Ouest d'Epierre présente globalement les mêmes tendances entre les éléments du dépôt (comparativement à la zone Sud-Est) même si on observe des corrélations non significatives plus fréquentes pour K et Ti. On note que d'une façon générale, les corrélations entres les différents éléments et le Phosphore sont non significatives.

2.9.3.2.3.2 Les variations du Phosphore dans les dépôts foliaires (Nord-Ouest)

Les variations des concentrations en phosphore du dépôt particulaire foliaire, dans le sens 3 (ORI 3, Nord-Ouest), sur la période de juillet à septembre, obtenues au cours des campagnes 2004 et 2005 sont présentées dans la Figure 2.32.

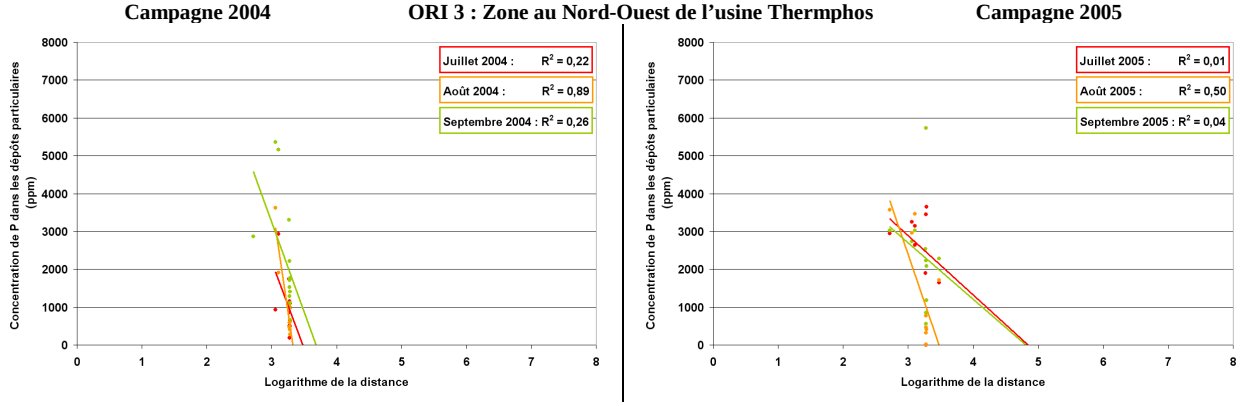


Figure 2.32 : Orientation 3 ; Zone Nord-Ouest de l'usine Thermphos
Campagne 2004 - Campagne 2005

Les variations des concentrations en Phosphore du dépôt particulaire foliaire, pour les campagnes 2004 et 2005 uniquement, ont été étudiées en fonction du modèle 2b. Les résultats pour ORI 3 sont présentés dans le Tableau 2.25.

Au différents pas de temps retenus, les variations de l'élément Phosphore sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) à seulement 24/25% par les 4 variables retenues. De même, on constate un effet négatif hautement significatif de la variable **Distance** (échelle logarithmique) à la source d'émission quel que soit le pas de temps retenu.

P	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMC		H_SMC		Prod. P_2O_5	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
ORI 2	5 jours	0,24	***	9,56	**	0,85	ns	4,73	*	0,06	ns
	10 jours	0,24	***	9,72	**	0,57	ns	3,75	(*)	0,07	ns
	15 jours	0,25	***	9,81	**	0,56	ns	3,57	ns	0,24	ns
	30 jours	0,25	***	10,6	**	0,23	ns	2,55	ns	2,62	ns

Tableau 2.25 : Modèle 2b d'explication des variations estivales du Phosphore dans le dépôt particulaire foliaire d'Epierre – ORI 3

Les variations du Phosphore dans les dépôts particulaires foliaires de la zone étudiée ne sont pas globalement expliquées significativement par les variables climatiques. Ainsi, concernant la variable **Précipitation**, on observe une absence de relation significative avec les quantités de pluie précipitées. Hormis un effet positif potentiel de l'**Humidité Relative** sur P dans le dépôt au pas de temps de 5 jours, aucun effet significatif n'est observable.

Les résultats obtenus pour la partie Nord-Ouest d'Epierre ne montrent pas d'effet significatif de la variable **Production de P_2O_5** sur les variations de Phosphore au sein des dépôts particulaires foliaires au pas de temps de 5, 10 et 15 jours.

2.9.3.3 La cartographie de la pollution phosphorée sur la zone d'Epierre

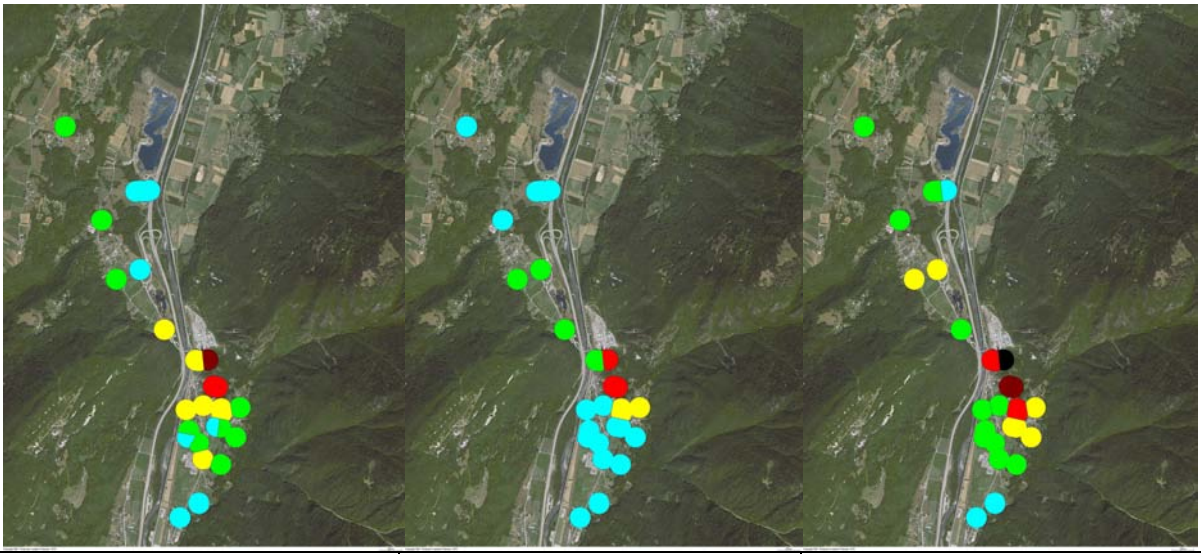
L'étude de l'élément Phosphore dans les dépôts particulaires foliaires a conduit à la réalisation de cartographies spatio-temporelles de la pollution phosphorée sur la zone d'Epierre au cours des campagnes 2004 et 2005.

Egalement présenté, la cartographie spatiale du Phosphore sur la commune d'Epierre à partir des prélèvements réalisés lors de la campagne de prélèvement de Septembre 2007 faisant suite à la mise en place de systèmes de filtration des émissions par l'usine Thermphos d'Epierre (Figure 2.33).

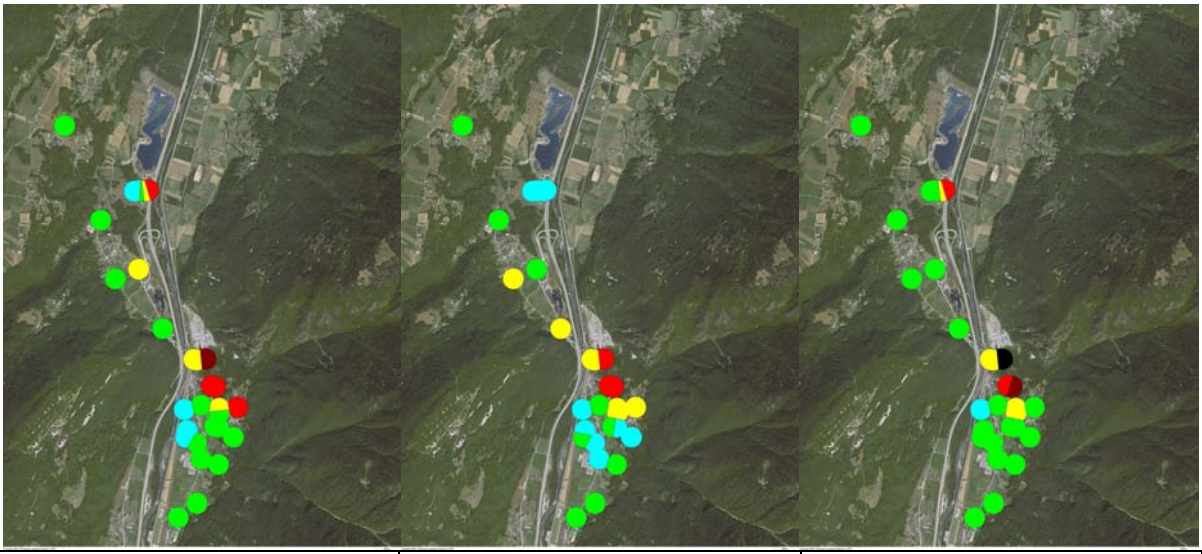
La cartographie du Phosphore dans les dépôts particulaires foliaires du site d'Epierre en Septembre 2007 fait apparaître une forte baisse du Phosphore dans les dépôts foliaires des résineux situés à proximité de la source d'émission (rayon de 500 m) (Zone Sud-Est) comprise entre -53 et -84% par rapport au mois de Septembre 2005.

De même, on note une baisse de -6 à -42% du Phosphore dans les dépôts foliaires des points de prélèvements situés dans un rayon de 500 à 1000 m au Sud – Sud-Est de la source d'émission. Au-delà d'un rayon de 1000 m, on ne constate pas d'évolution importante du Phosphore dans les dépôts foliaires.

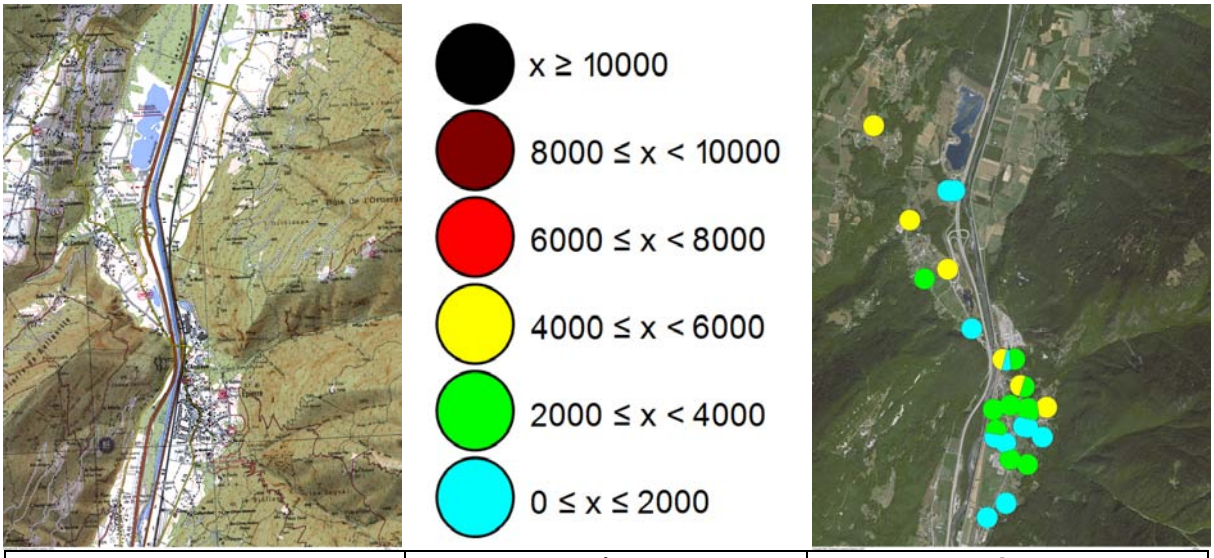
La zone située au Nord-Ouest de l'usine Thermphos d'Epierre ne présente pas d'évolution particulière avec des concentrations de Phosphore dans les dépôts de l'ordre de 3000 à 4000 ppm.



Juillet 2004	Août 2004	Septembre 2004



Juillet 2005	Août 2005	Septembre 2005



Copyright IGN – Projection Lambert II étendue / NTF	Exprimé en ppm	Septembre 2007

Figure 2.33 : Cartographie de la pollution phosphorée sur la zone d'Epierre.

2.10 L'application de la méthode à la caractérisation de la pollution véhiculaire

2.10.1 L'approche par Type d'Infrastructure

Le traitement des données autoroutières a été effectué selon l'hypothèse d'une influence du Type d'Infrastructure étudié (et donc du type de véhicules les empruntant) sur la masse et la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires. Aucune différence significative de masse et de composition chimique élémentaire des dépôts foliaires n'a été constatée entre les Types d'Infrastructures de Basse-Maurienne (Saint-Pierre-de-Belleville, Sainte-Marie-de-Cuines, Les_Etalons) (Figure 2.34, Figure 2.35). En revanche, une différence entre les infrastructures de Basse et de Moyenne-Maurienne (Saint-Michel-de-Maurienne et Saint-Julien-Montdenis) a été notée (Figure 2.34, Figure 2.35).

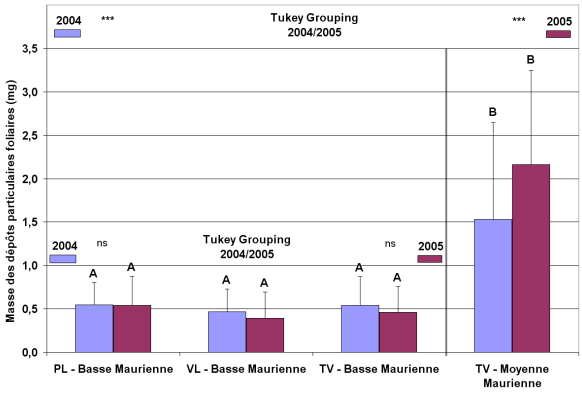
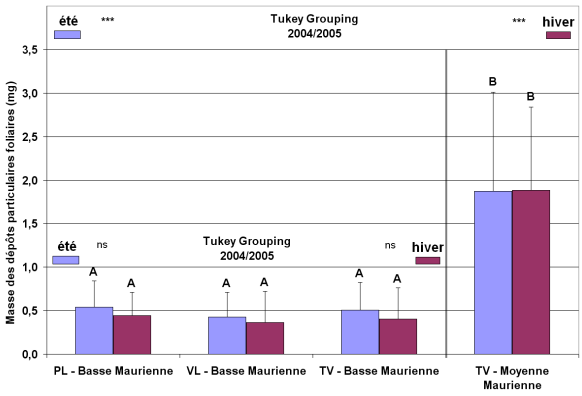
WP : Campagne 2004 / 2005	WP : Eté / Hiver
	

Figure 2.34 : Masses moyennes des dépôts particulaires foliaires selon le site étudié. La significativité des différences entre types d'infrastructures est spécifié (seuil de significativité : ***, P<0,001 ; **, P<0,01 ; *, P<0,05 ; ns, non significatif). Le classement des types d'infrastructures est identifié par des lettres.

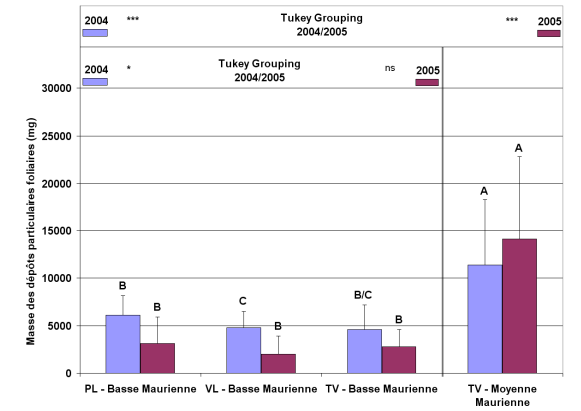
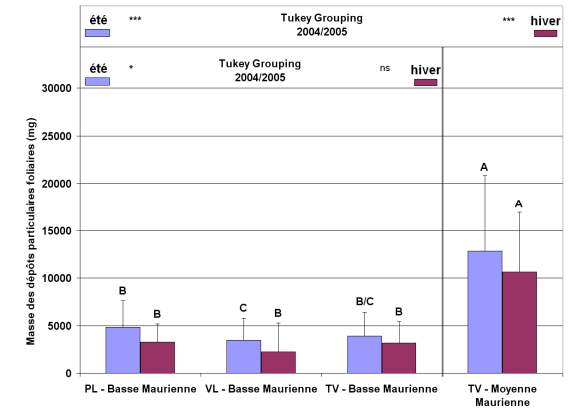
Si : Campagne 2004 / 2005	Si : Eté / Hiver
	

Figure 2.35 : Concentrations moyennes en Silicium selon le site étudié. La significativité des différences entre types d'infrastructures est spécifié (seuil de significativité : ***, P<0,001 ; **, P<0,01 ; *, P<0,05 ; ns, non significatif). Le classement des types d'infrastructures est identifié par des lettres.

Ces différences ont justifiées une analyse plus fine, Site par Site, des variations de masse et de composition chimique des dépôts en faisant intervenir la variable Distance à la Chaussée.

2.10.2 L'approche Site par Site

2.10.2.1 La validation de la turbidité sur les sites expérimentaux autoroutiers et routiers

Le protocole d'extraction des particules a été généralisé à tous les prélèvements effectués, permettant ainsi une comparaison entre sites. Les mesures de turbidité (NTM) et de masse de particules déposées sur les filtres après extraction (WP) ont également été réalisées. Les résultats démontrent que la relation entre la turbidité (exprimée en NTU) et la masse de particules extraites en suspension (exprimé en mg), appliquée aux conditions variables du terrain, est proche de la relation étalon établie en laboratoire à partir d'un prélèvement unique d'aiguille (à l'exception du site de Saint-Julien-Montdenis). On note cependant une plus forte dispersion des mesures traduisant l'hétérogénéité des dépôts en fonction du point de prélèvement. Cette variabilité traduit les différences de conditions de formation et de transport des particules avant leur déposition. En effet, les agglomérats de particules sont susceptibles d'induire une augmentation de la mesure néphélométrique sans accroissement proportionnel de la masse du dépôt après filtration. Ceci traduit également le risque d'arrachage de matériel végétal inhérent au processus d'extraction des dépôts par agitation des aiguilles pouvant conduire à modifier masse du dépôt sans modification proportionnelle de la mesure néphélométrique.

Les résultats obtenus sur un nombre important de prélèvements et ayant des conditions de pollution différentes ne montrent pas de fortes différentes par rapport aux relations des courbes d'étalonnage. Aussi, la linéarité de la relation permet-elle de déterminer directement, à partir de la mesure de turbidité, la masse de particules déposées à la surface des aiguilles, pour chaque espèce étudiée évitant ainsi la longue phase de micropesées des filtres avant et après extraction des dépôts particulaires foliaires.

La relation **Mesure Néphélométrique de la Turbidité (NTM) / Masse de Particules déposées sur le filtre (WP)** établie pour les prélèvements réalisés sur chaque site expérimental demeure globalement proche des courbes d'étalonnage précédemment déterminées comme le montrent la Figure 2.36.

En revanche, pour le site de Saint-Julien-Montdenis, la très forte variabilité des mesures néphélométriques des solutions d'extraction pour des masses de particules déposées supérieures à 2 mg est certainement induite par la forte déposition de Silicium émis par l'usine Invensil de Montricher-Albanne.

2.10.2.2 L'étude la masse des dépôts particulaires foliaires

2.10.2.2.1 L'analyse des corrélations

Les concentrations des différents éléments mesurées dans les dépôts foliaires sur le site de Référence ont été soustraites afin de s'affranchir du bruit de fond.

L'analyse des corrélations de Pearson entre la masse de particules (WP) et les 3 éléments principaux des dépôts (Al, Si et Fe) a été réalisée au cours des campagnes d'échantillonnage 2004 et 2005. Les corrélations obtenues sont présentées dans l'Annexe 2.26.

Cette approche globale pour les années 2004 et 2005 montre que les corrélations les éléments Al, Si et Fe sont significatives au seuil de 0,001 indiquant de fortes interactions entre les 3 éléments majoritaires du dépôt. Ces fortes interactions résultent de dépôts naturels et anthropiques directs ainsi que d'un dépôt indirect par remise en suspension d'un mélange complexe de particules déposées au sol. En revanche, les corrélations entre les éléments majoritairement présents dans le dépôt et la masse de celui-ci sont variables selon le site et l'année prise en compte. Les résultats des analyses de corrélation sur le dépôt particulaire foliaire après soustraction du bruit de fond indiquent que les variations de masse des dépôts ne sont pas

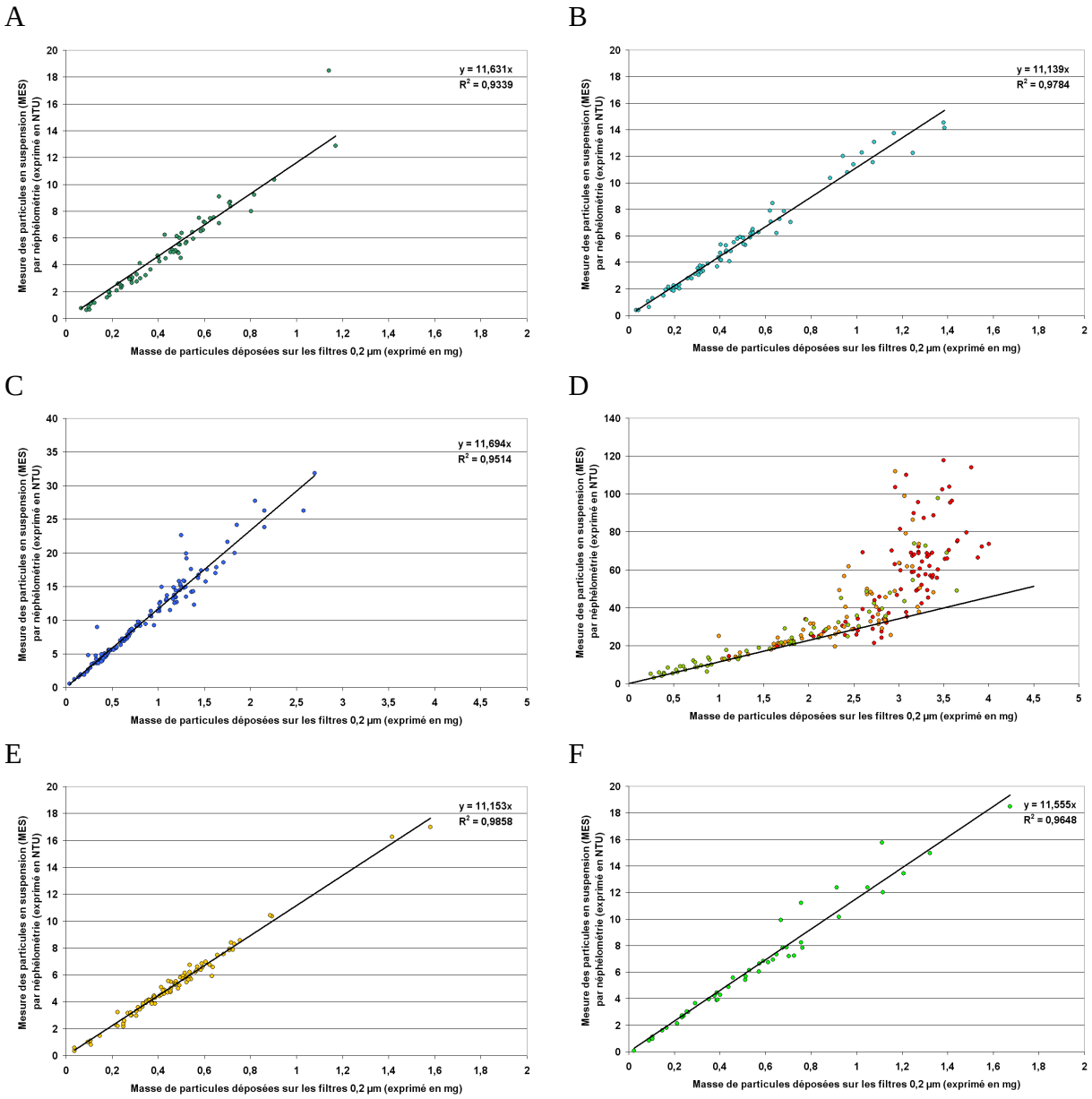


Figure 2.36 : Relations entre les mesures des particules en suspension dans la solution d'extraction (en NTU) et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres (WP) (en g) ; **A** Saint-Pierre-de-Belleville ; **B** Sainte-Marie-de-Cuisnes ; **C** Saint-Michel-de-Maurienne ; **D** Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse en **Rouge** ; Partie Moyenne en **Orange** ; Partie Haute en **Vert** ; régression linéaire de la courbe d'étalonnage de l'espèce *Pinus sylvestris* L. en **Noir**) ; **E** La_Chapelle ; **F** Les_Etalons *

*Les Figures sont présentées avec des échelles différentes en raison des fortes variations de masse de particules déposées sur les filtres et de turbidité entre les sites de prélèvement.

toujours en relation avec les variations des concentrations des 3 éléments composant majoritairement le dépôt. Ceci traduit le processus complexe de formation du dépôt particulaire, résultat de phénomènes complexes de déposition directe après émission, de déposition indirecte par resuspension ainsi que des phénomènes de lessivage des dépôts.

2.10.2.2.2 Les variations mensuelles des masses du dépôt particulaire foliaire

2.10.2.2.2.1 Le bilan des variations estivales

L'analyse des variations mensuelles (Tableau 2.26) de masse des dépôts particulaires foliaires a été réalisée selon le **Modèle 1a**.

Effet Mois
Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois

Site	Modèle		Année		Mois		Année*Mois	
	R^2	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F
Saint Pierre de Belleville	0,40	***	2,94	ns	7,92	***	3,44	*
Sainte Marie de Cuines	0,21	(*)	1,30	ns	3,56	*	1,85	ns
Les_Etalons	0,38	**	13,67	***	0,72	ns	1,43	ns
La_Chapelle	0,30	***	8,98	**	3,57	*	3,11	(*)
Saint Michel de Maurienne	0,25	***	13,86	***	3,26	*	0,34	ns
Saint Julien Montdenis Bas	0,25	*	8,83	**	3,23	*	0,85	ns
Saint Julien Montdenis Moyen	0,38	**	0,34	ns	3,25	*	5,71	**
Saint Julien Montdenis Haut	0,12	ns	0,62	ns	0,70	ns	0,67	ns

Tableau 2.26 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires des sites de Basse et Moyenne Maurienne

Le Tableau 2.26 montre que, sur la plupart des sites étudiés, la masse des dépôts varie significativement entre les mois de prélèvements des campagnes 2004 et 2005. Seulement 21 à 40% des variations des masses des dépôts sont expliquées significativement (* $p<0,05$) par le Modèle 1a (à l'exception de la partie Haute du site de Saint-Julien-Montdenis). La variable **Année de prélèvement** a un effet hautement à très hautement significatif sur la masse des dépôts des sites Les_Etalons, La_Chapelle, Saint-Michel-de-Maurienne et Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse sous influence A43). L'effet de la variable **Mois** a un effet significatif à très hautement significatif sur les sites de Saint-Pierre-de-Belleville, Sainte-Marie-de-Cuines, La_Chapelle, Saint-Michel-de-Maurienne et Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse et Moyenne). L'effet de l'interaction des variables **Année** et **Mois** n'est significatif (à hautement significatif) uniquement pour les sites de Saint Pierre de Belleville et Saint-Julien-Montdenis (Partie Moyenne).

2.10.2.2.2.2 L'analyse de l'effet trafic

L'analyse des variations mensuelles des masses des dépôts (Campagnes 2004 et 2005) a porté sur différents paramètres : **Distance à l'axe de circulation** (échelle logarithmique) [1],

[1] sauf dans le cas du site de Saint Michel de Maurienne où, en raison de la faible extension latérale, le paramètre étudié a été la **Distance de freinage ou d'accélération** par rapport à la barrière de péage).

Trafic Poids Lourds et Trafic Véhicules Légers (sur A43 ou RN6 selon le site étudié). Les variations de masse ont été étudiées pour chaque site en fonction du Modèle 3c selon 4 pas de temps par rapport à la date de prélèvement. à 5, 10, 15 et 30 jours.

Effet Trafic **Modèle 3c : Elément = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative** **+ Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic_Véhicules Légers (VL)**

En raison de la répartitions des sites sur l'ensemble de la vallée, les variations des paramètres climatiques **Pluviométrie** et **Humidité Relative** ont été collectées sur deux sites : Sainte-Marie-de-Cuines et Saint-Michel-de-Maurienne (retenus pour l'analyse du site de Saint-Michel-de-Maurienne (Barrière de Péage et Echangeur) et de Saint-Julien-Montdenis (Aire de Repos et de Service)). (Figure 2.8, Figure 2.9).

Les résultats de ce traitement sur les données estivales des différents sites sont présentés dans l'Annexe 2.27.

- Sites de Saint-Pierre-de-Belleville/Sainte-Marie-de-Cuines/Saint-Michel-de-Maurienne

Au cours de la période estivale, pour les sites de Saint-Pierre-de-Belleville, Sainte-Marie-de-Cuines et Saint-Michel-de-Maurienne, les variations de masse du dépôt particulaire foliaire sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) entre 15 et 35% selon le pas de temps, par les 5 variables retenues pour le modèle. En revanche, si l'effet de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique) est très hautement significatif pour le site de Sainte-Marie-de-Cuines, et ce pour tous les pas de temps retenu, aucun effet significatif n'est observable sur le site de Saint-Pierre-de-Belleville. Concernant le site de la Barrière de Péage de Saint-Michel-de-Maurienne, l'effet de la variable **Distance à l'arrêt** (échelle logarithmique) est significatif à hautement significatif.

Pour ces 3 sites, la variable **Trafic Poids Lourds** empruntant les voies de circulations de l'autoroute A43 dans les sens 1 et 2 confondus explique positivement de manière significative à très hautement significative les différences de masse des dépôts. En revanche, la variable **Trafic Véhicules Légers** n'a pas d'effet significatif sur la masse de particules déposées sur les aiguilles. L'effet hautement significatif de cette dernière variable sur la masse de particules au pas de temps de 1 mois est négatif et correspondrait à un artefact du modèle.

Pour l'ensemble des sites étudiés, les variables climatiques **Pluviométrie et Humidité Relative** n'ont pas d'effet significatif sur les masses des dépôts particulaires foliaires aux pas de temps de 5 à 30 jours retenus.

- Sites de Saint-Julien-Montdenis

Au cours de la période estivale, dans la partie basse du site de Saint-Julien-Montdenis, 25 à 31% des variations de masse du dépôt sont expliquées significativement (* $p<0,05$) au pas de 5 et 10 jours. En revanche, sur la Partie Moyenne et la Partie Haute du site de Saint-Julien-Montdenis, les variations de masse du dépôt foliaire ne sont pas expliquées significativement par les 5 variables retenues pour le modèle. Si l'effet de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique) est hautement significatif pour la partie basse du site, aucun effet significatif n'est observable sur la Partie Haute du site, et ce pour tous les pas de temps retenu.

La variable **Trafic Poids Lourds** en circulation sur l'autoroute A43 explique de manière significative les différences de masse de dépôt observées sur la Partie Basse du site au pas de 5 jours. En revanche, aucun effet significatif de la variable **Trafic Poids Lourds** n'est observable sur le reste du site et pour les différents pas de temps étudiés. La variable **Trafic Véhicules Légers** a un effet significatif sur la masse de particules déposées à la surface des aiguilles au pas de temps de 10 et 15 jours sur la Partie Haute du site uniquement. Aucun effet

significatif de la variable n'est observable pour les autres pas de temps retenus ainsi que pour les autres parties étudiées du site de Saint-Julien-Montdenis.

Ainsi, l'accroissement du nombre de Poids Lourds ou de Véhicules Légers empruntant les voies de circulations de l'A43 ou de la RN 6 n'est pas le facteur déterminant permettant d'expliquer les variations des masses de particules déposées. Un facteur extérieur au site intervient de manière déterminante sur la masse de particules déposées à la surface des aiguilles. Comme nous le verrons dans la partie consacrée à l'analyse de la composition chimique élémentaire du dépôt particulaire foliaire, le site de Saint-Julien-Montdenis est certes soumis à une influence routière/autoroutier mais également à une influence industrielle (usine Invensil de Montricher-Albanne) conduisant à une déposition importante de Silicium.

Pour le site étudié, les variables climatiques **Pluviométrie et Humidité Relative** n'ont pas d'effet significatif sur les masses des dépôts aux pas de temps de 5 à 30 jours retenus.

- Sites de La_Chapelle (RN6) et Les_Etalons (A43)

Au cours de la période estivale, 58 à 61% des variations de masse des dépôts particulaires foliaires du site de La_Chapelle sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le modèle aux différents pas de temps étudiés. Sur le site Les_Etalons, 25 à 37% des variations de masse sont expliquées plus ou moins significativement par le modèle retenu.

La variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique) a un effet très hautement significatif sur les variations de masse du dépôt aux pas de temps de 5 à 30 jours sur le site de La_Chapelle et non significative sur le site Les_Etalons.

La variable **Trafic** cumulé des véhicules en circulation sur les axes A43 et RN6 explique de manière significative les différences de masse de dépôt observées. Ainsi, seule la variable **Trafic Véhicules Légers** a un effet hautement à très hautement significatif sur les variations de masse des dépôts du site de La_Chapelle (influence RN 6) aux pas de temps de 10 et 15 jours. Contrairement au site de La_Chapelle, aucun effet significatif de la variable **Trafic Véhicules Légers** sur la masse de particules déposées n'a été constaté, sur le site d'influence autoroutière situé au lieu dit Les_Etalons. En revanche, un effet significatif (pas de temps à 10 et 30jours) à très hautement significatif (pas de temps à 5 jours) de la variable **Trafic Poids Lourds** a été noté.

Pour ces deux derniers sites, les variables climatiques **Pluviométrie et Humidité Relative** n'ont globalement pas d'effet significatif sur les masses des dépôts particulaires foliaires aux pas de temps de 5 à 30 jours retenus.

2.10.2.2.3 Les variations saisonnières des masses du dépôt particulaire foliaire

2.10.2.2.3.1 L'analyse de l'effet Saison

L'analyse des variations saisonnières de la masse des dépôts particulaires foliaires a été effectuée selon le Modèle 1d.

Effet Saison **Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année*Saison**

Les données utilisées prennent en compte les prélèvements estivaux et hivernaux. Le tableau 2.27 montre que la significativité des variations saisonnières de masse des dépôts varient selon le site considéré. Seulement 13 à 26% des variations des masses des dépôts sont expliquées significativement (* $p<0,05$) par le Modèle 1a. A l'exception des sites Les_Etalons, La_Chapelle et Saint-Julien-Montdenis (Partie Moyenne), la variable **Année de prélèvement** a un effet significatif sur la masse des dépôts. La variable **Saison** n'a pas d'effet significatif sur la masse des dépôts des sites de Basse Maurienne. L'effet de la variable est significatif sur les sites de

Saint-Michel-de-Maurienne et Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse et Moyenne). L'interaction **Année*Saison** a un effet hautement à très hautement significatif sur la masse des dépôts des sites de Basse Maurienne (significatif sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse et Haute).

Site	Modèle		Année		Saison		Année*Saison	
	R^2	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F
Saint Pierre de Belleville	0,13	*	6,26	*	0,04	ns	7,11	**
Sainte Marie de Cuines	0,19	**	12,45	***	0,04	ns	13,22	***
Les_Etalons	0,21	*	3,94	(*)	1,91	ns	9,85	**
La_Chapelle	0,23	***	0,25	ns	1,17	ns	13,02	***
Saint Michel de Maurienne	0,26	***	28,82	***	4,28	*	3,05	ns
Saint Julien Montdenis Bas	0,26	***	22,06	***	9,22	**	4,87	*
Saint Julien Montdenis Moyen	0,09	ns	0,02	ns	5,05	*	0,64	ns
Saint Julien Montdenis Haut	0,15	*	8,12	**	0,18	ns	5,90	*

Tableau 2.27 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de masse des dépôts particulaires foliaires des sites de Basse et Moyenne Maurienne

2.10.2.2.3.2 L'analyse de l'effet Saison/Trafic

De même, l'analyse des variations saisonnières de masse des dépôts foliaires a été effectuée selon l'hypothèse d'une influence du Trafic PL et VL (Modèle 1d) (Annexe 2.28).

Effet Trafic/Saison
Modèle 3d : Elément = Logarithme_Distance + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic Véhicules Légers (VL) + Saison

- Sites de Saint-Pierre-de-Belleville/Sainte-Marie-de-Cuines/Saint-Michel-de-Maurienne

On constate que, pour les sites de Saint-Pierre-de-Belleville, Sainte-Marie-de-Cuines et Saint-Michel-de-Maurienne, 15 et 26% des variations de masse du dépôt foliaire sont expliquées significativement au seuil de 0,05 (* $p<0,05$), par le modèle. L'effet de la variable **Saison** est significatif à hautement significatif pour le site de Saint-Pierre-de-Belleville au pas de temps de 15 et 30 jours. En revanche, aucun effet significatif de la variable saison n'est constaté pour les 2 autres sites. On constate que l'effet de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique) est significatif à très hautement significatif sur les sites de Saint-Pierre-de-Belleville, Sainte-Marie-de-Cuines. De plus, on observe que sur le site de la Barrière de Péage de Saint-Michel-de-Maurienne, l'effet de la variable **Distance à l'arrêt** (échelle logarithmique) sur la masse de particules déposées à la surface des aiguilles est très hautement significatif.

Pour les Aires de Repos de Saint-Pierre-de-Belleville et de Sainte-Marie-de-Cuines, la variable **Trafic Poids Lourds** en circulation sur l'autoroute A43 (sens 1 et 2 confondus) explique de manière significative à très hautement significative les différences de masse des dépôts. En revanche, sur le site de Saint-Michel-de-Maurienne, la variable **Trafic Poids Lourds** n'explique de manière significative les différences de masse de dépôt observées qu'aux pas de temps de 5 jours. Sur les 3 sites, la variable **Trafic Véhicules Légers** n'a pas d'effet significatif sur la masse de particules déposées.

- Sites de Saint-Julien-Montdenis

Dans la Partie Basse du site de Saint-Julien-Montdenis, 23 à 30% des variations de masse du dépôt particulaire foliaire sont expliquées significativement (** $p<0,01$) par le modèle. En

revanche, sur la Partie Moyenne du site de Saint-Julien-Montdenis, 10 à 12% des variations de masse du dépôt particulaire foliaire sont expliquées significativement par les 5 variables retenues pour le modèle (moins de 5% pour la Partie Haute du site). On constate un effet de la variable **Saison** hautement significatif uniquement dans la Partie Basse du site soumise à l'influence autoroutière. Il en est de même pour l'effet de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique), qui se révèle significatif uniquement dans la Partie Basse. Aucun effet significatif n'est observable sur la Partie Haute du site.

Sur l'ensemble du site de Saint-Julien-Montdenis, les variables **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** n'expliquent pas de manière significative les différences de masse de dépôt observées.

Le modèle semble confirmer l'hypothèse précédemment (variations estivales) émise selon laquelle il existe un facteur extérieur au site susceptible d'intervenir de manière déterminante sur la masse de particules déposées à la surface des aiguilles (déposition importante de Silicium issue de l'usine Invensil de Montricher-Albanne).

- Sites de La_Chapelle (RN6) et Les_Etalons (A43)

Au cours de la période estivale, 45 à 49% des variations de masse des dépôts foliaires du site de La_Chapelle sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le modèle aux différents pas de temps étudiés. Sur le site Les_Etalons, 29% des variations de masse sont expliquées significativement (** $p<0,01$) par le modèle retenu au pas de 5 jours uniquement. On constate un effet non significatif de la variable **Saison** sur la masse des dépôts foliaires des sites de La_Chapelle et Les_Etalons. La variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique) a un effet très hautement significatif sur les variations de masse du dépôt aux pas de temps de 5 à 30 jours sur le site de La_Chapelle et non significatif sur le site Les_Etalons.

La variable **Trafic** cumulé des véhicules en circulation sur les axes A43 et RN6 explique de manière significative les différences de masse de dépôt. Ainsi, la variable **Trafic Véhicules Légers** a un effet très hautement significatif sur la masse des dépôts du site de La_Chapelle (influence RN6) au pas de temps de 5 à 15 jours. Au contraire, sur le site d'influence autoroutière (Les_Etalons), la variable **Trafic Véhicules Légers** n'a pas d'effet significatif sur la masse de particules déposées, contrairement à la variable **Trafic Poids Lourds** qui a un effet significatif à très hautement significatif (pas de temps à 5 et 10 jours) sur la masse des dépôts (Annexe 2.28).

2.10.3 L'étude de la composition chimique élémentaire des dépôts

Le traitement des données routières et autoroutières a été effectué Site par Site en retenant l'hypothèse d'une influence de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique) sur la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires.

2.10.3.1 L'analyse du site autoroutier de Saint-Pierre-de-Belleville (Aire de Repos)

Accessible dans le sens France/Italie, l'aire de repos de Saint-Pierre-de-Belleville présente une importante extension latérale par rapport aux voies de circulation de l'A43 (près de 200 mètres). La zone consacrée aux Poids Lourds (capacité de 40 véhicules) se situe au plus près des voies de circulation de l'autoroute. Séparée de celle-ci par un jardin paysager, la zone destinée à l'arrêt des Véhicules Légers (capacité de 30 véhicules) se situe à plus de 125 mètres de l'axe A43. Les 5 placettes de prélèvements sont présentées sur la Figure 2.37.

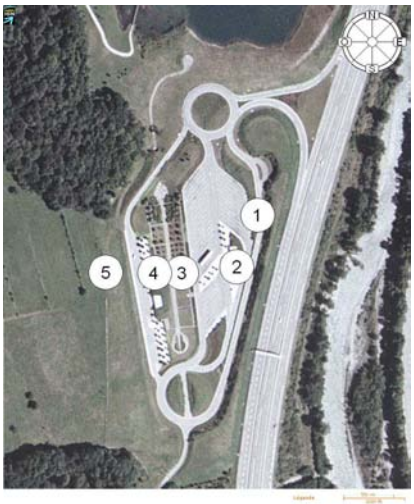


Figure 2.37 : Vue aérienne de l'Aire de Repos de Saint-Pierre-de-Belleville (de droite à gauche : Point 1 (54 m), 2 (58 m), 3 (112 m), 4 (137), 5 (184 m)). D'après document IGN

2.10.3.1.1 Les variations estivales des éléments déposés

Les concentrations des éléments présents dans les dépôts foliaires du site étudié ont été corrigées, comme pour les autres sites de mesure, des valeurs du site de Référence.

2.10.3.1.1.1 Le bilan des variations estivales

La composition chimique moyenne estivale (période de juin à septembre) du dépôt particulaire foliaire du site de Saint-Pierre-de-Belleville obtenue au cours des différents mois des campagnes 2004 et 2005 est présentée dans le Tableau 2.28.

Juin à Septembre	Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
Moyenne estivale 2004	**2920**	**18420**	**53830**	**930**	**5330**	**1280**	**9900**
Ecart type 2004	1230	5940	17340	520	2490	640	4440
Moyenne estivale 2005	**790**	**6900**	**19270**	**1070**	**2820**	**430**	**3730**
Ecart type 2005	990	9040	24380	2100	3340	510	5070
Variation 2004/2005	**-73,1**	**-62,5**	**-64,2**	**+15,5**	**-47,1**	**-66,4**	**-62,3**

Tableau 2.28 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Pierre-de-Belleville

Si est l'élément dominant du dépôt avec une moyenne estivale dépassant les 50 000 ppm en 2004. Les autres éléments dominants sont Al et Fe. Les fortes concentrations de ces éléments indiquent une déposition naturelle tellurique associée à une forte influence anthropique (émissions directes à l'échappement et resuspension) sur la composition chimique élémentaire du dépôt. Il en est de même pour Mg et K, présents à des concentrations beaucoup plus faibles.

Contrairement au site de Référence, les concentrations des éléments Al, Si, Ti ou Fe, traceurs du trafic (ainsi que Mg et K), varient fortement selon les années de prélèvement 2004 et 2005 (baisse de l'ordre de 60%). Par ailleurs, on constate que, en moyenne, les concentrations en Phosphore des dépôts ont augmenté d'environ 15% entre les périodes estivales de 2004 et de 2005. L'aire de repos de Saint-Pierre-de-Belleville est située au Nord-Ouest du complexe industriel de Thermphos Epierre, et se trouve donc soumise à une pollution phosphorée.

Les variations mensuelles (Tableau 2.29) des éléments constitutifs du dépôt foliaire ont été étudiées selon le **Modèle 1a** afin de déterminer leur significativité :

Effet Mois
Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois

Elément	Modèle		Année		Mois		Année*Mois	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,77	***	75,47	***	14,10	***	4,42	*
Al	0,82	***	72,73	***	33,42	***	8,52	***
Si	0,85	***	95,22	***	39,81	***	6,73	**
K	0,53	***	8,05	**	6,23	**	8,71	***
Ti	0,84	***	67,05	***	43,59	***	0,25	ns
Fe	0,81	***	64,62	***	38,74	***	3,02	(*)
P	0,21	ns	4,13	*	1,89	ns	3,16	(*)

Tableau 2.29 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Pierre-de-Belleville

Le Tableau 2.29 montre que les éléments présents dans les dépôts et retenus pour l'analyse varient significativement entre les mois de prélèvements des campagnes 2004 et 2005. 53 à 81% des variations des éléments sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le Modèle 1a (à l'exception de l'élément P). Les variables **Année** et **Mois de prélèvement** ont un effet hautement à très hautement significatif sur ces éléments (effet négatif de **Année** 2005 par rapport à 2004). De même, l'effet de l'interaction des variables **Année** et **Mois** est significatif à très hautement significatif pour les éléments Mg, Al, Si, et K.

2.10.3.1.1.2 L'analyse des corrélations

L'analyse des corrélations de Pearson entre les différents éléments constitutifs des dépôts a été réalisée pour 6 éléments majeurs sur la période de juillet à septembre au cours des campagnes d'échantillonnage de 2004 et de juin à septembre en 2005. A ces 6 éléments majeurs s'ajoute pour ce site le Phosphore (usine Thermphos d'Epierre). Les corrélations obtenues sont présentées dans le Tableau 2.30.

L'approche globale pour les années 2004 et 2005 montre que les corrélations entre les éléments Mg, Al, et Si sont significatives au seuil de 0,001 et que de façon générale, les corrélations entre les éléments retenus sont au minimum significatives au seuil de 0,05.

Les variations des concentrations d'Al et de Si sont toujours fortement corrélées positivement, indiquant qu'il y a à la fois une influence autoroutière et des phénomènes importants de resuspension de particules naturelle d'origine tellurique (complexes argileux à dominante Si associée à Mg, Al, K, et Fe) pouvant expliquer l'abondance de ces éléments.

		2004								2005							
Saint-Pierre-de-Belleville		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
	Mg	1							Mg	1						
	Al	0,91 ***	1						Al	0,79 ***	1					
	Si	0,90 ***	0,98 ***	1					Si	0,82 ***	0,96 ***	1				
	P	-0,12 ns	-0,05 ns	-0,05 ns	1				P	0,48 **	0,33 (*)	0,36 *	1			
	K	0,93 ***	0,93 ***	0,94 ***	-0,12 ns	1			K	0,54 ***	0,37 *	0,35 *	0,43 **	1		
	Ti	0,84 ***	0,88 ***	0,91 ***	-0,14 ns	0,93 ***	1		Ti	0,71 ***	0,89 ***	0,92 ***	0,30 ns	0,27 ns	1	
	Fe	0,87 ***	0,95 ***	0,97 ***	0,01 ns	0,94 ***	0,93 ***	1	Fe	0,81 ***	0,96 ***	0,97 ***	0,44 **	0,37 *	0,86 ***	1

Tableau 2.30 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Saint-Pierre-de-Belleville (ns, non significatif ; * p<0.05 ; ** p<0.01 ; *** p<0.001)

2.10.3.1.1.3 L'analyse de l'effet Trafic

La composition chimique moyenne estivale du dépôt particulaire foliaire du site de Saint-Pierre-de-Belleville des deux campagnes (2004 et 2005) (Annexe 2.29) montre de fortes variations entre les deux années pour les éléments Al, Si, et Fe.

Le traitement des données a été effectué selon l'hypothèse d'une influence du trafic autoroutier sur les dépôts en distinguant les variations du Trafic Poids Lourds, et du Trafic Véhicules Légers, comme variables explicatives (Modèle 3c). Les résultats de ce traitement sur les données estivales du site de Saint-Pierre-de-Belleville sont présentés dans le Annexe 2.29.

Effet Trafic
Modèle 3c : Elément = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic_Véhicules Légers (VL)

Au cours de la période estivale, 69 et 90% des variations des éléments traceurs de l'influence véhiculaire sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle. De même, on constate pour ces éléments un effet hautement à très hautement significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique) selon le pas de temps retenu.

La variable **Pluviométrie** a un effet négatif significatif à hautement significatif sur les concentrations des éléments Al, Si, Ti et Fe pour des pas de temps de 5 et 10 jours confirmant ainsi le lessivage par les pluies des particules déposées à la surface des aiguilles. Inversement, à ces mêmes pas de temps, la variable **Humidité Relative** moyenne (HR%) a un effet positif très hautement significatif sur les concentrations des éléments dans les dépôts.

Les variables **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** expliquent de manière significative à hautement significative les variations des éléments Al, Si et Fe. L'effet positif de la variable **Trafic Véhicule Légers** sur les éléments est le plus significatif. Les concentrations de Ti dans les dépôts sont significativement expliquées (*** p<0,001) par la variable **Trafic Véhicules Légers**. Aucune relation significative des variations de Ti avec la variable **Trafic Poids Lourds** n'est constatée (sauf au pas de temps de 30 jours).

2.10.3.1.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt

2.10.3.1.2.1 Le bilan des variations saisonnières

Le Tableau 2.31 présente la composition chimique élémentaire moyenne du dépôt particulaire foliaire du site de Saint-Pierre-de-Belleville au cours des campagnes estivales et hivernales (années 2004 et 2005 confondues).

Elément	Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe	Na	Cl
Moyenne estivale	**1830**	**12560**	**36250**	**1000**	**4050**	**850**	**6760**	**740**	**400**
Ecart types	1540	9570	27310	1530	3190	720	5660	1270	1400
Moyenne hivernale	**1390**	**8770**	**28060**	**6280**	**2020**	**400**	**5320**	**26470**	**24830**
Ecart types	820	5920	17410	5970	1780	420	4050	28050	34690
Variation été/hivers	**-24,3**	**-30,2**	**-22,6**	**+528,6**	**-50,2**	**-52,8**	**-21,3**	**+3494,3**	**+6128,2**

Tableau 2.31 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Pierre-de-Belleville

On constate que les variations des éléments constitutifs du dépôt ne présentent pas de variations homogènes entre les périodes estivale et hivernale. Les plus fortes variations concernent les éléments Na et Cl dont les augmentations sont induites par les activités de viabilité hivernale (salage) (Figure 2.38). Les éléments généralement dominants dans le dépôt, Al, Si, et Fe varient de -20 à -30% entre les périodes estivales et hivernales.

a **b**

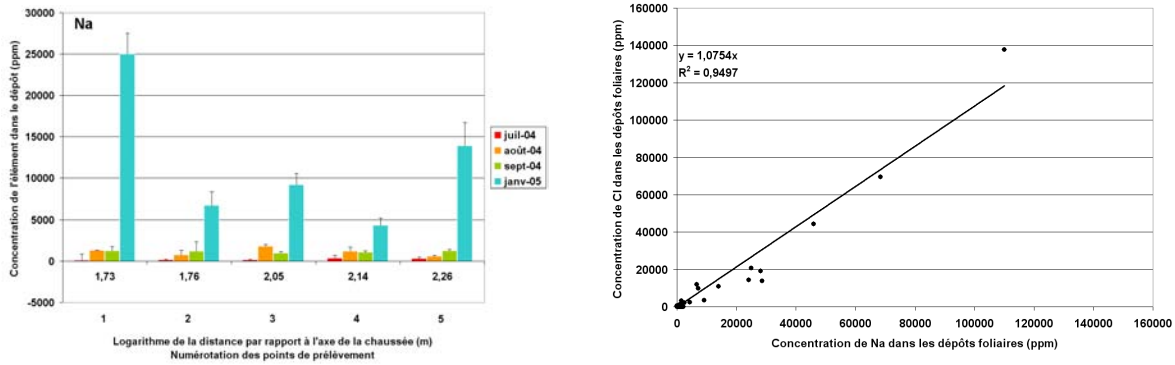


Figure 2.38 : Variations du Sodium dans les dépôts en fonction de la distance **(a)** et relation Sodium/Chlore **(b)**

Les variations saisonnières (Tableau 2.32) des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire ont été réalisées selon le **Modèle 1d** afin de déterminer leur significativité.

Effet Saison
Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année*Saison

Elément	Modèle		Année		Saison		Année*Saison	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,48	***	4,27	*	1,20	ns	21,67	***
Al	0,36	***	2,60	ns	2,02	ns	12,25	***
Si	0,38	***	2,63	ns	0,99	ns	14,95	***
K	0,23	**	0,00	ns	4,52	*	8,71	**
Ti	0,39	***	1,04	ns	5,97	*	16,16	***
Fe	0,31	***	0,36	ns	0,41	ns	14,59	***
P	0,74	***	68,71	***	112,60	***	62,66	***
Na	0,69	***	41,42	***	98,06	***	42,07	***
Cl	0,52	***	22,55	***	46,23	***	20,80	***

Tableau 2.32 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Pierre-de-Belleville

Le Tableau 2.32 montre que les éléments présents dans les dépôts varient significativement entre les saisons de prélèvements. A l'exception des éléments P, Na et Cl, 23 à

48% des variations des éléments sont expliquées significativement (** p<0,01) par le Modèle 1a. Les variables **Année** et **Saison de prélèvement** n'ont globalement pas d'effet significatif sur les variations des éléments (effet **Année** sur Mg et **Saison** sur K et Ti). On note un effet significatif à très hautement significatif de l'interaction **Année*Saison**.

Pour les éléments P, Na et Cl, 52 à 74% des variations sont expliquées par le Modèle 1d. Les effets **Année** et **Saison** (et l'interaction **Année*Saison**) ont un effet très hautement significatif sur les concentrations de ces 3 éléments dans le dépôt (concentrations plus importantes en hivers).

2.10.3.1.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison

L'analyse des variations saisonnières (Annexe 2.30) des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire a été réalisée selon le Modèle 3d, pour des pas de temps de 5 à 30 jours.

Effet Trafic/Saison **Modèle 3d : Elément = Logarithme_Distance + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic Véhicules Légers (VL) + Saison**

Aux différents pas de temps retenus, 51 et 75% des variations des élément traceurs de l'influence véhiculaire sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle. De même, on constate pour ces éléments un effet négatif très hautement significatif de la variable **Distance** à l'axe de la chaussée quel que soit le pas de temps retenu (échelle logarithmique). On note cependant de fortes variations de significativité de la variable **Saison** de prélèvement en fonction du pas de temps retenu et de l'élément considéré. Ainsi, pour les éléments Al, Si et Fe, il n'y a pas d'effet significatif de la variable **Saison** sur les variations des éléments dans les dépôts aux pas de temps de 5 et 10 jours. Cependant, l'effet de la variable **Saison** est très hautement significatif pour ces éléments au pas de temps de 30 jours (effet négatif). L'élément Titane est plus influencé par la variable **Saison** que les autres éléments traceurs. Pour les variables **Trafic**, on observe un effet positif hautement à très hautement significatif du nombre de Poids Lourds et de Véhicules Légers sur l'abondance des éléments Al, Si, Ti et Fe dans le dépôt aux pas de temps de 5 à 15 jours.

Par ailleurs, pour les éléments associés aux activités d'entretien hivernal (Na et Cl), on enregistre un effet positif très hautement significatif de la variable **Saison** sur leur présence dans les dépôts. La variable **Distance à la chaussée** n'explique pas significativement les variations de ces éléments sur le site et ce pour tous les pas de temps pris en compte.

Sont présentées dans la Figure 2.39 les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe au cours des campagnes 2004 et 2005 en fonction de la variable **Distance** à l'axe de la chaussée de l'autoroute A43 (échelle logarithmique).

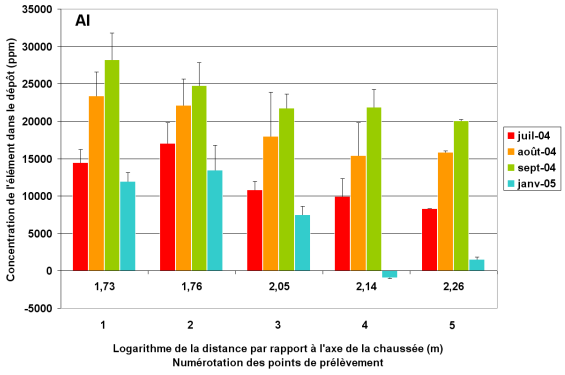
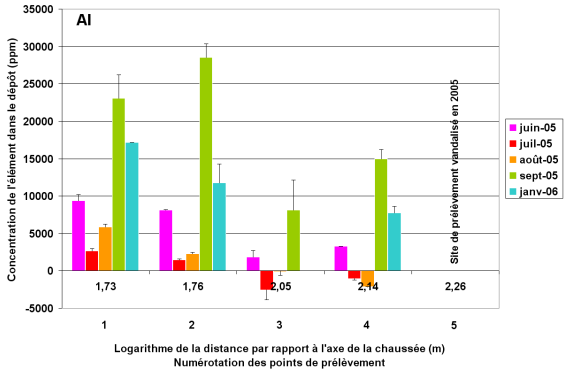
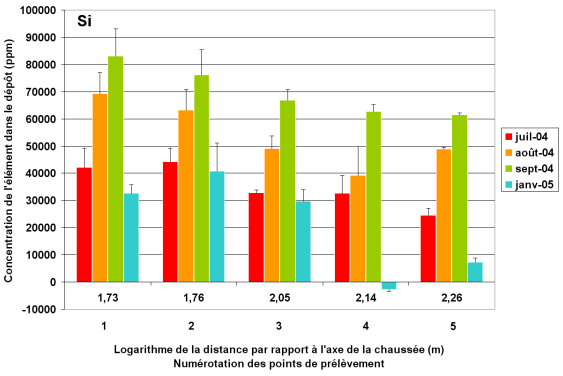
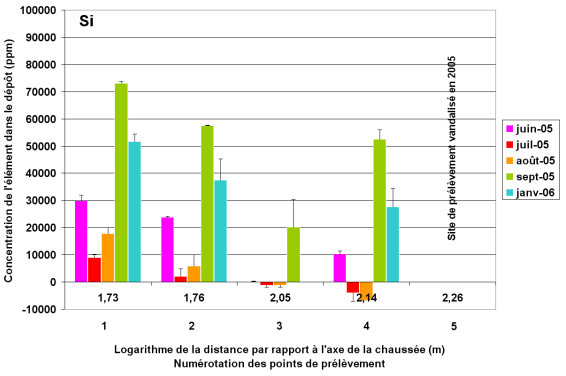
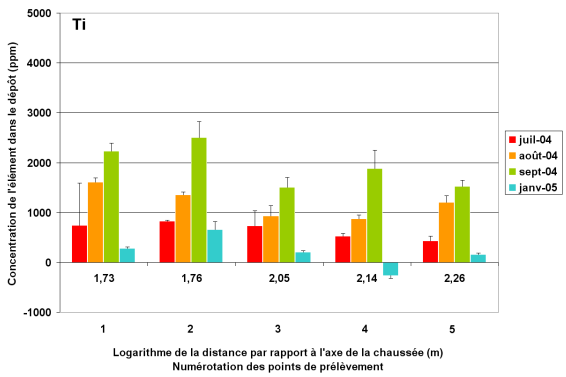
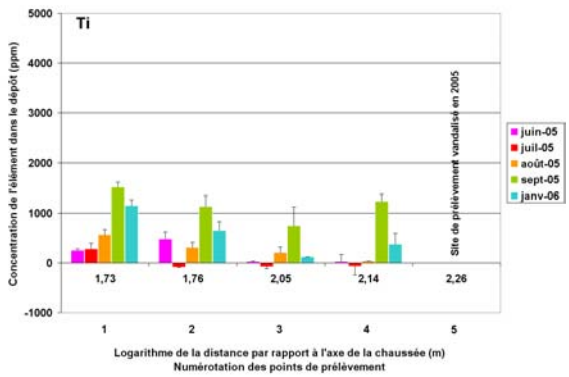
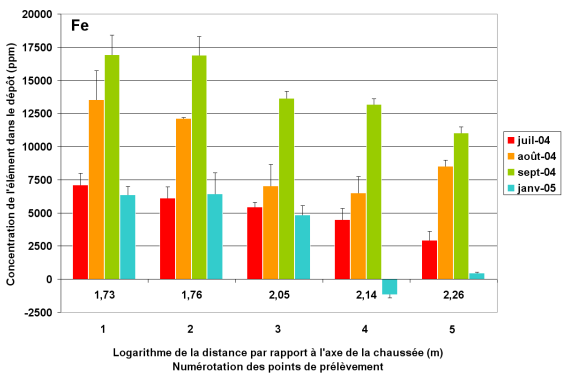
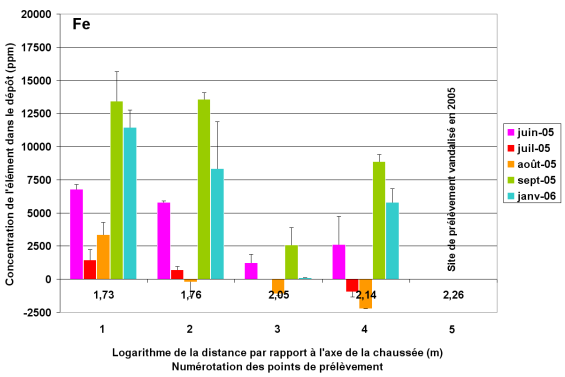
Campagne 2004	Campagne 2005
Aluminium	
	
Silicium	
	
Titane	
	
Fer	
	

Figure 2.39 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005) et Fe (e, 2004 ; f, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log (Distance))

2.10.3.2 L'analyse du site autoroutier de Sainte-Marie-de-Cuines (Aire de Repos)

Accessible dans le sens France/Italie, l'aire de repos de Sainte-Marie-de-Cuines s'étend sur plus de 450 mètres (entrée/sortie) mais présente une faible extension latérale par rapport aux voies de circulation de l'autoroute A43 (Extension Maximum : ≈ 100 m par rapport à l'axe de la chaussée). La première zone est consacrée aux Véhicules Légers (capacité de 40 véhicules) suivie de la zone destinée à l'arrêt des Poids Lourds (capacité de 31 Poids Lourds). Les 5 placettes de prélèvements sont présentées sur la Figure 2.40.

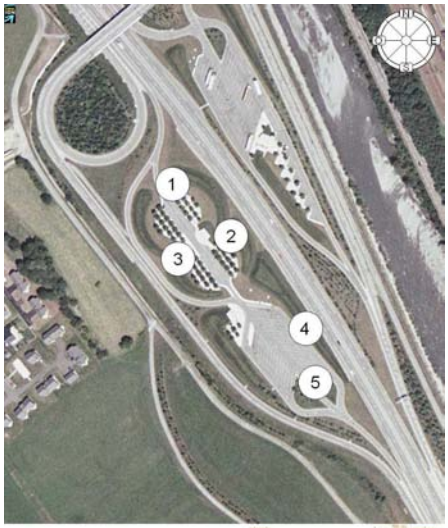


Figure 2.40 : Vue aérienne de l'Aire de Repos de Sainte-Marie-de-Cuines (Point 1 (53 m), 2 (37 m), 3 (93 m), 4 (25 m), 5 (47 m)). D'après document IGN

2.10.3.2.1 Les variations estivales des éléments déposés

2.10.3.2.1.1 Le bilan des variations estivales

La composition chimique moyenne estivale (période de juin à septembre) du dépôt particulaire foliaire du site de Sainte-Marie-de-Cuines obtenue au cours des différents mois des campagnes 2004 et 2005 est présentée dans le Tableau 2.33.

Juin à Septembre	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Moyenne estivale 2004	**2960**	**18340**	**49070**	**4130**	**1060**	**10330**
Ecart types 2004	1650	8850	24960	2880	670	7500
Moyenne estivale 2005	**1930**	**11890**	**31470**	**3900**	**820**	**7250**
Ecart types 2005	1190	7410	21810	3050	560	5360
Variation 2004/2005	**-34,8**	**-35,1**	**-35,9**	**-5,5**	**-23,1**	**-29,8**

Tableau 2.33 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines

L'analyse de la composition chimique élémentaire des dépôts du site de Sainte-Marie-de-Cuines indique que Si est l'élément dominant avec une moyenne estivale proche de 49000 ppm en 2004 (31000 ppm en 2005). Les autres éléments dominants du dépôt sont Al et Fe. Les fortes concentrations de ces éléments ne sont pas uniquement liées à la seule déposition naturelle tellurique mais très certainement résultent, en raison de la vocation du site, d'une forte influence anthropique intervenant sur la composition du dépôt foliaire. Il en est de même pour Mg et K, présents à des concentrations beaucoup plus faibles.

On enregistre des variations significatives à très hautement significatives des concentrations des 6 principaux éléments retenus (Mg, Al, Si, K, Ti et Fe) entre les 2 années d'expérimentations. L'analyse des dépôts du site de Sainte-Marie-de-Cuines montre que, contrairement aux observations réalisées sur le site de Référence, les concentrations de Al, Si, Ti ou Fe varient fortement selon l'année (baisse de l'ordre de 30% en 2005). Ces variations laissent donc supposer la forte influence d'un facteur anthropique sur la composition chimique du dépôt.

L'analyse des variations mensuelles (Tableau 2.34) des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire a été réalisée selon le **Modèle 1a**.

Effet Mois
Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois

Elément	Modèle		Année		Mois		Année*Mois	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,26	*	11,60	**	3,16	*	0,05	ns
Al	0,46	***	23,74	***	9,17	***	0,63	ns
Si	0,49	***	24,86	***	10,77	***	0,72	ns
K	0,17	ns	0,60	ns	1,25	ns	3,46	*
Ti	0,44	***	13,69	***	9,27	***	3,09	(*)
Fe	0,41	***	13,05	***	8,28	***	1,53	ns

Tableau 2.34 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines

Les éléments Al, Si, Ti et Fe présents dans les dépôts varient significativement entre les mois de prélèvements des campagnes 2004 et 2005 (effet négatif de **Année** 2005 par rapport à 2004). 41 à 49% des variations de ces éléments sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le Modèle 1a. Les variables **Année** et **Mois** de prélèvement ont un effet très hautement significatif sur ces éléments dans les dépôts (pas d'effet de l'interaction **Année***Mois**).

2.10.3.2.1.2 L'analyse des corrélations

L'analyse des corrélations de Pearson a été réalisée pour 6 éléments majeurs sur la période de juillet à septembre au cours des campagnes d'échantillonnage de 2004 et de juin à septembre en 2005. Les corrélations obtenues sont présentées dans le Tableau 2.35.

		2004							2005						
		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Saint-Pierre-de-Belleville	Mg	1						Mg	1					
	Al	0,88 ***	1					Al	0,85 ***	1				
	Si	0,92 ***	0,98 ***	1				Si	0,85 ***	0,98 ***	1			
	K	0,96 ***	0,82 ***	0,88 ***	1			K	0,46 **	0,48 **	0,47 **	1		
	Ti	0,92 ***	0,93 ***	0,95 ***	0,88 ***	1		Ti	0,59 ***	0,68 ***	0,67 ***	0,43 **	1	
	Fe	0,86 ***	0,95 ***	0,95 ***	0,80 ***	0,94 ***	1	Fe	0,73 ***	0,93 ***	0,96 ***	0,46 **	0,68 ***	1

Tableau 2.35 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Sainte-Marie-de-Cuines (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

Cette approche globale pour les années 2004 et 2005 montre que les corrélations entre les éléments Mg, Al, et Si sont significatives au seuil de 0,001 et que, de façon générale, les corrélations entres les éléments retenus sont au minimum significatives au seuil de 0,01. Les

résultats des analyses de corrélation sur le dépôt particulaire foliaire après soustraction du bruit de fond indiquent que Al et Si sont toujours fortement corrélés positivement. En raison de la vocation du site, il y a sur ce dernier, à la fois, des phénomènes importants de resuspension de particules d'origine tellurique présentes au sein des complexes argileux (dominante Si associée à Al, K, et Fe), et une influence autoroutière (apports de Al, Ti et Fe) pouvant expliquer la forte concentrations de ces éléments dans le dépôt. Les interactions entre les éléments Mg et Si, expriment principalement la part tellurique du dépôt (Silicates de Magnésium).

2.10.3.2.1.3 L'analyse de l'effet trafic

La composition chimique moyenne estivale du dépôt foliaire du site de Saint-Marie-de-Cuines au cours des campagnes 2004 et 2005 (Tableau 2.33) montre de fortes variations entre les 2 années pour les éléments Al, Si, et Fe. Les résultats du traitement estival selon le Modèle 3c sur les données du site de Sainte-Marie-de-Cuines sont présentés dans l'Annexe 2.31.

Effet Trafic
Modèle 3c : Elément = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic_Véhicules Légers (VL)

Au cours de la période estivale, 55 et 74% des variations des éléments traceurs de l'influence véhiculaire sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le modèle (pas de 5 à 30 jours). De même, on constate pour ces éléments un effet négatif très hautement significatif de la variable **Distance** à l'axe de la chaussée (échelle logarithmique) pour tous les pas de temps.

La variable **Pluviométrie P_SMC** a un effet négatif significatif à hautement significatif sur les concentrations des éléments Al, Si, Ti et Fe pour des pas de temps de 5 et 10 jours. Inversement, sur ces mêmes pas de temps, la variable **Humidité Relative H_SMC** (HR%) a un effet positif significatif à très hautement significatif sur les concentrations des éléments au sein du dépôt particulaire foliaire (5 ou 10 jours avant le prélèvement).

La variable **Trafic Poids Lourds** explique positivement de manière hautement significative à très hautement significative les variations des éléments Al, Si et Fe dans les dépôts foliaires. Cependant, on constate que, au pas de 5 jours uniquement, la variable **Trafic Véhicules Légers** a également un effet positif très hautement significative les variations de ces éléments dans le dépôt particulaire foliaire (effet plus significatif que la variable **Trafic Poids Lourds**). Néanmoins, aucun effet significatif de la variable **Trafic Véhicules Légers** expliquant les variations de ces 3 éléments dans le dépôt n'est observable aux pas de 10, 15 et 30 jours. Les concentrations du Titane sont certes significativement expliquées par la variable **Trafic Véhicules Légers** mais l'effet de la variable **Trafic Poids Lourds** est plus significatif.

2.10.3.2.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt

2.10.3.2.2.1 Le bilan des variations saisonnières

Les variations saisonnières de composition chimique moyenne du dépôt particulaire foliaire au cours des campagnes estivales et hivernales sont exposées dans le Tableau 2.36 (années 2004 et 2005 confondus).

On constate que les éléments du dépôt ne présentent pas de variations homogènes entre les périodes estivale et hivernale. Ainsi, les plus fortes variations concernent les éléments Na et Cl dont les apports sont liés aux activités de viabilité hivernale (salage) avec des valeurs moyenne supérieures à 1300% pour Na et 9600% pour Cl (Tableau 2.36 ; Figure 2.41). On remarquera sur la Figures 2.42 que le point de prélèvement n°5 situé en sortie d'Aire de Repos est particulièrement touché par la déposition saline.

Elément	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Na	Cl
Moyenne estivale	**2460**	**15230**	**40570**	**4020**	**940**	**8840**	**1450**	**210**
Ecart types	1520	8740	24920	2940	630	6680	1130	450
Moyenne hivernale	**1600**	**12400**	**36850**	**2710**	**520**	**7620**	**20810**	**20360**
Ecart types	1290	9720	30060	3080	530	7660	20100	24150
Variation été/hivers	**-35,0**	**-18,6**	**-9,2**	**-32,7**	**-45,1**	**-13,9**	**1332,0**	**9616,2**

Tableau 2.36 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines

a **b**

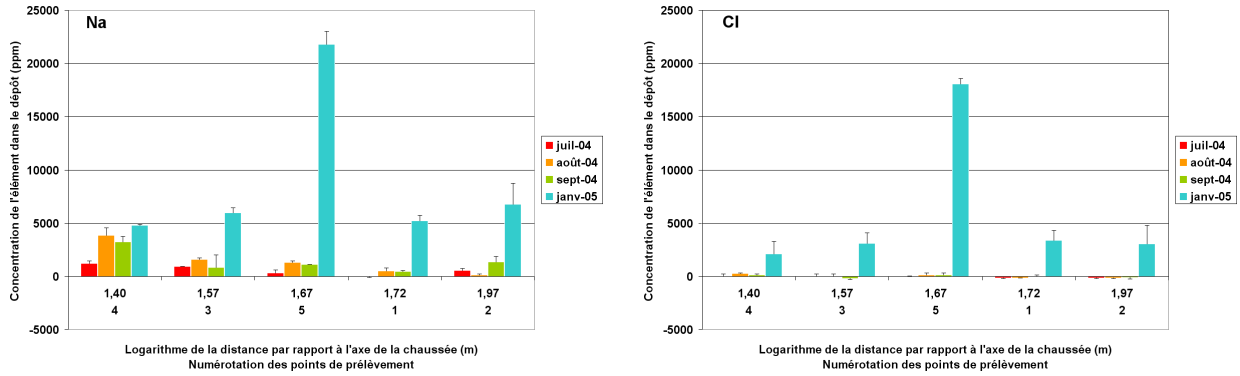


Figure 2.41 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (mesure logarithmique) – Sainte-Marie-de-Cuines

Les éléments généralement dominants du dépôt, Al, Si, et Fer varient de -10 à -20% entre les périodes estivales et hivernales. Les variations saisonnières des concentrations des éléments sont significatives entre les saisons estivales et hivernales (Tableau 2.36). On notera la baisse moyenne de 45% du Titane dans le dépôt particulaire foliaire en période hivernale.

Les variations saisonnières (Tableau 2.37) des éléments constitutifs du dépôt foliaire ont été étudiées selon le **Modèle 1d** afin de déterminer leur significativité.

Effet Saison
Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année*Saison

Elément	Modèle		Année		Saison		Année*Saison	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,26	***	2,47	ns	2,15	ns	18,07	***
Al	0,30	***	5,72	*	5,07	*	28,15	***
Si	0,31	***	7,93	**	0,26	ns	31,16	***
K	0,22	***	12,45	***	0,57	ns	14,58	***
Ti	0,24	***	5,30	*	5,32	*	14,51	***
Fe	0,26	***	9,86	**	5,11	*	24,05	***
Na	0,78	***	92,86	***	193,07	***	86,10	***
Cl	0,77	***	98,18	***	161,63	***	93,83	***

Tableau 2.37 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines

Selon le Modèle 1d, les éléments traceurs des activités hivernales, Na et Cl, varient significativement entre les saisons de prélèvements (*** p<0,001). A l'exception de Na et Cl (77 à 78%), 22 à 31% des variations des éléments sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le Modèle. On note un effet significatif à très hautement significatif de la variable explicative **Année de prélèvement** sur les variations des éléments dans les dépôts (effet négatif de **Année**

2005 par rapport à 2004). L'effet **Saison** de prélèvement est significatif (et négatif) sur les concentrations de Al, Ti et Fe et très hautement significatif (et positif) sur les éléments traceurs des activités de viabilité hivernale : Na et Cl.

2.10.3.2.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison

Les résultats de l'analyse des variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire selon le traitement « Effet Trafic/Saison » (Modèle 3d) sur les données du site de Sainte-Marie-de-Cuines sont présentés dans l'Annexe 2.32.

Effet Trafic/Saison **Modèle 3d : Elément = Logarithme_Distance + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic Véhicules Légers (VL) + Saison**

Au différents pas de temps retenus, les variations des élément traceurs de l'influence véhiculaire sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) entre 39 et 53% par les 4 variables retenues. De même, on constate pour ces 4 éléments un effet négatif très hautement significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (mesure logarithmique) quel que soit le pas de temps retenu. Pour les autres éléments, à savoir Na et Cl, on n'observe aucun effet significatif de la variable **Distance à la chaussée**.

On note de fortes variations de significativité de la variable **Saison de prélèvement** selon le pas de temps retenu et l'élément considéré. Ainsi, à l'exception de l'élément Ti (effet négatif très hautement significatif de la variable Saison), on observe pour les éléments Al, Si et Fe une absence de relation significative entre la variable **Saison** et les variations de ces éléments dans le dépôt foliaire aux pas de temps de 5 jours. Cependant, aux pas de temps supérieurs à 5 jours, l'effet **Saison** apparaît comme étant négatif et significatif à très hautement significatif sur les concentrations de ces éléments dans le dépôt. Comme précédemment souligné, l'élément Ti est plus influencé par la variable **Saison** que les autres éléments traceurs. Pour les variables **Trafic**, on observe une influence positive très hautement significative du nombre de Poids Lourds sur les éléments Al, Si, Ti et Fe dans le dépôt à tous les pas de temps. Seul l'élément Ti est influencé positivement et significativement par le nombre de Véhicules Légers en circulation.

Par ailleurs, concernant les éléments Na et Cl associés aux activités de viabilité hivernale (salage des chaussées), on enregistre un effet positif très hautement significatif de la variable **Saison** sur les variations de ces éléments dans les dépôts particulaires foliaires. On constate également que la variable **Distance à la chaussée** (mesure logarithmique) n'explique pas significativement les variations de ces éléments sur le site (pour tous les pas de temps).

Sont présentées dans la Figure 2.42 les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe au cours des campagnes 2004 et 2005 en fonction de la distance à l'axe de la chaussée de l'autoroute A43.

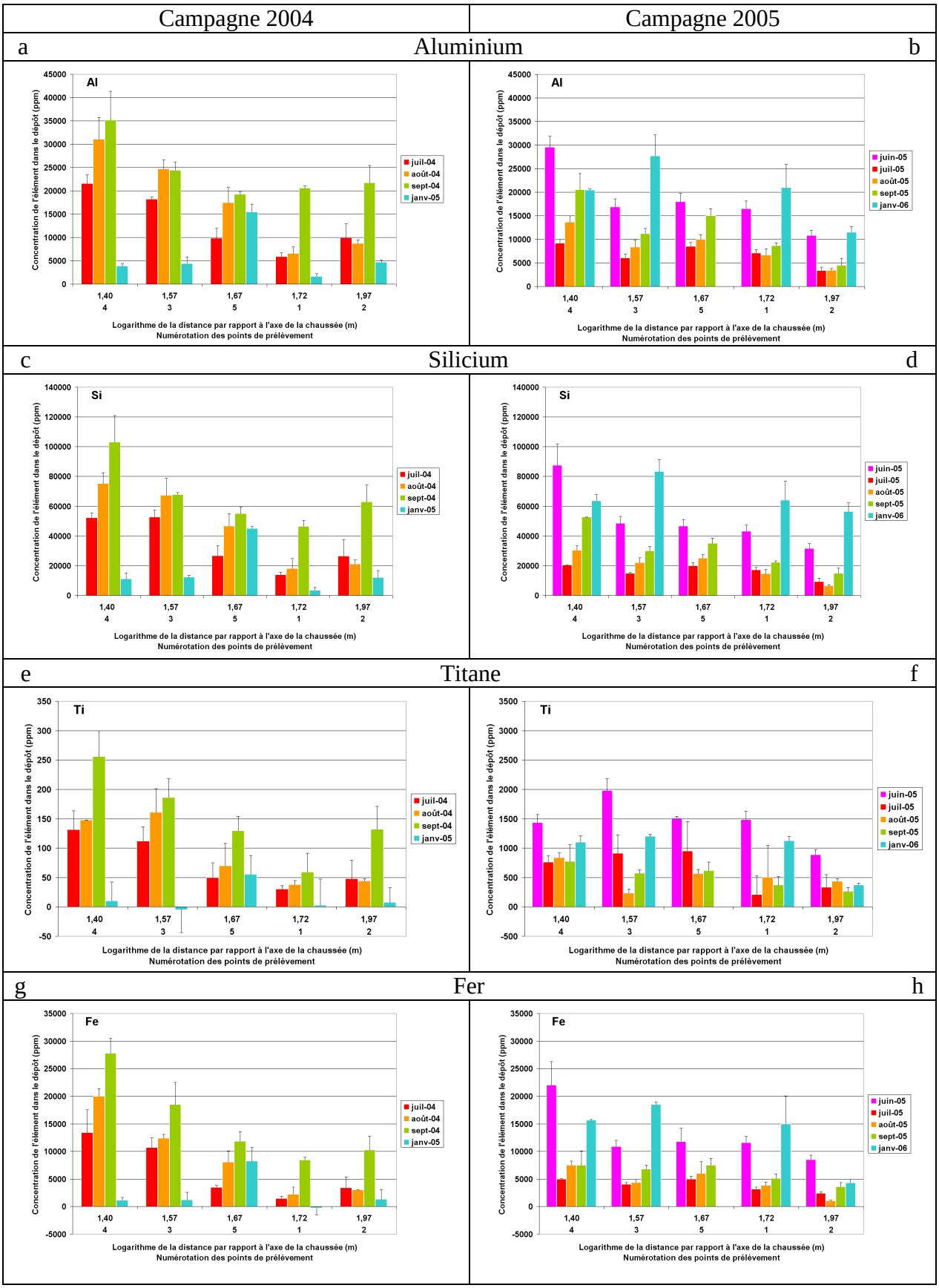


Figure 2.42 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005), Ti (c, 2004 ; d, 2005) et Fe (e, 2004 ; f, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée de l'autoroute A43 (Log (Distance))

2.10.3.3 L'analyse du site autoroutier : Lieu dit Les_Etalons (Pleine voie)

Le transect du site Les_Etalons est situé à environ 6 kilomètres en amont d'Epierre en bordure de l'Autoroute A43. Sur ce site, les points de prélèvement s'étendent sur 50 m environ par rapport à l'axe de la chaussée de l'Autoroute (Figure 2.43).



Figure 2.43 : Vue aérienne du transect Les_Etalons. D'après document IGN

Les points de prélèvement sont disposés à 21 (point 1), 27 (point 2), 34 (point 3) et 48 m (point 4). Le profil n'est pas plat car il correspond à une zone encaissée de l'autoroute. En l'absence d'autorisation de la part des propriétaires des terrains, la zone d'étude n'a pu s'étendre au-delà d'une bande de 50 m au lieu des 250 à 300 m prévus. En raison de dégradations au cours des deux années d'expérimentation par la faune locale, les prélèvements d'aiguilles n'ont pu être menés à bien sur l'ensemble des points en 2005.

2.10.3.3.1 Les variations estivales des éléments déposés

2.10.3.3.1.1 Le bilan des variations estivales

La composition chimique moyenne estivale du dépôt foliaire du site de Les_Etalons obtenue au cours des mois de la campagne 2004 est présentée dans le Tableau 2.38.

Campagne 2004		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe	Na	Cl
Juillet	**Moyenne**	**4060**	**21170**	**60460**	**930**	**6700**	**1460**	**1200**	**320**	**12210**
	Ecart type	1390	5400	19680	600	3220	660	810	140	5210
Août	**Moyenne**	**1540**	**14710**	**38720**	**290**	**2330**	**800**	**60**	**-170**	**7920**
	Ecart type	1110	12470	30610	270	1880	590	510	140	8140
Septembre	**Moyenne**	**2450**	**13490**	**34410**	**1020**	**3150**	**1120**	**500**	**90**	**8430**
	Ecart type	1960	11560	28240	840	3210	830	840	270	8120
Janvier	**Moyenne**	**390**	**2190**	**6650**	**-160**	**40**	**-60**	**2920**	**1580**	**610**
	Ecart type	540	1840	5620	80	550	120	1950	1150	1070
Période estivale 2004	**Moyenne**	**2680**	**16460**	**44530**	**750**	**4060**	**1130**	**580**	**80**	**9520**
	Ecart type	1810	10430	27960	680	3330	720	850	280	7230
Variation été/hivers		**-85**	**-87**	**-85**	**-121**	**-99**	**-106**	**-94**	**399**	**1904**

Tableau 2.38 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale et hivernale dans les dépôts particulaires du site Lieu dit Les_Etalons

On constate que Si est l'élément dominant du dépôt avec une moyenne estivale supérieure à 34000 ppm (dépassant les 60000 ppm en juillet 2004). Les autres éléments

dominants du dépôt sont Al et Fe. Pour les autres éléments retenus, leur présence est avérée mais à des concentrations parfois proches du seuil de détection de l'EDS. L'abondance des éléments traceurs de la pollution d'origine véhiculaire, Al et Ti, varie significativement (*** p<0,001) (effet négatif de la variable **Saison**) entre les périodes estivales et hivernales, respectivement de -85 à -106%. Fe baisse significativement (*** p<0,001) de 94% en période hivernale.

2.10.3.3.1.2 L'analyse des corrélations

L'analyse des corrélations de Pearson entre 6 éléments des dépôts a été réalisée sur la période de juillet à septembre 2005 (Tableau 2.39). Les corrélations entre les éléments Al, Ti, et Fe sont significatives au seuil de 0,001. Les variations des concentrations d'Al, Ti et Fe dans les dépôts sont toujours fortement corrélées positivement (origine tellurique et anthropique).

		2004					
		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Saint-Michel-de-Maurienne	Mg	1					
	Al	0,81 ***	1				
	Si	0,83 ***	0,97 ***	1			
	K	0,96 ***	0,80 ***	0,85 ***	1		
	Ti	0,89 ***	0,89 ***	0,92 ***	0,89 ***	1	
	Fe	0,76 ***	0,94 ***	0,94 ***	0,78 ***	0,93 ***	1

Tableau 2.39 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site Lieu dit Les_Etalons (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

Le Tableau 2.39 souligne que les fortes interactions entre Si et les autres éléments du dépôt. Ainsi, Si présent au sein du dépôt est le résultat d'une déposition de particules d'origine tellurique. A cette déposition directe s'ajoute la déposition indirecte de particules induite par des phénomènes de remise en suspension par le passage de véhicules sur la chaussée d'un mélange complexe de particules déposées au sol.

2.10.3.3.1.3 L'analyse de l'effet Trafic

Le traitement des données a été effectué selon l'hypothèse d'une influence du trafic routier sur les dépôts foliaires, en tant que variables explicatives (Modèle 3c). Les résultats du traitement sur les données estivales du site Les_Etalons sont présentés dans l'Annexe 2.33.

Effet Trafic
Modèle 3c : Elément = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic_Véhicules Légers (VL)

Au cours de la période estivale, 61 et 70% des variations de Al, Ti et Fe dans les dépôts sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le Modèle 3c. Sur l'ensemble du transect, au cours de la campagne 2004, 67 à 70% des variations de Si sont expliquées significativement (*** p<0,001). De même, on constate, pour ces 4 éléments, un effet négatif très hautement significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée (A43)** (échelle logarithmique).

La variable climatique **Pluviométrie P_SMC** a un effet négatif non significatif sur les concentrations des éléments Al, Ti et Fe. La variable **Humidité Relative** a un effet positif respectivement significatif et hautement significatif sur Al et Si dans le dépôt pour des pas de temps inférieures à 30 jours. On note également un effet positif significatif à hautement

significatif de la variable **Humidité Relative** sur Ti aux pas de temps de 5 et 10 jours. L'effet de cette variable sur Fe est positif et significatif uniquement aux pas de temps de 10 et 15 jours.

On constate que la variable **Trafic Poids Lourds** a un effet positif sur les variations des éléments traceurs du trafic routier. Cependant, on observe de fortes variations de significativité en fonction de l'élément pris en compte et du pas de temps étudié. Ainsi, on note que l'effet est significatif à hautement significatif sur les variations de Al (sauf au pas de 15 jours). De même, on constate que cette variable a un effet significatif à très hautement significatif aux pas de temps de 10 et 30 jours sur les variations de Ti dans les dépôts. Dans le cas de Si et Fe, l'effet de la variable **Trafic Poids Lourds** est significatif aux pas de temps de 5 et 30 jours.

De même, on constate que la variable **Trafic Véhicules Légers** a également un effet positif significatif sur les variations de Si et Ti dans les dépôts foliaires aux pas de temps de 5 jours. Pour les autres éléments ainsi que pour les autres pas de temps étudiés, les effets de la variable **Trafic Véhicules Légers** sont certes positifs mais cependant non significatifs.

2.10.3.3.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt

La composition chimique moyenne du dépôt particulaire foliaire du site Les_Etalons (Campagne 2004 ; prélèvements hivernaux compris) est présentée dans le Tableau 2.38.

2.10.3.3.2.1 Le bilan des variations saisonnières

On constate que les variations des éléments étudiés ne sont pas homogènes entre les périodes estivales et hivernales (Tableau 2.38). Ainsi, les plus fortes variations concernent Na et Cl (effet positif très hautement significatif de la variable **Saison**) dont la déposition est induite par les activités de viabilité hivernale (salage) avec des augmentations moyennes de 400% pour le Na et de 1900% pour Cl (Figure 2.44). On constate que les éléments dominants dans le dépôt, tel que Al et Si, varient significativement (*** p<0,001) avec des baisses respectivement de 87 et 85%. On constate également une baisse de 106% pour Ti et de 94% pour Fe (*** p<0,001).

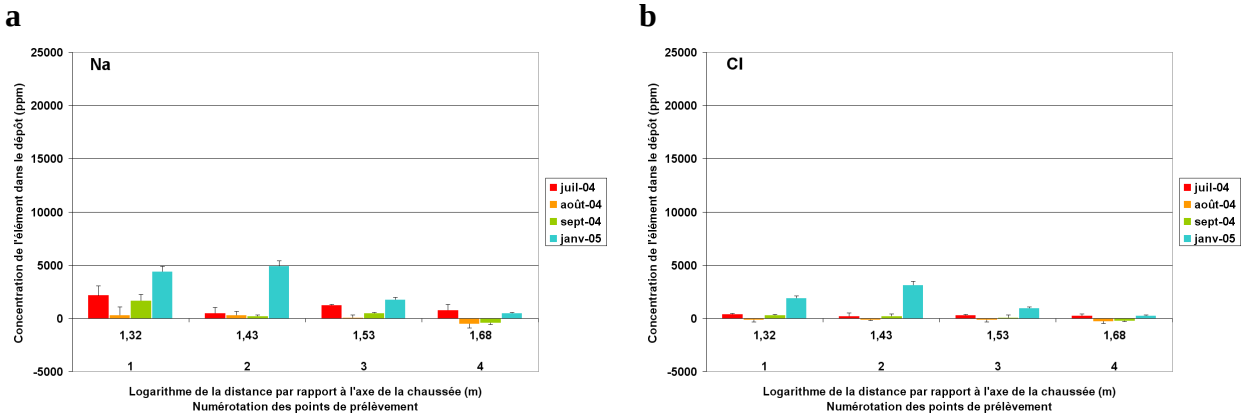


Figure 2.44 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts (ppm) en fonction de la distance à la chaussée (échelle1ogarithmique) en 2004.

2.10.3.3.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison

L'analyse des variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire a été effectuée selon le Modèle 3d (Annexe 2.34).

Effet Trafic/Saison **Modèle 3d : Elément = Logarithme_Distance + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic Véhicules Légers (VL) + Saison**

39 et 49% des variations des éléments Al, Si et Ti sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle (31 à 38% des variations de Fe (** p<0,01)).

On remarque de fortes variations de significativité de la variable **Saison** de prélèvement selon le pas de temps retenu et l'élément considéré. On constate un effet négatif significatif à hautement significatif de la variable **Saison** sur Al pour des pas de temps de 15 et 30 jours et de Ti pour des pas de temps de 10 à 30 jours. En revanche, la variable **Saison** explique de manière non significative les variations de Fe.

L'effet de la variable **Distance à l'axe de la chaussée (A43)** est négatif et hautement à très hautement significatif sur les variations des 3 principaux éléments traceurs du trafic Al, Ti et Fe, ainsi que sur le traceur indirect, Si, pour l'ensemble des pas de temps retenus.

Concernant les variables explicatives **Trafic**, la variable **Trafic Poids Lourds** a un effet positif significatif à très hautement significatif sur les 4 éléments traceurs dans le dépôt alors que la variable **Trafic Véhicules Légers** n'a pas d'effet significatif, pour tous les pas de temps étudiés.

Pour les éléments Na et Cl traceurs des activités hivernales de salage, les variations sont expliquées significativement (*** p<0,001) respectivement à 49 et à 42/43% par le modèle. On enregistre un effet positif très hautement significatif de la variable **Saison** de prélèvement pour les 2 éléments. En revanche, on observe une absence d'effet significatif des variables explicatives **Distance à l'axe de la chaussée (A43), Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** sur les variations de ces éléments dans les dépôts foliaires.

Sont présentées dans la Figure 2.45 les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe (campagnes 2004 et 2005) en fonction de la distance à l'axe de la chaussée de l'autoroute A43.

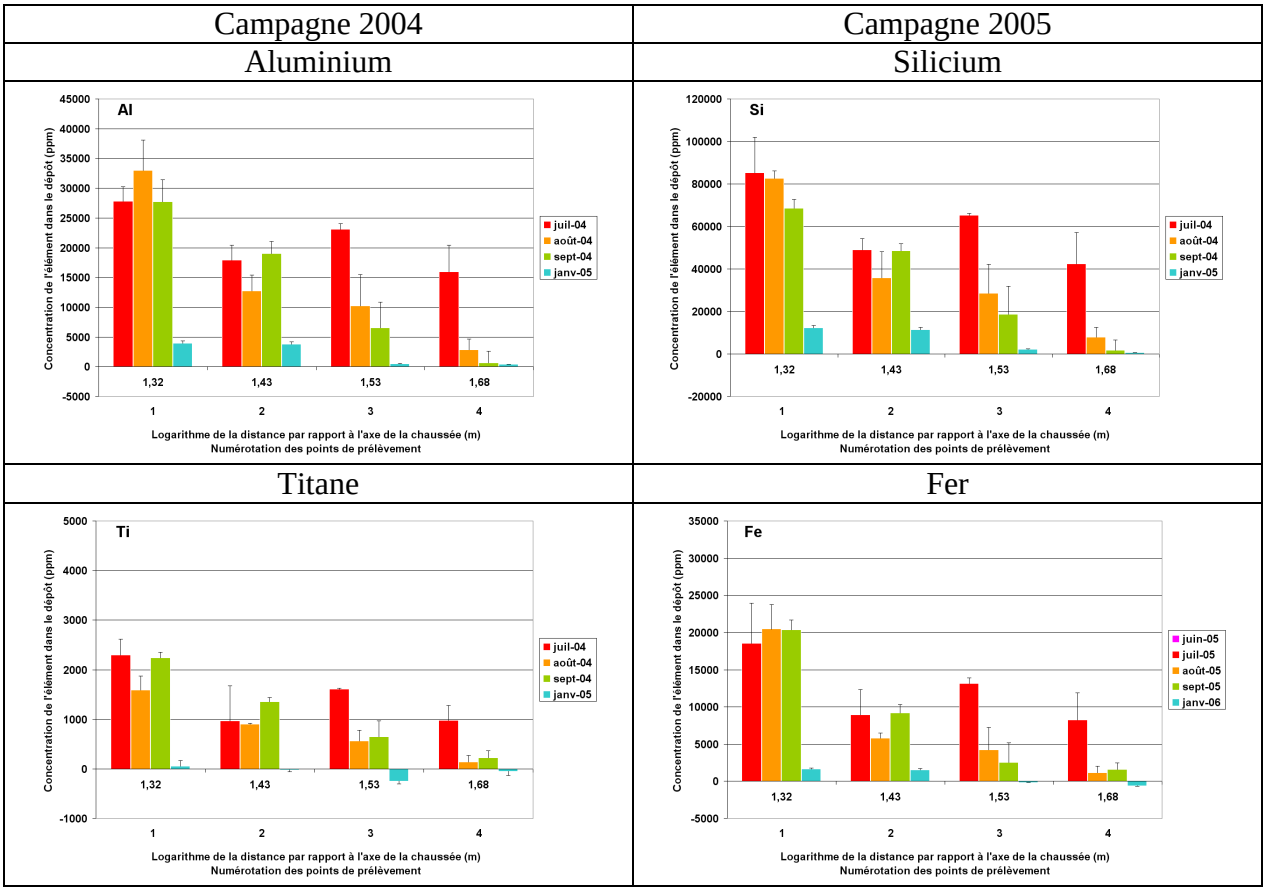


Figure 2.45 : Variations mensuelles de Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005) Ti (e, 2004 ; f, 2005) et Fe (g, 2004 ; h, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

2.10.3.4 L'analyse du site routier de La_Chapelle (Pleine voie)

Le transect de La_Chapelle, de 600 mètres environ, est située à environ 6 kilomètres en amont d'Epierre et est traversé par la ligne ferroviaire Lyon-Turin (Figure 2.46).



Figure 2.46 : Vue aérienne du transect de La_Chapelle. D'après document IGN

Les points de prélèvement 1 à 4 sont disposés respectivement à 9, 21, 38 et 59 m de l'axe de la chaussée de la RN6. Les points 5 et 6 situés de part et d'autre de la ligne ferroviaire Lyon-Turin sont situés respectivement à 90 et 106 m de la chaussée. Enfin les points 7 et 8 ont été implantés à 173 et 332 m. Suite à des dégradations importantes du site au cours de la seconde année d'expérimentation, les prélèvements n'ont pu être menés à bien sur l'ensemble de la campagne 2005.

2.10.3.4.1 Les variations estivales des éléments déposés

2.10.3.4.1.1 Le bilan des variations estivales

La composition chimique moyenne estivale (période de juillet à octobre 2004) du dépôt particulaire foliaire de ce site de La_Chapelle, obtenue au cours des différents mois de la campagnes 2004, est présentée dans le Tableau 2.40.

Campagne 2004		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe	Na	Cl
Juillet	**Moyenne**	**2700**	**10320**	**26340**	**710**	**4350**	**640**	**960**	**250**	**6350**
	Ecart type	1060	4890	18730	560	1530	440	630	320	5280
Août	**Moyenne**	**1300**	**8490**	**22620**	**580**	**1950**	**560**	**-100**	**20**	**6080**
	Ecart type	920	5260	17990	450	1450	390	430	180	5920
Septembre	**Moyenne**	**890**	**6690**	**19220**	**450**	**950**	**260**	**-10**	**90**	**5470**
	Ecart type	570	4290	12000	410	600	150	320	190	2950
Octobre	**Moyenne**	**420**	**5530**	**10220**	**260**	**630**	**140**	**660**	**270**	**5960**
	Ecart type	360	3780	10540	420	620	140	360	220	3300
Janvier	**Moyenne**	**1310**	**7500**	**21120**	**240**	**1380**	**310**	**3660**	**740**	**8150**
	Ecart type	1330	7530	20040	450	1810	380	2950	940	8040
Période estivale 2004	**Moyenne**	**1270**	**7650**	**19250**	**490**	**1880**	**390**	**360**	**150**	**5950**
	Ecart type	1120	4820	15910	480	1800	360	620	250	4410
Variation été/hivers		**+3**	**-2**	**+10**	**-50**	**-27**	**-20**	**+37**	**+905**	**+376**

Tableau 2.40 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale et hivernale dans les dépôts particulaires du site de La_Chapelle

L'analyse de la composition chimique élémentaire des dépôts indique que Si est l'élément dominant du dépôt avec une moyenne estivale supérieure à 19000 ppm mais pouvant dépasser 26000 ppm (juillet 2004). Par comparaison avec les sites précédents, on constate que le site de La Chapelle est soumis à une déposition plus faible de Si (effet moins important de la resuspension tellurique). Les autres éléments dominants du dépôt sont Al et Fe. Pour les autres éléments retenus dans l'analyse du dépôt foliaire, leur présence est avérée mais dans des concentrations plus faibles, parfois proches du seuil de détection de l'EDS.

2.10.3.4.1.2 L'analyse des corrélations

L'analyse des corrélations de Pearson entre les différents éléments constitutifs des dépôts a été réalisée pour 6 éléments majeurs sur la période de juillet à octobre 2005 et sont présentées dans le Tableau 2.41.

Les corrélations entre les éléments Al, Ti, et Fe sont significatives au seuil de 0,001. Les variations des concentrations d'Al, de Ti et de Fe dans les dépôts sont toujours fortement corrélées positivement, indiquant une forte influence anthropique. La forte quantité d'éléments dans le dépôt peut être liée aux émissions des véhicules PL et VL empruntant la RN6, auxquelles s'ajoutent des émissions directes ou indirectes liées au passage des trains sur l'axe Lyon-Turin qui traverse le transect. Le tableau de corrélation souligne les fortes interactions entre Si et les autres éléments du dépôt.

		2004					
		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Saint-Michel-de-Maurienne	Mg	1					
	Al	0,69 ***	1				
	Si	0,55 ***	0,88 ***	1			
	K	0,92 ***	0,62 ***	0,49 ***	1		
	Ti	0,64 ***	0,83 ***	0,82 ***	0,62 ***	1	
	Fe	0,35 **	0,84 ***	0,81 ***	0,28 *	0,71 ***	1

Tableau 2.41 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de La_Chapelle (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

2.10.3.4.1.3 L'analyse de l'effet trafic

Le traitement des données (Annexe 2.35) a été effectué selon le Modèle 3c.

Effet Trafic
Modèle 3c : Elément = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic_Véhicules Légers (VL)

Au cours de la période estivale, 31 et 53% des variations de Al, Ti et Fe dans les dépôts sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle. De même, 56 à 64% des variations de Si au cours de la campagne 2004 sont expliquées significativement (*** p<0,001). On constate pour ces 4 éléments un effet négatif très hautement significatif de la variable **Distance** (échelle logarithmique) à l'axe de la chaussée (RN6) pour tous les pas de temps.

Concernant les paramètres climatiques, la variable **Pluviométrie P_SMC** a un effet négatif significatif à très hautement significatif aux pas de temps de 5 et 30 jours sur les concentrations de Al, Ti et Fe mais non significatif pour les pas de temps de 10 à 15 jours. Sur ces mêmes pas de temps, la variable **Humidité Relative** a un effet positif non significatif sur

l'abondance des éléments dans les dépôts pour des pas de temps inférieurs à 30 jours (exception faite de Al et Si à 10 jours).

La variable **Trafic Poids Lourds** en circulation sur la RN6 a un effet positif significatif à très hautement significatif sur les variations de Al aux pas de temps de 5 et 10 jours, de même, qu'elle a un effet hautement significatif à 10 jours sur l'abondance de Si et Ti dans les dépôts. La variable **Trafic Véhicules Légers** en circulation sur la RN6 a également un effet positif significatif à très hautement significatif sur les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe aux pas de temps de 10 et 30 jours. L'effet de la variable sur ces éléments est non significatif ou en limite de significativité au pas de temps de 15 jours (ns à 5 jours).

2.10.3.4.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt

La composition chimique moyenne du dépôt particulaire foliaire du site de La Chapelle obtenue au cours des différents mois de la campagne 2004 (prélèvements hivernaux compris) a été présentée précédemment dans le Tableau 2.40.

2.10.3.4.2.1 Le bilan des variations saisonnières

On constate que les variations des éléments étudiés ne sont pas homogènes entre les périodes estivales et hivernales (Tableau 2.40). Les plus fortes variations concernent Na et Cl (effet positif très hautement significatif de la variable **Saison**) dont la déposition est induite par les activités de viabilité hivernale (salage), avec une augmentation moyenne de 900% pour le Sodium et de 375% pour le Chlore (Figure 2.47). Comparativement aux variations des éléments traceurs Na et Cl (viabilité hivernale), les éléments dominants du dépôt, tels que Al et Si, varient peu (respectivement -2 et +10%). On constate en revanche une baisse significative (** p<0,01) de 20% de Ti. De plus, on observe une augmentation significative (** p<0,01) de 37% de Fe qui peut être induite par l'augmentation des phénomènes de corrosion en période hivernale des rails de chemin de fer de la ligne Lyon-Turin.

a **b**

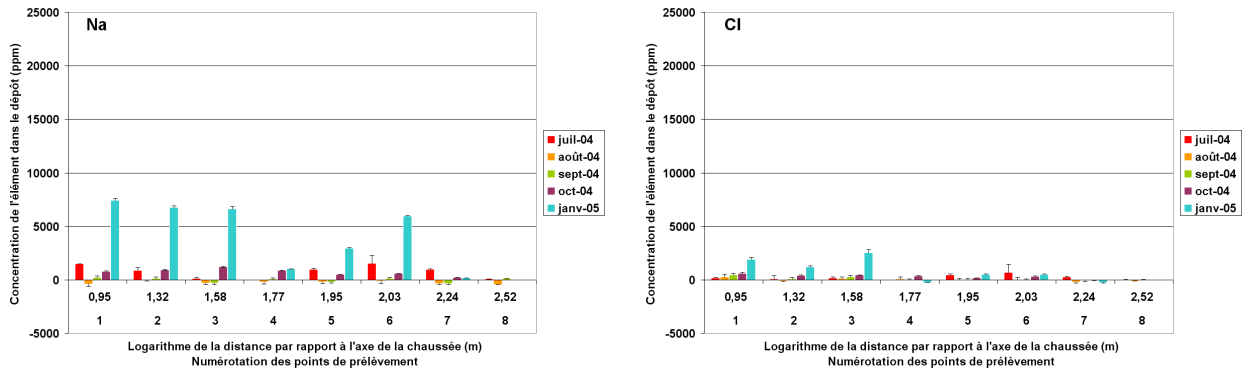


Figure 2.47 : Variations (ppm) du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle 1ogarithmique) en 2004.

2.10.3.4.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison

L'analyse des variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire a été réalisée selon le Modèle 3d (Annexe 2.36).

Effet Trafic/Saison **Modèle 3d : Elément = Logarithme_Distance + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic Véhicules Légers (VL) + Saison**

Ainsi, 27 et 38% des variations des éléments traceurs du trafic sont expliqués significativement (*** p<0,001). On constate de fortes variations de significativité de la variable **Saison** de prélèvement selon le pas de temps retenu et l'élément considéré. Ainsi, pour les éléments Al et Ti, on constate un effet négatif hautement significatif de la variable **Saison** pour des pas de temps de 5 à 15 jours. En revanche, la variable **Saison** explique de manière non significative les variations de Fe dans le dépôt.

L'effet de la variable **Distance à l'axe de la chaussée de la RN6** (échelle logarithmique) est négatif et très significatif sur les variations des 3 éléments traceurs du trafic (Al, Ti et Fe) ainsi que sur le traceur indirect, Si, sur l'ensemble des pas de temps retenus.

Concernant les variables explicatives **Trafic**, la variable **Trafic Poids Lourds** n'a pas d'effet significatif sur les variations de ces éléments dans le dépôt alors que la variable **Trafic Véhicules Légers** a un effet positif significatif à très hautement significatif sur les variations des éléments Al, Si et Ti, pour des pas de temps inférieurs à 30 jours. Dans le cas du Fer, l'effet de la variable **Trafic Poids Lourds** ou **véhicules Légers** sur les variations de l'élément est non significatif pour tous les pas de temps étudiés (effet ligne Lyon-Turin).

Concernant les éléments traceurs des activités hivernales de salage, 42/43 et 23/24% des variations de Na et Cl sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle. On note un effet positif très hautement significatif de la variable **Saison de prélèvement**. En revanche, on observe une absence d'effet significatif des variables explicatives **Distance à l'axe de la chaussée (RN6)** (échelle logarithmique)**, Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** sur les variations de ces éléments dans le dépôt foliaire.

Sont présentées dans la Figure 2.48 les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe au cours des campagnes 2004 et 2005 en fonction de la distance à l'axe de la chaussée.

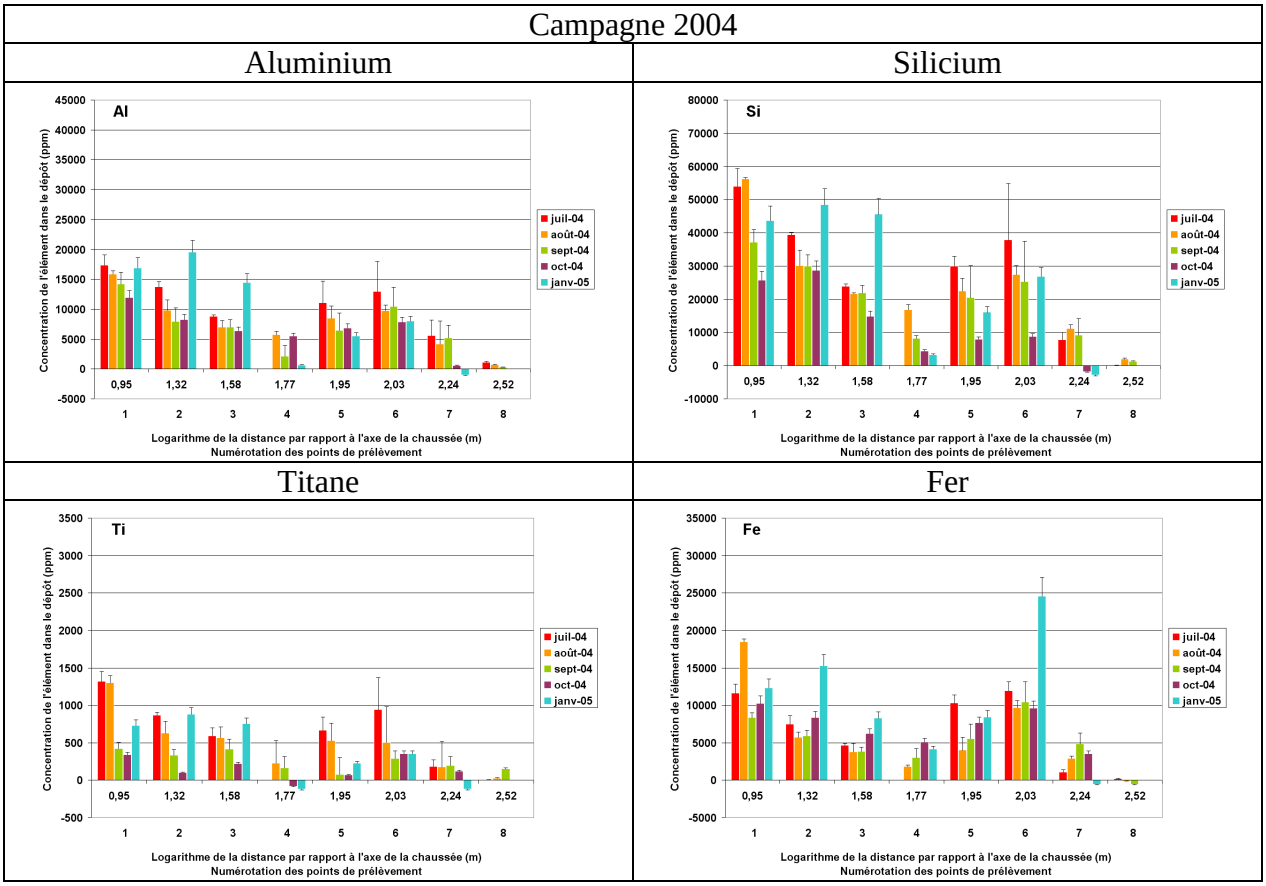


Figure 2.48 : Variations mensuelles en 2004 des éléments (a) Al, (b) Si, Ti (c) et (d) Fe en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

2.10.3.5 L'analyse du site autoroutier de Saint-Michel-de-Maurienne (Barrière de Péage)

La Barrière de Péage de Saint-Michel-de-Maurienne est située au pied du col du Télégraphe dans une zone très étroite de la vallée où l'autoroute A43, la RN6, la Voie Ferrée Lyon-Turin et l'Arc se partagent l'espace. A la fois Barrière de Péage et Echangeur, le site s'étend sur plus de 450 m (Zone de freinage/Zone d'accélération) avec une faible extension latérale. Le site se prolonge par une aire de service dans le sens 1 (Direction Modane) non étudiée. Sur ce site, les points de prélèvement ont été choisis le long des voies de circulation selon un gradient qui prend en compte de la distance de décélération ainsi que de la distance d'accélération par rapport au point d'arrêt des véhicules (Figure 2.49).



Figure 2.49 : Vue aérienne de la Barrière de Péage de Saint-Michel-de-Maurienne (**Sens 1 :** point 1 (125 m), 2 (100 m), 3 (25 m), 4 (120 m), 5 (160 m) ; **Sens 2 :** point 6 (75 m), 7 (110 m), 8 (140 m), 9 (5 m)) . D'après document IGN

2.10.3.5.1 Les variations estivales des éléments déposés

2.10.3.5.1.1 Le bilan des variations estivales

Le Tableau 2.42 présente la composition chimique moyenne estivale (période de juin à septembre) du dépôt foliaire du site de Saint-Michel-de-Maurienne en 2004 et 2005.

Juin à Septembre	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Moyenne estivale 2004	**3960**	**22260**	**68450**	**6160**	**1410**	**16650**
Ecart types 2004	2180	11910	37480	4310	890	9830
Moyenne estivale 2005	**1770**	**12630**	**51170**	**4350**	**670**	**15470**
Ecart types 2005	860	7840	31900	3520	500	12540
Variation 2004/2005	**-55**	**-43**	**-25**	**-29**	**-53**	**-7**

Tableau 2.42 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Michel-de-Maurienne

Au cours des deux campagnes, les éléments dominants du dépôt sont Si avec une moyenne estivale supérieure à 50000 ppm, Al et Fe. Les autres éléments retenus (Mg, K, et Ti) sont présents dans le dépôt foliaire mais à des concentrations faibles parfois proches du seuil de détection de l'EDS lors des analyses. Les traceurs de la pollution d'origine véhiculaire Al et Ti varient fortement selon les années de prélèvements 2004 et 2005 (baisse de l'ordre de 25 à 50% selon l'élément considéré (baisse de 7% seulement de Fe). On note une baisse de 25% de Si. L'analyse des variations mensuelles (Tableau 2.43) des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire a été réalisée selon le **Modèle 1a**.

Effet Mois Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois								
Elément	Modèle		Année		Mois		Année*Mois	
	R^2	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F
Mg	0,58	***	52,48	***	14,63	***	4,77	*
Al	0,59	***	45,36	***	25,80	***	1,63	ns
Si	0,56	***	21,35	***	31,33	***	0,97	ns
K	0,33	***	4,17	*	2,41	ns	10,59	***
Ti	0,53	***	40,60	***	15,19	***	3,11	*
Fe	0,48	***	5,37	*	24,92	***	0,43	ns

Tableau 2.43 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Michel-de-Maurienne

Les éléments Al, Si, Ti et Fe présents dans les dépôts varient significativement entre les mois de prélèvements des campagnes 2004 et 2005. 48 à 59% des variations de ces éléments sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le Modèle 1a. Les variables **Année** et **Mois de prélèvement** ont un effet significatif sur Fe et très hautement significatif sur les éléments Al, Si et Ti dans les dépôts (effet négatif de **Année** 2005 par rapport à 2004). On note aucun effet de l'interaction **Année***Mois** pour les éléments Al, Si et Fe (significatif pour Ti).

2.10.3.5.1.2 L'analyse des corrélations

Le Tableau 2.44 présente l'analyse des corrélations de Pearson pour les 6 éléments majeurs du dépôt retenus sur la période de juillet à septembre 2004 et de juin à septembre 2005. Pour les deux années, les corrélations entre les éléments Mg, Al, et Si sont significatives au seuil de 0,001 (exception de K en 2005). Les interactions fortes entre les 3 éléments majoritaires du dépôt, Al, Si et Fe peuvent résulter de phénomènes de dépositions directes et indirectes, d'éléments d'origine naturelle et anthropique. Les interactions entre Mg et Si, sont susceptibles d'exprimer principalement la part tellurique du dépôt (Silicates de Magnésium).

		2004							2005						
		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Saint-Michel-de-Maurienne	Mg	1						Mg	1					
	Al	0,97 ***	1					Al	0,76 ***	1				
	Si	0,96 ***	0,98 ***	1				Si	0,74 ***	0,95 ***	1			
	K	0,93 ***	0,96 ***	0,95 ***	1			K	0,28 *	-0,05 ns	0,01 ns	1		
	Ti	0,95 ***	0,96 ***	0,95 ***	0,97 ***	1		Ti	0,64 ***	0,72 ***	0,74 ***	0,06 ns	1	
	Fe	0,81 ***	0,83 ***	0,85 ***	0,78 ***	0,85 ***	1	Fe	0,57 ***	0,69 ***	0,77 ***	0,12 ns	0,67 ***	1

Tableau 2.44 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Saint-Michel-de-Maurienne (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

2.10.3.5.1.3 L'analyse de l'effet trafic

De fortes variations des éléments Al, Si, et Fe dans les dépôts particulaires foliaires sont enregistrées entre les deux années de prélèvements. L'analyse des variations mensuelles des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire (Campagnes 2004 et 2005) a été effectuée selon le Modèle 3c (Annexe 2.37).

Effet Trafic Modèle 3c : Elément = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic_Véhicules Légers (VL)

Au cours de la période estivale, 45 et 77% des variations des élément traceurs de l'influence véhiculaire sont expliquées significativement (p<0,001) par le modèle. On constate un effet négatif significatif à très hautement significatif de la variable **Distance d'arrêt des véhicules** (échelle logarithmique) sur l'abondance des éléments Al, Si, Ti et Fe.

La variable **Pluviométrie** a un effet négatif très hautement significatif sur les éléments Al, Si et Ti aux pas de temps de 5 et 10 jours (p<0,001 pour Fe) et très hautement significatif à 15 et 30 jours pour Ti. Pour les autres éléments, la significativité de l'effet **Pluviométrie** est variable selon l'élément considéré pour des pas de temps de 15 et 30 jours (**Al :** *** à 15 jours ; **Si :** ns à 15 et 30 jours ; **Fe :** ** à 30 jours).

Inversement, la variable **Humidité Relative** a un effet positif significatif à très hautement significatif sur les concentrations de Al, Si, Ti et Fe dans le dépôt pour des pas de temps inférieurs à 15 jours. L'effet de la variable est significatif à hautement significatif à 15 et 30 jours pour Ti. Pour les autres éléments, la significativité de l'effet de la variable **Humidité Relative** est variable selon l'élément considéré pour des pas de temps de 15 et 30 jours (**Al :** * à 15 jours ; **Si :** ns à 15 et 30 jours ; **Fe :** ** à 30 jours).

La variable **Trafic Poids Lourds** a un effet positif significatif à très hautement significatif sur les éléments Al, Si et Fe du dépôt pour des pas de temps de 10 et 15 jours (non significatif à 5 jours). Dans le cas de Ti la variable **Trafic Poids Lourds** a un effet positif hautement significatif sur les concentrations de l'élément dans le dépôt uniquement pour le pas de temps de 10 jours précédent le prélèvement.

De plus, on constate également un effet positif significatif à très hautement significatif de la variable **Trafic Véhicules Légers** sur les variations de Al, Si, Ti dans le dépôt foliaire, au pas de temps de 5 et 10 jours (non significatif à 15 et 30 jours). Pour Fe, la variable **Trafic Véhicules Légers** transitant par la Barrière de Péage de Saint-Michel-de-Maurienne a un effet positif hautement significatif sur les variations de l'élément au sein du dépôt particulaire foliaire au pas de 5 jours uniquement (non significatif à 10, 15 et 30 jours).

2.10.3.5.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt

2.10.3.5.2.1 Le bilan des variations saisonnières

Le Tableau 2.45 présente les variations saisonnières de la composition chimique moyenne du dépôt foliaire au cours des campagnes expérimentales (2004 et 2005 confondus).

Elément	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Na	Cl
Moyenne estivale	**2970**	**17920**	**60660**	**5340**	**1070**	**16120**	**3910**	**3030**
Ecart types	2030	11300	35940	4050	820	11080	10610	11430
Moyenne hivernale	**2000**	**13550**	**55820**	**3780**	**1030**	**25180**	**32870**	**43730**
Ecart types	1270	6090	28720	2080	480	10970	31440	48280
Variation été/hivers	**-33**	**-24**	**-8**	**-29**	**-4**	**+56**	**+740**	**+1343**

Tableau 2.45 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Michel-de-Maurienne

On constate que les variations des éléments constitutifs du dépôt ne présentent pas de variations homogènes entre les périodes estivale et hivernale. Ainsi, les plus fortes variations concernent Na et Cl en liaison avec les activités de viabilité hivernale (salage) avec des augmentations moyennes de 740% pour Na et de 1300% pour Cl (Figures 2.50).

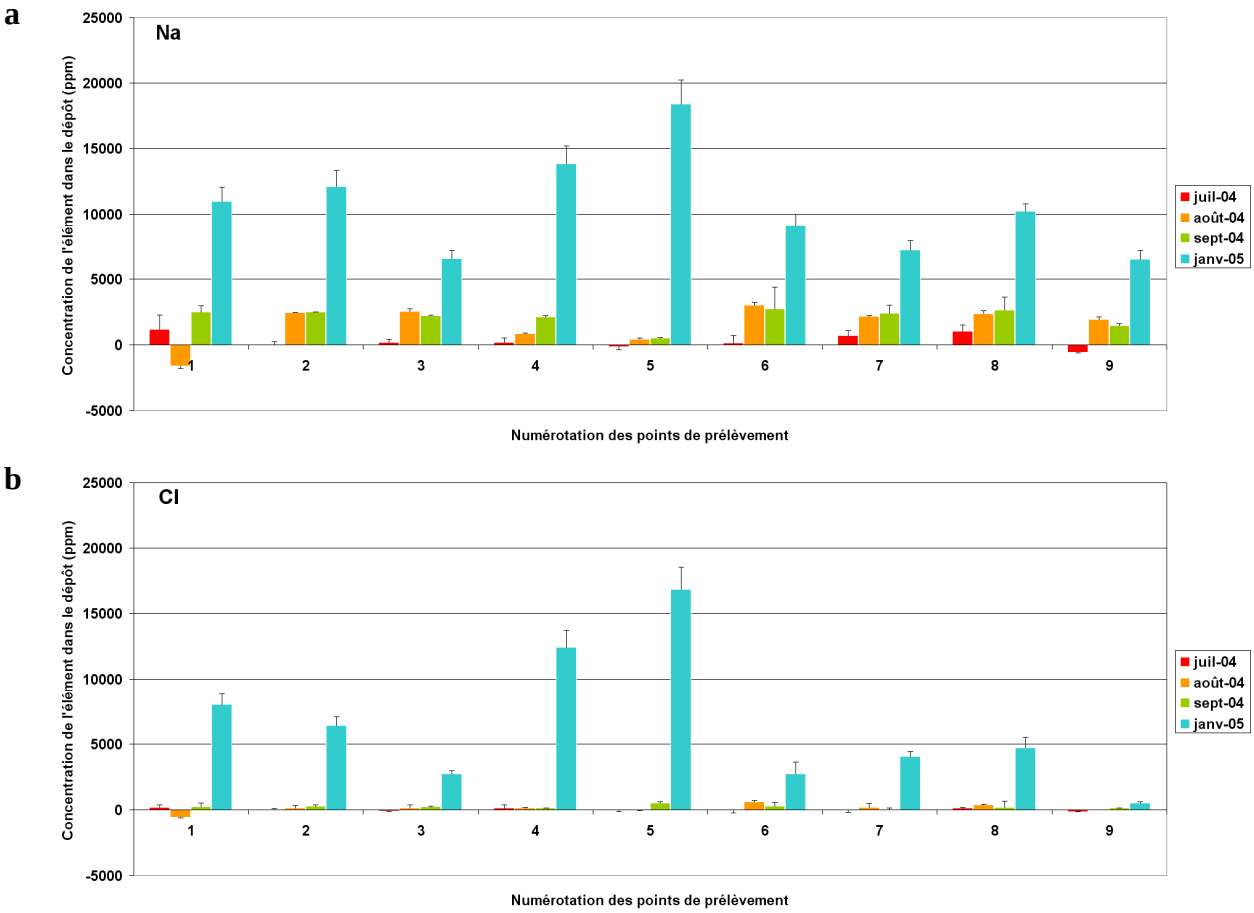


Figure 2.50 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle Logarithmique)

Comparativement aux éléments Na et Cl, les éléments généralement dominants dans le dépôt, Al, Si et Ti varient peu entre les périodes estivales et hivernales (variations de -5 à -25% environ). On observe par contre une augmentation moyenne de 56% de Fe dans le dépôt foliaire en période hivernale. On peut supposer un accroissement des phénomènes de corrosion en période hivernale induisant ainsi une déposition plus importante de particules ferreuses lors des phases de freinage des véhicules.

Les variations saisonnières (Tableau 2.46) des éléments constitutifs du dépôt foliaire ont été étudiées selon le **Modèle 1d** afin de déterminer leur significativité.

Effet Saison **Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année*Saison**

Selon le Modèle 1d, les éléments traceurs des activités hivernales, Na et Cl, varient significativement entre les saisons de prélèvements (*** p<0,001). A l'exception de Na et Cl (44 à 53%), 12 à 16% des variations de Al, Ti et Fe sont expliquées significativement (** p<0,01) par le Modèle. On note pour Na et Cl un effet très hautement significatif de la variable **Année de prélèvement** sur les variations des éléments dans les dépôts (effet positif de **Année** 2005 par rapport à 2004). L'effet de la variable **Année de prélèvement** est non significatif pour les autres éléments à l'exception de Mg. L'effet de la variable **Saison de prélèvement** est très hautement significatif sur Fe (effet négatif) ainsi que sur les éléments traceur des activités de viabilité hivernale : Na et Cl (effet positif). L'effet de l'interaction **Année*Saison** est très hautement significatif pour Na et Cl. A l'exception des éléments Na et Cl, l'effet de l'interaction est non significatif sur les éléments (significatif pour Ti).

Elément	Modèle		Année		Saison		Année*Saison	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,24	***	11,29	**	2,46	ns	1,93	ns
Al	0,13	**	2,19	ns	1,21	ns	3,80	(*)
Si	0,03	ns	0,00	ns	0,00	ns	2,16	ns
K	0,06	ns	0,06	ns	1,68	ns	3,62	(*)
Ti	0,16	***	3,31	ns	0,25	ns	4,52	*
Fe	0,12	**	0,32	ns	16,07	***	0,21	ns
Na	0,44	***	46,28	***	35,26	***	17,66	***
Cl	0,53	***	71,05	***	45,06	***	34,90	***

Tableau 2.46 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Michel-de-Maurienne

2.10.3.5.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison

L'analyse des variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire, à 5, 10, 15 et 30 jours, selon le Modèle 3d est présentée en Annexe 2.38.

Effet Trafic/Saison
Modèle 3d : Elément = Logarithme_Distance + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic Véhicules Légers (VL) + Saison

Au pas de 5 jours, 28 et 41% des variations des éléments traceurs de l'influence véhiculaire Al, Si, Ti et Fe, sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le modèle. Aux pas de temps supérieurs à 5 jours, 47 et 66% des variations de ces mêmes éléments sont expliquées significativement (*** $p<0,001$).

On constate que 28 à 41% des variations de Na et Cl, traceurs des activités hivernales, sont expliquées de manière très hautement significative par le modèle. On constate cependant de fortes variations de significativité de la variable explicative **Saison** de prélèvement en fonction du pas de temps retenu ainsi que de l'élément considéré. Ainsi, on note un effet négatif significatif à très hautement significatif de la variable **Saison** sur les variations de Al dans le dépôt pour des pas de temps supérieurs à 5 jours (effet **Saison** non significatif au pas de 5 jours), et sur les variations de Fe pour les pas de temps inférieurs à 30 jours. Par contre, on ne constate aucun effet significatif de la variable **Saison** sur les variations de Si et Ti dans les dépôts pour des pas de temps inférieurs à 30 jours (effet hautement significatif au pas de 30 jours).

On observe également que la variable **Distance d'arrêt des véhicules** (échelle logarithmique) a un effet négatif hautement à très hautement significatif sur les éléments Al, Si, Ti et Fe dans les dépôts particulaires foliaires pour tous les pas de temps étudiés.

La variable **Trafic Poids Lourds** a un effet positif très hautement significatif sur les élément Al, Si, Ti et Fe dans les dépôts foliaires. On constate également un effet positif de la variable **Trafic Véhicules Légers** significatif à très hautement significatif sur les concentrations des éléments Al et Ti (pas de 5 à 30 jours). L'effet positif de la variable **Trafic Véhicules Légers** est significatif sur les variations de Si dans les dépôts, aux pas de temps de 5 et 10 jours uniquement. Cependant, on n'observe aucun effet significatif de la variable **Trafic Véhicules Légers** sur les variations de Fe dans le dépôt foliaire.

Sont présentées dans les Figures 2.51 et 2.52 les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe au cours des campagnes 2004 et 2005 en fonction de la distance à l'axe de la chaussée de l'autoroute A43.

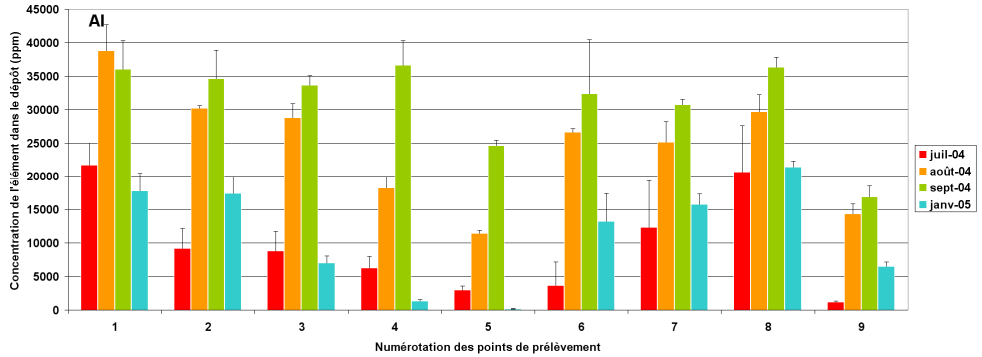
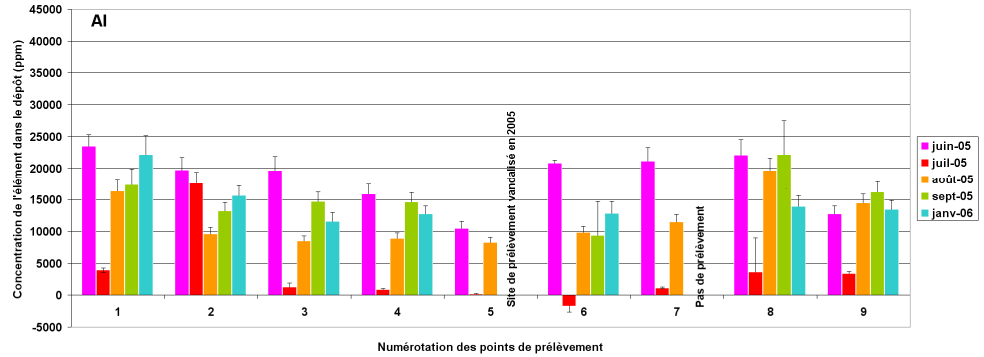
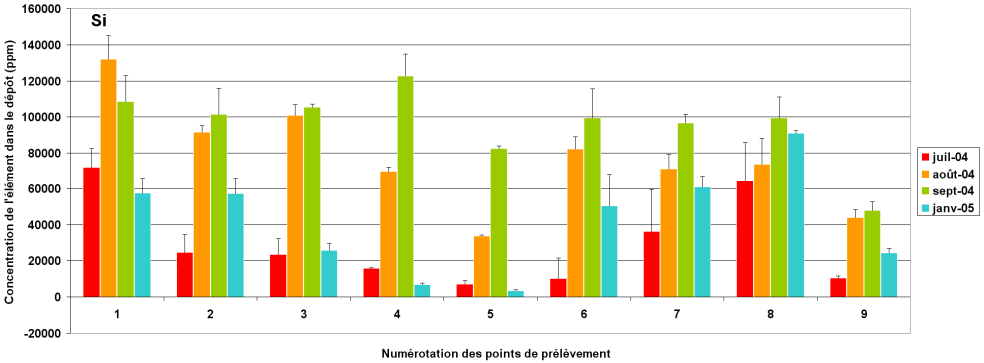
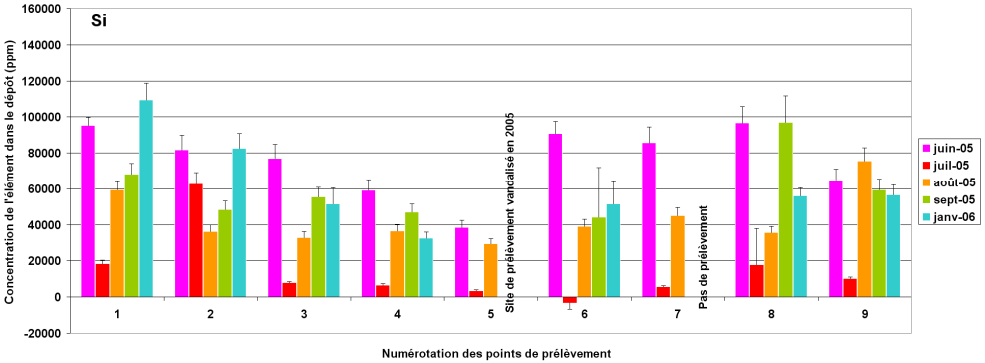
Campagne 2004	Campagne 2005
a — Aluminium	b
	
c — Silicium	d
	

Figure 2.51 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

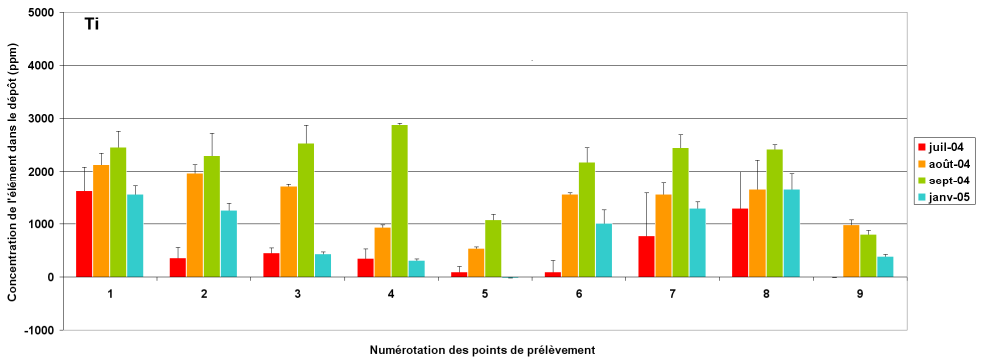
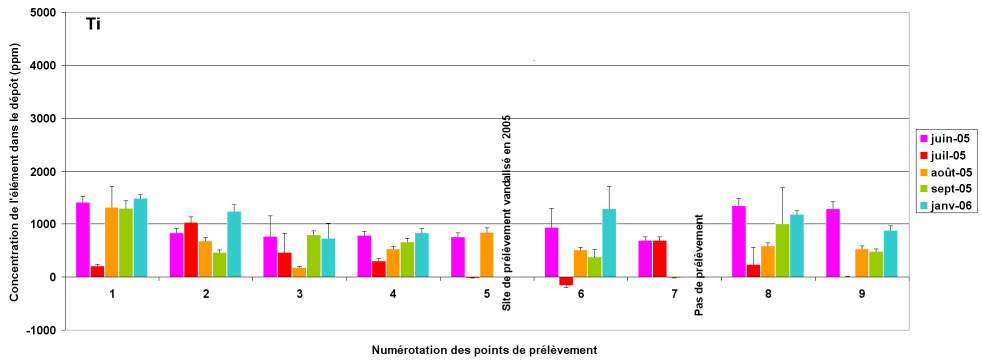
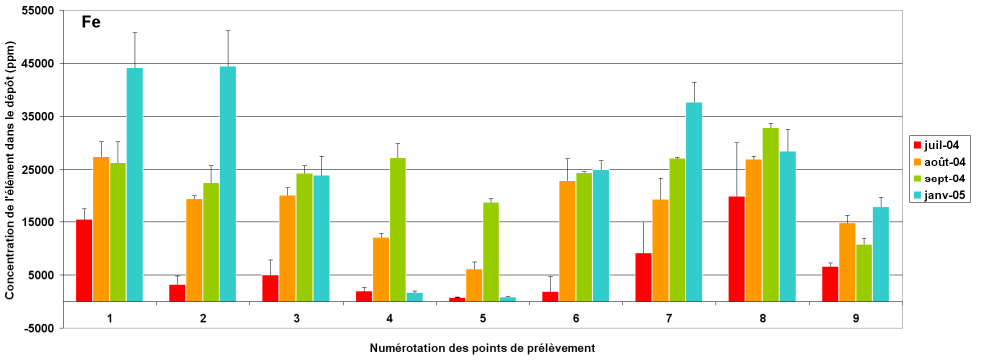
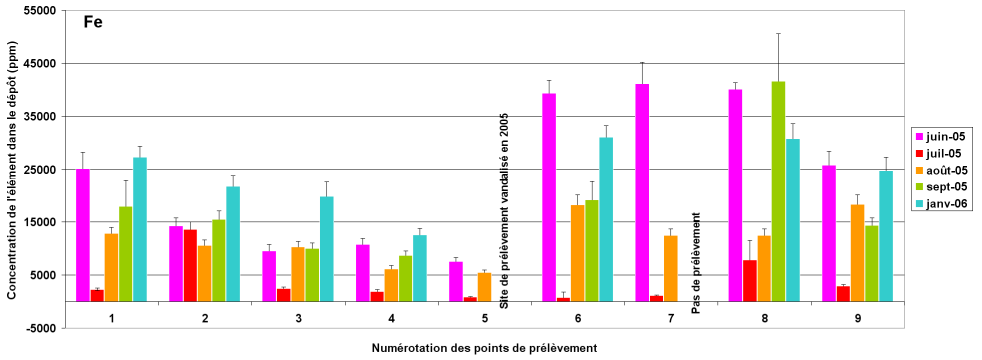
Campagne 2004	Campagne 2005
a — Titane	b
	
c — Fer	d
	

Figure 2.52 : Variations mensuelles des éléments Ti (a, 2004 ; b, 2005) et Fe (e, 2004 ; f, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

2.10.3.6 L'analyse du site autoroutier de Saint-Julien-Montdenis (Aire de Repos)

L'Aire de Repos de Saint-Julien-Montdenis est située à environ 4 kilomètres en aval de la Barrière de Péage de Saint-Michel-de-Maurienne et n'est accessible que dans le sens 2 de circulation (Direction Chambéry/Lyon). Le site s'étend sur plus de 800 m (Zone Poids Lourds/Zone VL/Zone de Services) et présente une extension latérale d'environ 150 mètres. Il permet l'arrêt de 17 Véhicules Légers et de 100 Poids Lourds. Le site est inséré entre les voies de l'autoroute A43 au Sud et les voies de la RN6 au Nord. Sur ce site, les points de prélèvement sont alignés selon un transect depuis les voies de circulation de l'A43 jusqu'aux voies de circulation de la RN6. L'étude sur ce site a fait appel à des résineux présents sur le site auxquels ont été ajoutés des jeunes plants de Pins sylvestre (Partie Nord du transect) mis en place afin de prolonger la distance d'étude de la diffusion de la pollution particulaire d'environ 50 m (Points 12, 13 et 14 ; Figure 2.53 ; Figure 2.54).



Figure 2.53 : Vue aérienne de l'Aire de Repos et de Services de Saint-Julien-Montdenis. D'après document IGN

La variable explicative **Distance à la chaussée** (échelle logarithmique) a comme référence l'axe de l'Autoroute A43. Nous utiliserons la Distance à la chaussée de la RN6 pour la Partie Haute du site sous influence routière. La distance entre les points de prélèvements du site de Saint-Julien-Montdenis est donnée dans le Tableau 2.47.

Point	Situation	Distance (m)	Log(Distance) A43	Log(Distance) RN6
1	Talus A43	21	1,32	
2		26	1,41	
3		31	1,49	
4		36	1,56	
5		41	1,61	
6	Rond-Point	75	1,88	
7		77	1,89	
8		87	1,94	
9		92	1,96	
10		99	2,00	
11		102	2,01	
12	Talus RN6	120	2,08	1.63
13		136	2,13	1.43
14		156	2,19	0.85

Tableau 2.47 : Distance (échelle logarithmique) des points de prélèvements à l'axe de la chaussée de l'Autoroute A43

En raison des deux sources d'émissions véhiculaires pouvant intervenir significativement sur la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires du site de Saint-Julien-Montdenis, l'analyse des variations des éléments traceurs du Trafic (Al, Si, Ti et Fe) a été réalisée selon 3 zones d'influence :

-**Partie Basse** du transect, proche de l'A43 : points 1 à 5 ;
-**Partie Médiane** du transect : points de 6 à 11 situés dans la zone du Rond-Point ;
-**Partie Haute** du transect : points 12 à 14 (plants de pins sylvestre mis en place dans le cadre de l'étude dans le talus surplombé par les voies de circulation de la RN6).



Figure 2.54 : Localisation des points de prélèvements sur l'Aire de Repos Saint-Julien-Montdenis. D'après document IGN

2.10.3.6.1 La Partie Basse

2.10.3.6.1.1 Les variations estivales des éléments déposés

2.10.3.6.1.1.1 Le bilan des variations estivales

La composition chimique moyenne estivale (période de juin à septembre) du dépôt particulaire foliaire du site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse) obtenue au cours des différents mois des campagnes 2004 et 2005 est présentée dans le Tableau 2.48.

Eléments	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Moyenne estivale 2004	**2050**	**18160**	**176190**	**6410**	**1330**	**24300**
Ecart types 2004	1100	5170	41710	1930	400	5010
Moyenne estivale 2005	**1840**	**16510**	**194290**	**5550**	**1340**	**23200**
Ecart types 2005	740	4680	40740	1330	340	5700
Variation 2004/2005	**-10**	**-9**	**+10**	**-14**	**+1**	**-5**

Tableau 2.48 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse

L'élément dominant du dépôt est Si, avec une moyenne estivale supérieure à 170 000 ppm au cours des campagnes 2004 et 2005. Par rapport aux autres sites de l'étude, le site de Saint-Julien-Montdenis est de fait soumis à une forte déposition de Si provenant de l'usine Invensil de Montricher-Albanne située à moins de 1 kilomètre. Les autres éléments dominants du dépôt sont Al et Fe. Les concentrations des traceurs de pollution véhiculaire (Al, Ti et Fe) varient peu entre les 2 années de prélèvements 2004 et 2005 (±10%) (non significatif).

L'analyse des variations mensuelles (Tableau 2.49) des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire a été réalisée selon le **Modèle 1a**.

Effet Mois
Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois

Elément	Modèle		Année		Mois		Année*Mois	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,32	***	0,23	ns	4,41	**	6,37	***
Al	0,33	***	1,71	ns	5,61	***	4,05	*
Si	0,23	*	1,62	ns	3,22	*	0,78	ns
K	0,18	ns	2,65	ns	0,78	ns	2,83	*
Ti	0,27	**	0,12	ns	3,89	**	3,99	*
Fe	0,36	***	0,94	ns	5,07	**	4,55	**

Tableau 2.49 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse

Les éléments Al, Si, Ti et Fe présents dans les dépôts varient significativement entre les mois de prélèvements des campagnes 2004 et 2005 et 27 à 36% des variations de Al, Ti et Fe sont expliquées significativement (** $p<0,01$) par le Modèle 1a (23% pour Si (* $p<0,05$)). La variable **Année** n'a pas d'effet significatif sur les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe dans les dépôts foliaires. La variable **Mois** de prélèvement a un effet hautement à très hautement significatif sur les éléments Al, Ti et Fe dans les dépôts (effet significatif sur Si). On constate un effet significatif à hautement significatif de l'interaction **Année*Mois** sur Al, Ti et Fe. On note aucun effet de l'interaction sur les variations de Si.

2.10.3.6.1.1.2 L'analyse des corrélations

L'analyse des corrélations de Pearson réalisée pour 6 éléments majeurs des dépôts foliaires est présentée dans le Tableau 2.50. Les corrélations entre Mg, Al, et Si sont significatives au seuil de 0,001. Les corrélations entres éléments sont au minimum significatives au seuil de 0,05 (exception de Si).

On note de fortes perturbations des corrélations entre éléments, notamment en 2004. On constate une faiblesse des corrélations entre Si et les autres éléments, comparativement aux autres sites étudiés. Cette constatation serait le résultat d'une déposition de particules d'origine anthropique spécifique de Si liée aux émissions de l'usine Invensil de Montricher-Albanne.

	2004							2005						
Saint-Michel-de-Maurienne		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
	Mg	1						Mg	1					
	Al	0,89 ***	1					Al	0,76 ***	1				
	Si	0,38 ns	0,43 (*)	1				Si	0,51 **	0,62 ***	1			
	K	0,33 ns	0,58 **	0,10 ns	1			K	0,75 ***	0,75 ***	0,38 (*)	1		
	Ti	0,64 **	0,80 ***	0,06 ns	0,74 ***	1		Ti	0,61 ***	0,58 **	0,38 (*)	0,69 ***	1	
	Fe	0,46 *	0,61 **	0,04 ns	0,58 **	0,80 ***	1	Fe	0,69 ***	0,93 ***	0,50 **	0,74 ***	0,61 ***	1

Tableau 2.50 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse (ns, non significatif ; * $p<0,05$; ** $p<0,01$; *** $p<0,001$)

2.10.3.6.1.1.3 L'analyse de l'effet trafic

La composition chimique moyenne estivale du dépôt foliaire du site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse) (Tableau 2.59) montre de faibles variations entre les 2 années pour Al, Si, Ti et Fe (±10%). Le traitement des données a été effectué selon le Modèle 3c (Annexe 2.39).

Effet Trafic **Modèle 3c : Elément = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative** **+ Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic_Véhicules Légers (VL)**

Au cours de la période estivale, 59% des variations du Fer dans les dépôts sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle. De même, on constate que 27 à 53% des variations de Al et Ti dans les dépôts sont expliquées significativement. En revanche le modèle n'explique pas significativement les variations de Si au cours des campagnes 2004 et 2005 (perturbations liées à la surdéposition de Si d'origine industrielle).

Pour Al, Ti et Fe, on constate un effet négatif hautement à très hautement significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée**. On ne constate aucun effet significatif de la variable explicative **Distance de l'axe de la chaussée** sur les variations des concentrations en Si des dépôts démontrant une relative homogénéité entre les différents points de prélèvement.

Concernant les paramètres climatiques, le modèle montre que la variable **Pluviométrie** a un effet négatif non significatif sur les concentrations des éléments Al, Si, et Fe aux pas de temps de 5 à 15 jours. On observe un effet négatif hautement significatif de la variable **Pluviométrie** sur le Ti dans le dépôt au pas de temps de 5 jours. Inversement, on note pour tous les pas de temps un effet positif de la variable explicative **Humidité Relative** mais non significatif sur les concentrations des éléments dans les dépôts particulaires foliaires.

La variable **Trafic Poids Lourds** a un effet positif significatif à très hautement significatif sur les concentration des éléments Al, Ti et Fe aux pas de 5 et 10 jours. En revanche, si on constate un effet significatif de la variable **Trafic Véhicules Légers** sur les variations des éléments Al, Si, et Ti dans les dépôts, cet effet est négatif et traduit une covariation de sens opposé des variables étudiées (artefact).

2.10.3.6.1.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt

2.10.3.6.1.2.1 Le bilan des variations saisonnières

Les variations saisonnières sont exposées dans le tableau 2.51 où est présentée la composition chimique moyenne du dépôt particulaire foliaire du site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse) déterminée au cours des campagnes estivales et hivernales.

Elément	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Na	Cl
Moyenne estivale	**1930**	**17240**	**186240**	**5930**	**1330**	**23690**	**1210**	**730**
Ecart types	920	4920	41700	1660	370	5370	730	440
Moyenne hivernale	**1640**	**13210**	**129640**	**4270**	**860**	**21100**	**62150**	**89570**
Ecart types	550	4890	35720	680	280	3910	19430	26530
Variation été/hivers	**-15**	**-23**	**-30**	**-28**	**-36**	**-11**	**+5033**	**+12198**

Tableau 2.51 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse

Les éléments constitutifs du dépôt ne présentent pas de variations homogènes entre les périodes estivale et hivernale. Ainsi, les plus fortes variations concernent les éléments Na et Cl dont les augmentations sont induites par les activités de viabilité hivernale (salage) avec des augmentations moyennes de 5000% pour Na et de 12000% pour Cl (Figure 2.55).

a **b**

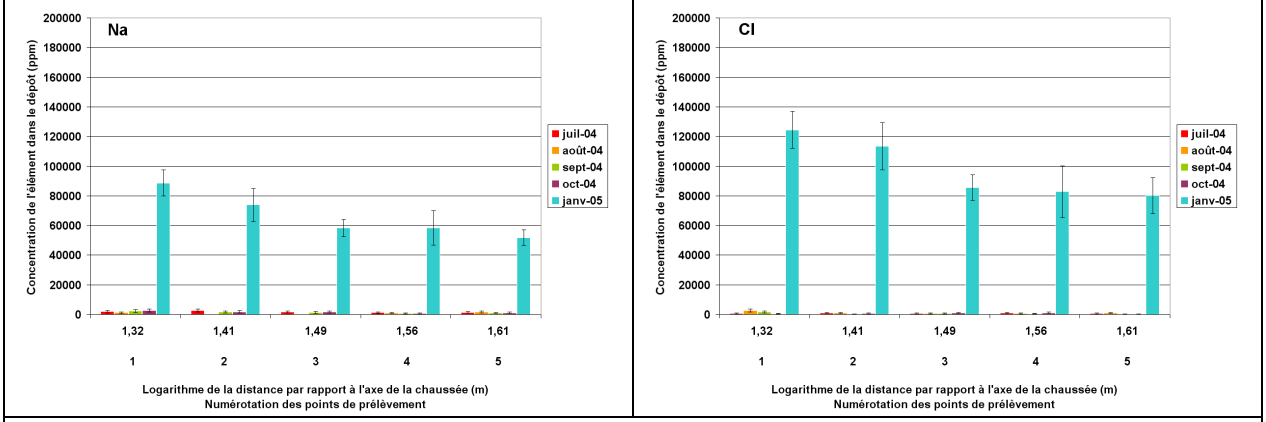


Figure 2.55 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle 1ogarithmique)

Comparativement à Na et Cl, les autres éléments dominants dans le dépôt, Al, Si, et Fe, ne varient pas beaucoup entre les périodes estivales et hivernales (variations de -10 à -30% environ). On note une baisse moyenne de 36% de Ti dans le dépôt en période hivernale.

Les variations saisonnières (Tableau 2.52) des éléments constitutifs du dépôt foliaire ont été étudiées selon le **Modèle 1d** afin de déterminer leur significativité.

Effet Saison
Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année*Saison

Selon le Modèle 1d, les éléments traceurs des activités hivernales, Na et Cl, varient significativement entre les saisons de prélèvements (*** p<0,001). A l'exception des éléments Na et Cl (89 à 90%), 5 à 25% des variations des éléments Al, Si et Ti sont expliquées significativement (* p<0.05) par le Modèle (non significatif pour le Fer). On note pour Na et Cl un effet négatif très hautement significatif de la variable explicative **Année de prélèvement** sur les variations des éléments dans les dépôts (effet négatif de **Année** 2005 par rapport à 2004). L'effet de la variable **Année** est non significatif pour les autres éléments. L'effet **Saison de prélèvement** est très hautement significatif sur les concentrations de Si et de Ti (effet négatif) ainsi que sur les éléments traceur des activités de viabilité hivernale : Na et Cl (effet positif). La variable Saison a un effet négatif très hautement significatif sur les variations de Al dans les dépôts. A l'exception des éléments Na et Cl, l'effet de l'interaction **Année*Saison** est non significatif sur l'abondance des éléments.

Elément	Modèle		Année		Saison		Année*Saison	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,05	ns	0,38	ns	3,32	ns	0,01	ns
Al	0,12	*	0,31	ns	10,27	**	0,05	ns
Si	0,25	***	0,01	ns	15,81	***	2,97	ns
K	0,16	**	0,11	ns	14,69	***	1,05	ns
Ti	0,16	**	0,01	ns	13,33	***	0,10	ns
Fe	0,05	ns	1,06	ns	2,55	ns	0,02	ns
Na	0,89	***	14,57	***	647,01	***	14,14	***
Cl	0,90	***	22,13	***	740,42	***	22,00	***

Tableau 2.52 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse

2.10.3.6.1.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison

L'analyse des variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt particulaire prend en compte 4 paramètres pouvant intervenir sur celles-ci (Modèle 3d) (Annexe 2.40).

Effet Trafic/Saison **Modèle 3d : Elément = Logarithme_Distance + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic Véhicules Légers (VL) + Saison**

Aux différents pas de temps retenus, 43 et 60% des variations des élément traceurs (Al, Ti et Fe) sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle. On enregistre de fortes variations de significativité de la variable **Saison** de prélèvement selon le pas de temps retenu et l'élément considéré. On constate, pour ces 3 éléments, un effet négatif très hautement significatif de la variable **Distance** à l'axe de la chaussée (échelle logarithmique).

Selon le modèle 3d, la variable **Trafic Poids Lourds** a un effet positif très hautement significatif sur les variations de Fe pour tous les pas de temps étudiés. Les effets de la variable sont positifs et très hautement significatifs à 5 jours pour les éléments Al et Ti, et significatifs à très hautement significatifs pour des pas de temps de 10 à 30 jours (non significatif pour Si). La variable **Trafic Véhicules Légers** n'a pas d'effet significatif sur les variations de ces éléments dans le dépôt particulaire foliaire.

Pour les éléments Na et Cl, traceurs des activités hivernales de salage, 92% des variations sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle. On enregistre un effet positif très hautement significatif de la variable **Saison** de prélèvement pour les 2 éléments et un effet négatif hautement significatif de la variable **Distance** à la chaussée. Il n'y a pas de relation significative entre la variable **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** et les variations des 2 éléments dans les dépôts foliaires.

Sont présentées dans la Figure 2.56 les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe au cours des campagnes 2004 et 2005 en fonction de la distance à l'axe de la chaussée de l'autoroute A43.

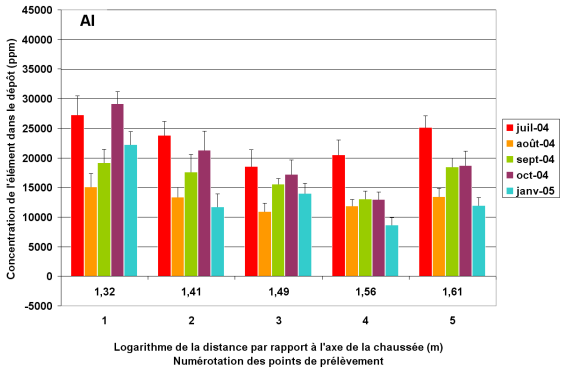
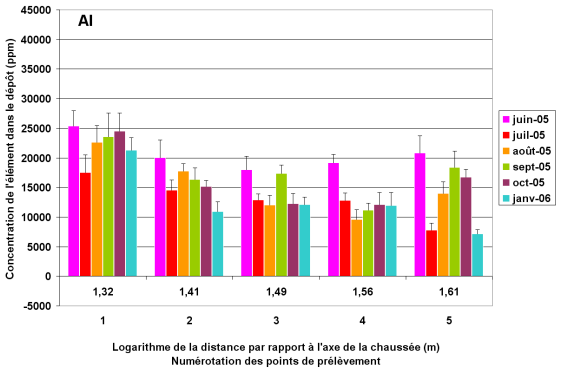
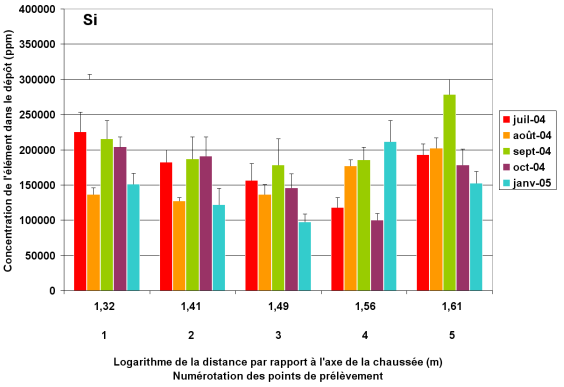
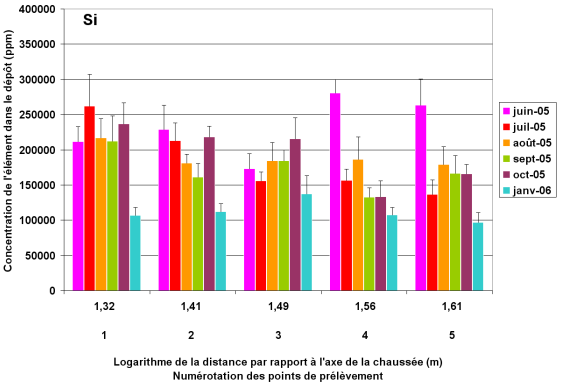
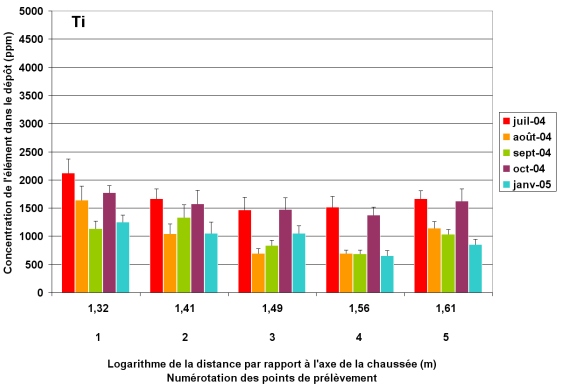
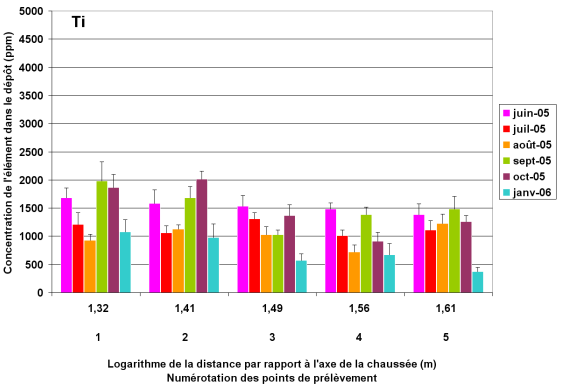
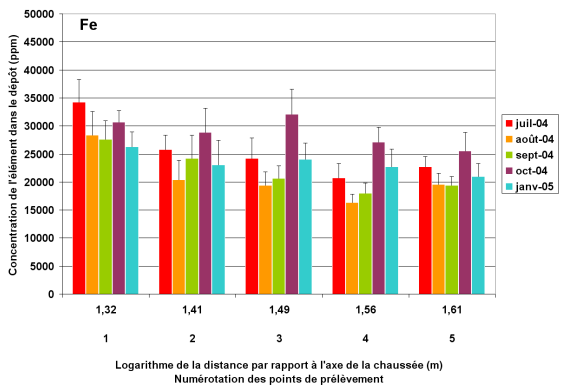
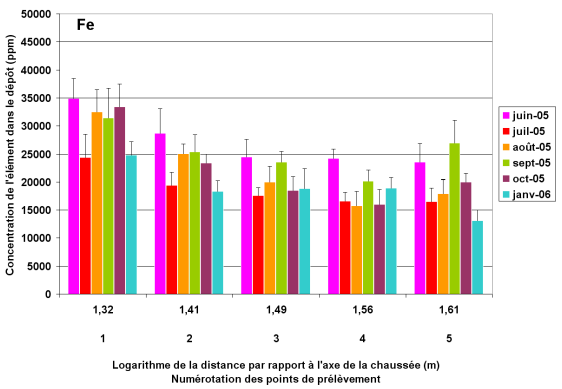
Campagne 2004	Campagne 2005
a	Aluminium b
	
c	Silicium d
	
e	Titane f
	
g	Fer h
	

Figure 2.56 : Variations mensuelles de Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005), Ti (e, 2004 ; f, 2005) et Fe (g, 2004 ; h, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

2.10.3.6.2 La Partie Moyenne

2.10.3.6.2.1 Les variations estivales des éléments déposés

2.10.3.6.2.1.1 Le bilan des variations estivales

La composition chimique moyenne estivale du dépôt particulaire foliaire du site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Moyenne) (2004 et 2005) est présentée dans le Tableau 2.53.

Eléments	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Moyenne estivale 2004	**2520**	**19570**	**189050**	**6500**	**1450**	**25110**
Ecart types 2004	1190	5950	47150	1790	450	7020
Moyenne estivale 2005	**2320**	**19350**	**192800**	**5830**	**1320**	**24190**
Ecart types 2005	710	3710	55730	1140	360	4480
Variation 2004/2005	**-8**	**-1**	**+2**	**-10**	**-9**	**-4**

Tableau 2.53 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne

L'élément dominant du dépôt est Si avec une moyenne estivale supérieure à 170 000 ppm au cours des campagnes 2004 et 2005. Les variations des concentrations moyennes des dépôts en Silicium sont faibles mais hautement significatives entre 2004 et 2005. Les concentrations élevées en Silicium des prélèvements s'expliquent par une forte influence anthropique liée à l'usine Invensil de Montricher-Albanne située à moins de 1 kilomètre. Les autres éléments dominants sont Al et Fe. Les éléments Al, Fe et Ti, traceurs de la pollution d'origine véhiculaire sont présents et varient peu mais significativement entre les 2 années de prélèvements 2004 et 2005 (±9%).

L'analyse des variations mensuelles estivales (Tableau 2.54) de la composition chimique élémentaire des dépôts a été réalisée selon le **Modèle 1a**.

Effet Mois
Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois

Elément	Modèle		Année		Mois		Année*Mois	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,52	***	16,69	***	3,03	*	7,47	***
Al	0,59	***	26,64	***	3,64	*	9,32	***
Si	0,53	***	8,01	**	4,34	**	8,11	***
K	0,61	***	18,05	***	4,21	**	12,33	***
Ti	0,61	***	21,56	***	3,23	*	12,30	***
Fe	0,52	***	14,27	***	4,80	**	5,21	**

Tableau 2.54 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne

Les éléments Al, Si, Ti et Fe des dépôts particulaires foliaires varient significativement entre les mois de prélèvements. 52 à 61% des variations de Al, Si, Ti et Fe sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le Modèle 1a. La variable **Année** a un effet négatif très hautement significatif sur les variations de Al, Ti et Fe dans les dépôts foliaires, et positif sur Si (** $p<0.01$) (augmentation de la déposition de Silicium en 2005). De même, la variable **Mois de prélèvement** a un effet significatif à hautement significatif sur les variations de des éléments. On détermine un effet hautement à très hautement significatif de l'interaction **Année*Mois** sur Al, Si, Ti et Fe.

2.10.3.6.2.1.2 L'analyse des corrélations

L'analyse des corrélations de Pearson est présentée dans le Tableau 2.55. Les corrélations entre Al, Ti, et Fe sont significatives au seuil de 0,001 (exception de Ti/Fe ; Campagne 2005 : significatives au seuil de 0,01).

		2004							2005					
	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Saint-Michel-de-Maurienne	Mg	1					Mg	1					
	Al	0,92 ***	1				Al	0,83 ***	1				
	Si	0,06 ns	0,35 ns	1			Si	-0,04 ns	0,10 ns	1			
	K	0,91 ***	0,92 ***	0,13 Ns	1		K	0,62 ***	0,78 ***	-0,11 ns	1		
	Ti	0,74 ***	0,81 ***	0,27 Ns	0,84 ***	1	Ti	0,37 *	0,55 ***	-0,16 ns	0,56 ***	1	
	Fe	0,78 ***	0,78 ***	0,05 ns	0,88 ***	0,76 ***	1	Fe	0,60 ***	0,76 ***	-0,23 ns	0,75 ***	0,53 **	1

Tableau 2.55 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

a **b**

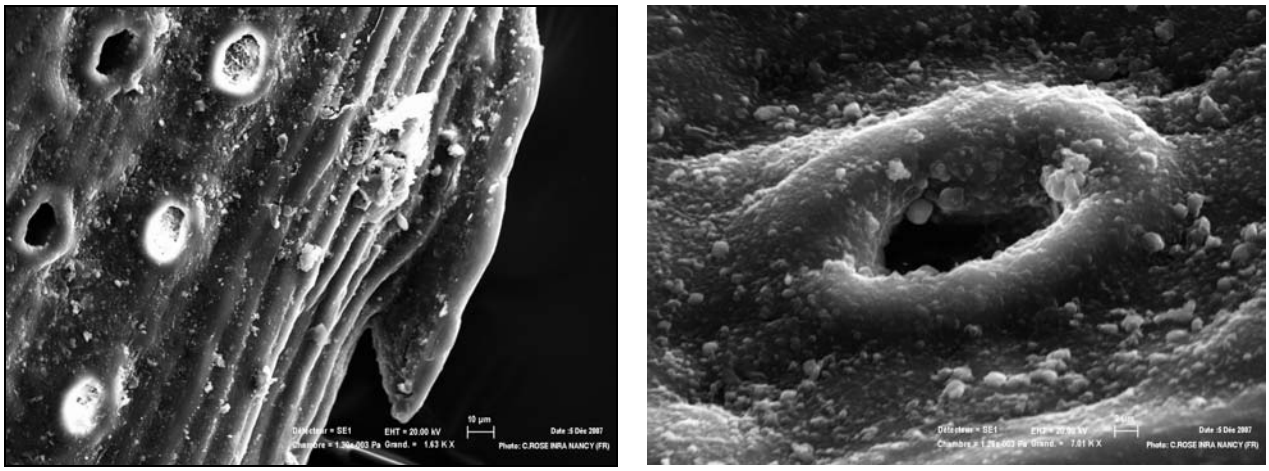


Figure 2.57 : Déposition des particules à la surface des aiguilles de *Pinus sylvestris* L.. (a) Aperçu des surfaces foliaires G X 1630 ; Impaction de particules (à dominante Silicium) au niveau de l'ostiole d'un stomate G X 7000.

Le Tableau 2.55 souligne une nouvelle fois la faiblesse des interactions entre Si et les autres éléments du dépôt, comparativement aux autres sites étudiés. Cette absence de corrélation est induite par une surdéposition de particules d'origine anthropique liée aux émissions de l'usine Invensil de Montricher-Albanne (Figure 2.57).

2.10.3.6.2.1.3 L'analyse de l'effet trafic

Le traitement des données a été effectué selon le Modèle 3c (Annexe 2.41).

Effet Trafic
Modèle 3c : Elément = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic_Véhicules Légers (VL)

Au cours de la période estivale, 27 à 41% des variations des éléments Al, Ti et Fe dans les dépôts sont expliquées significativement (** p<0,01) par le modèle au pas de temps de 5, 10

et 30 jours. En revanche, le modèle n'explique pas significativement les variations de Si au cours des campagnes 2004 et 2005. La variable **Distance à l'axe de circulation A43** n'a pas d'effet significatif sur les variations de concentrations des éléments dans le dépôt particulaire.

La variable climatique **Pluviométrie P_SMM** a un effet négatif significatif à très hautement significatif sur les éléments Al et Fe dans le dépôt pour les pas de temps de 5 et 10 jours (pas d'effet significatif sur les variations de Ti). L'effet de la variable **Humidité Relative H_SMM** est positif mais non significatif sur les variations de Al, Ti et Fe dans les dépôts foliaires (significatif uniquement au pas de temps de 5 jours pour Fe).

La variable **Trafic Poids Lourds** a un effet positif hautement à très hautement significatif sur les concentrations de Al et Fe dans le dépôt au pas de temps de 5 jours uniquement (très hautement significatif aux pas de 5 et 10 jours pour Ti). L'effet négatif de la variable **Trafic Véhicules Légers** significatif à très hautement significatif sur les variations de Al, Ti et Fe au sein du dépôt foliaire, au pas de temps de 5 (et 10 jours pour le Ti) est lié à une covariation de sens opposé des données étudiées.

2.10.3.6.2.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt

2.10.3.6.2.2.1 Le bilan des variations saisonnières

Dans le Tableau 2.56 sont présentées les variations saisonnières de la composition chimique du dépôt particulaire foliaire de la Partie moyenne du site de Saint-Julien-Montdenis mesurée au cours des campagnes estivales et hivernales (années 2004 et 2005 confondues).

Elément	Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe	Na	Cl
Moyenne estivale	**2410**	**19450**	**191130**	**450**	**6130**	**1370**	**24600**	**1550**	**640**
Ecart type	950	4790	51650	370	1490	400	5710	590	330
Moyenne hivernale	**2050**	**15370**	**125810**	**-130**	**4570**	**820**	**21240**	**51540**	**72550**
Ecart type	920	6570	47470	250	1660	280	6240	16140	25000
Variation été/hivers	**-15**	**-21**	**-34**	**-128**	**-25**	**-40**	**-14**	**+3232**	**+11278**

Tableau 2.56 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne

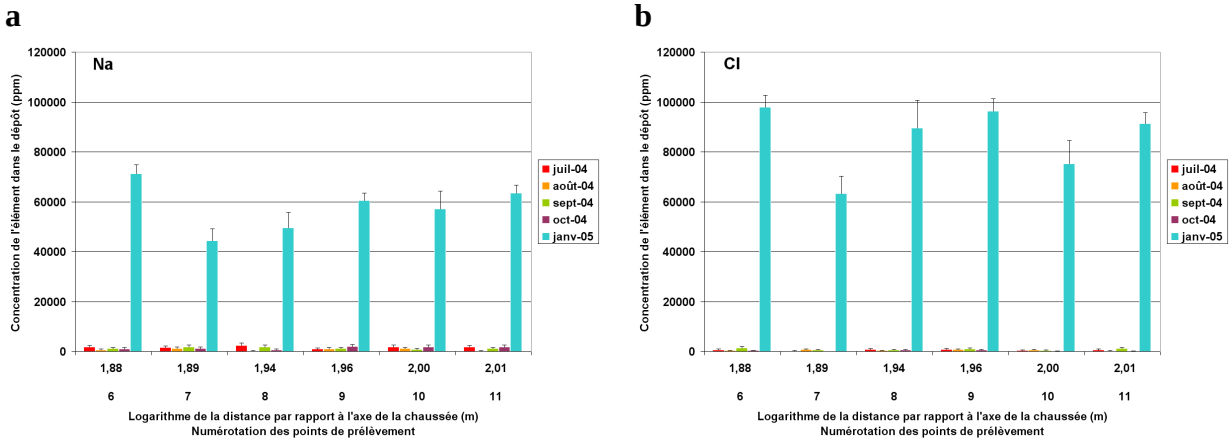


Figure 2.58 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle 1ogarithmique)

Les variations des éléments constitutifs du dépôt ne sont pas homogènes entre les périodes estivales et hivernales. Ainsi, les plus fortes variations concernent les éléments Na et Cl

(Na : 3200% ; Cl : 11000%) (Figure 2.58) sont liées aux activités de viabilité hivernale (salage). Sur les échantillons collectés en période hivernale, on a pu observer sur les aiguilles ainsi que sur les filtres de très nombreux cristaux de chlorure de sodium (NaCl ou halite), utilisé l'hiver comme fondant pour la neige et le verglas sur les voies de circulation (Figure 2.59).

a **b**

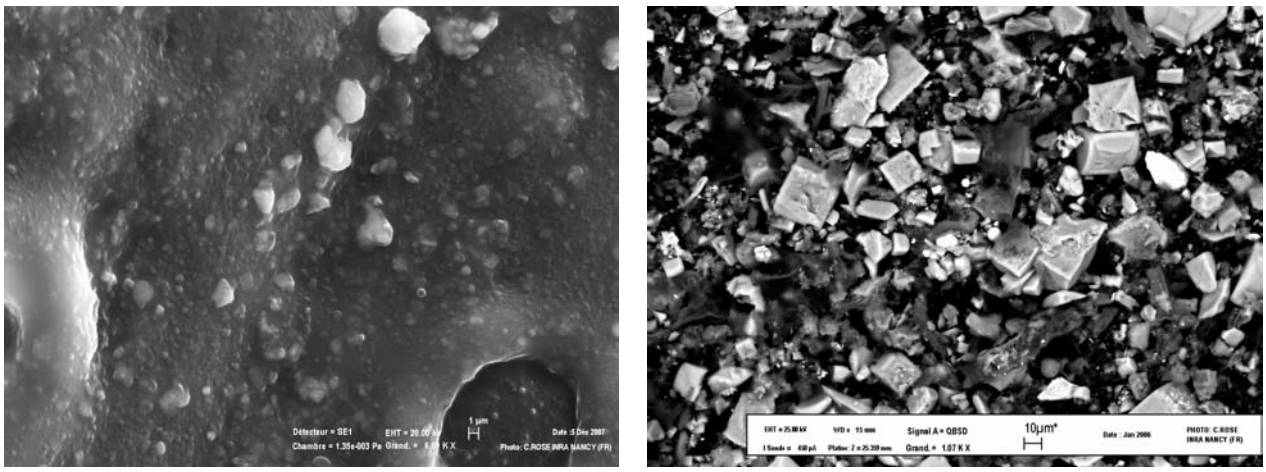


Figure 2.59 : Dépôt particulaire foliaire en période hivernale avec la présence de nombreux cristaux, cubiques ou en trémie (identifiés comme Na/Cl). **(a)** Particules impactées à la surface d'aiguilles ; **(b)** Particules extraites et collectées sur filtre 0,2µm.

Comparativement aux éléments Na et Cl (traceurs des activités hivernales), les éléments généralement dominants du dépôt Al, Si, et Fe varient peu entre les périodes estivales et hivernales (variations de -15 à -30% environ). On enregistre une baisse moyenne de 40% de Ti dans les dépôts en période hivernale.

Les variations saisonnières (Tableau 2.57) des éléments constitutifs du dépôt foliaire ont été étudiées selon le **Modèle 1d** afin de déterminer leur significativité.

Effet Saison
Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année*Saison

Elément	Modèle		Année		Saison		Année*Saison	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,16	*	0,04	ns	2,90	ns	3,64	ns
Al	0,22	**	0,00	ns	2,21	ns	7,22	**
Si	0,21	**	4,33	*	0,31	ns	12,38	***
K	0,15	*	0,13	ns	2,39	ns	5,43	*
Ti	0,21	**	0,01	ns	4,48	*	5,15	*
Fe	0,20	**	1,16	ns	0,20	ns	10,48	**
Na	0,85	***	61,98	***	146,77	***	65,32	***
Cl	0,84	***	73,04	***	128,85	***	72,02	***

Tableau 2.57 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne

Selon le Modèle 1d, les éléments traceurs des activités hivernales, Na et Cl, varient significativement entre les saisons de prélèvements (*** p<0,001). A l'exception des éléments Na et Cl (84 à 85%), 20 à 22% des variations des éléments Al, Si, Ti et Fe sont expliquées significativement (** p<0,01) par le Modèle 1d. On note un effet négatif très hautement significatif de la variable explicative **Année de prélèvement** sur les variations des éléments Na et Cl dans les dépôts (effet négatif de **Année** 2005 par rapport à 2004). L'effet **Année** est non

significatif pour les autres éléments à l'exception de Si. L'effet **Saison de prélèvement** est très hautement significatif (positif) sur les variations des éléments traceur des activités de viabilité hivernale : Na et Cl (négatif et non significatif pour les autres éléments à l'exception de Ti). A l'exception de Na et Cl, l'effet de l'interaction **Année*Saison** est significatif à très hautement significatif sur les variations des éléments dans les dépôts foliaires (non significatif pour Mg).

2.10.3.6.2.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison

L'analyse des variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire utilise le Modèle 3d aux pas de 5, 10, 15 et 30 jours (Annexe 2.42).

Effet Trafic/Saison **Modèle 3d : Elément = Logarithme_Distance + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic Véhicules Légers (VL) + Saison**

Le modèle retenu explique significativement 88 à 90% des variations des éléments Na et Cl (*** p<0,001). De même, 36 à 48% des variations du Ti dans les dépôts sont expliqués significativement par le modèle. En revanche, le modèle explique significativement (* p<0,05) 13 à 20% des variations des éléments traceurs Al et Fe. Malgré les perturbations induites par la surdéposition de Si, le modèle retenu explique significativement (*** p<0,001) 23 à 28% des variations de l'élément dans le dépôt. La variable explicative **Distance à l'axe de circulation A43** n'a cependant pas d'effet significatif sur les variations des éléments.

On remarque également de fortes variations de significativité de la variable **Saison** selon l'élément considéré. La variable a un effet positif très hautement significatif sur les éléments Na et Cl et négatif (très hautement significatif) sur Si et Ti dans le dépôt, et ce, quel que soit le pas de temps retenu. L'effet **Saison** est significatif à hautement significatif (négatif) sur les variations de Al et Fe, 2 éléments traceurs des émissions véhiculaires dans les dépôts.

Concernant les variables explicatives **Trafic**, la variable **Trafic Poids Lourds** a un effet positif hautement à très hautement significatif sur les variations de Ti et Fe, au pas de 5 jours. L'effet de la variable **Trafic Poids Lourds** sur les variations de Al demeure non significatif et ce quel que soit le pas de temps retenu.

La variable **Trafic Véhicules Légers** n'a globalement aucun effet significatif sur les variations des éléments Al, et Fe dans le dépôt foliaire. L'effet significatif de la variable **Trafic Véhicules Légers** sur les variations du Ti est négatif et correspond à une covariation de sens opposée des données étudiées (artefact).

Pour les éléments Na et Cl traceurs des activités hivernales de salage, 88 à 90% des variations sont expliquées significativement (*** p<0,001). On enregistre un effet positif très hautement significatif de la variable **Saison** de prélèvement pour les 2 éléments. On observe une absence d'effet significatif des variables **Trafic Poids Lourds** / **Trafic Véhicules Légers** sur les variations de ces éléments au sein du dépôt foliaire aux différents pas de temps testés.

Sont présentées dans la Figure 2.60 les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe au cours des campagnes 2004 et 2005 en fonction de la distance à l'axe de la chaussée de l'autoroute A43.

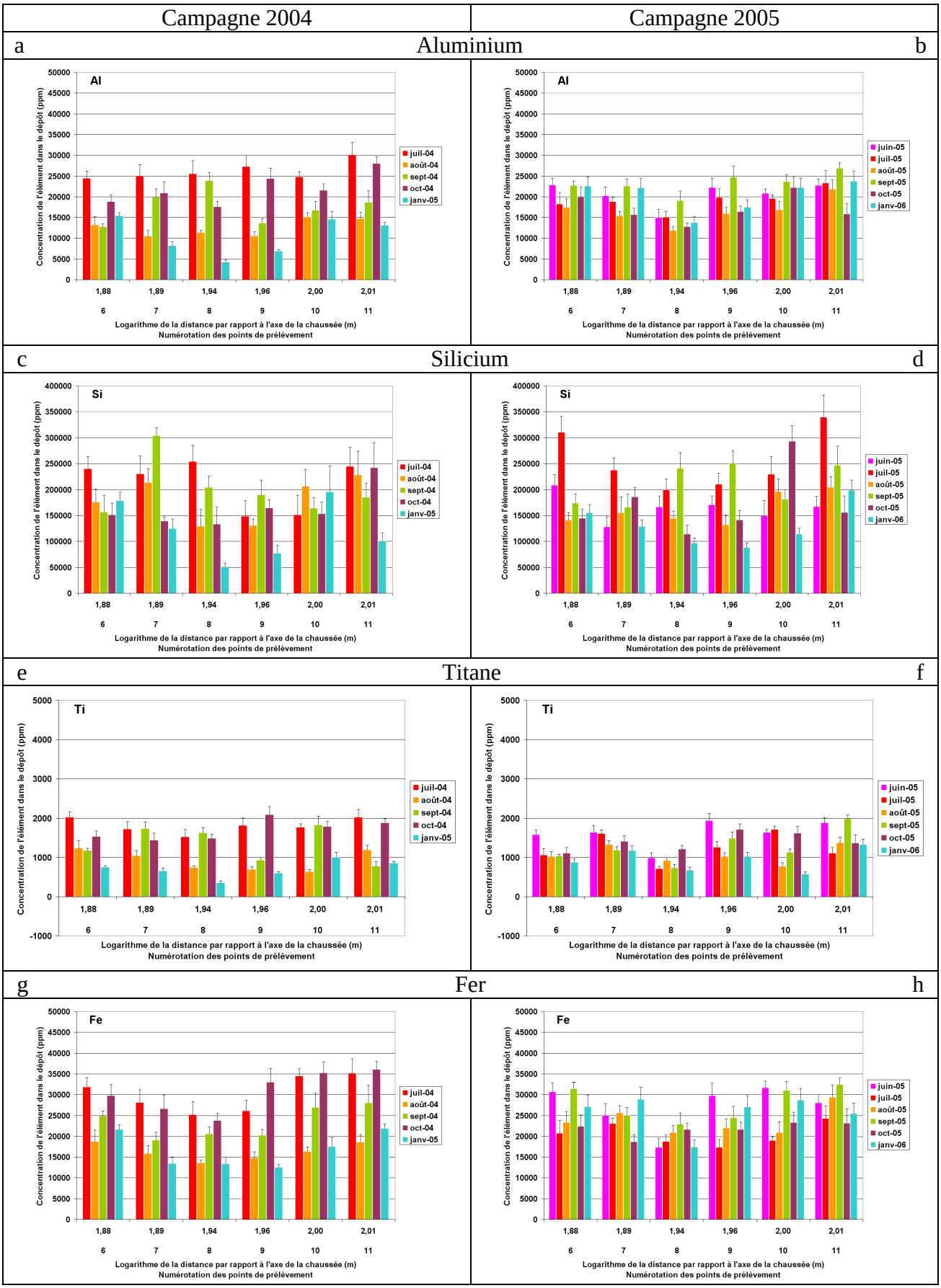


Figure 2.60 : Variations mensuelles de Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005), Ti (e, 2004 ; f, 2005) et Fe (g, 2004 ; h, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

2.10.3.6.3 La Partie Haute

2.10.3.6.3.1 Les variations estivales des éléments déposés

2.10.3.6.3.1.1 Le bilan des variations estivales

La composition chimique moyenne estivale du dépôt foliaire du site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Haute) (campagnes 2004 et 2005) est présentée dans le Tableau 2.58.

Eléments	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Moyenne estivale 2004	**4180**	**25790**	**109810**	**7670**	**1780**	**18270**
Ecart types 2004	2120	9480	42880	4140	810	10310
Moyenne estivale 2005	**2510**	**15130**	**82320**	**4640**	**1030**	**10500**
Ecart types 2005	2310	12510	58630	4460	960	9860
Variation 2004/2005	**-40**	**-41**	**-25**	**-39**	**-42**	**-43**

Tableau 2.58 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute

L'élément dominant du dépôt est Si, avec une moyenne estivale supérieure à 80 000 ppm, et une différence de -25% entre 2004 et 2005. Les autres éléments dominants du dépôt sont Al et Fe. Les éléments Mg, K et Ti retenus dans l'analyse du dépôt foliaire sont présents à des concentrations beaucoup plus faibles et parfois proches du seuil de détection de l'EDS lors des analyses. Les éléments Al, Fe, Ti émis par les véhicules en circulation et traceurs de la pollution d'origine véhiculaire varient d'environ -40% entre 2004 et 2005.

L'analyse des variations mensuelles (Tableau 2.59) a été réalisée selon le **Modèle 1a**.

Effet Mois
Modèle 1a : Elément/Masse = Année + Mois + Année*Mois

Elément	Modèle		Année		Mois		Année*Mois	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,66	***	2,17	ns	12,73	***	11,10	***
Al	0,65	***	0,37	ns	11,45	***	12,54	***
Si	0,32	*	0,65	ns	4,67	**	0,90	ns
K	0,66	***	9,09	**	9,24	***	15,00	***
Ti	0,47	***	4,75	*	7,41	***	2,75	(*)
Fe	0,63	***	2,31	ns	6,46	***	16,75	***

Tableau 2.59 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute

Les éléments Al, Si, Ti et Fe des dépôts varient significativement entre les mois de prélèvements. 47 à 66% des variations de Al, Si, Ti et Fe sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le Modèle 1a. La variable **Année de prélèvements** n'a pas d'effet significatif (effet négatif de **Année** 2005 par rapport à 2004) sur les variations des éléments Al, Si et Fe (significatif pour Ti) dans les dépôts foliaires. La variable **Mois** de prélèvement a un effet hautement à très hautement significatif sur les éléments. On détermine un effet très hautement significatif de l'interaction **Année*Mois** sur Al et Fe (non significatif pour Si et Ti).

2.10.3.6.3.1.2 L'analyse des corrélations

Le Tableau 2.60 présente l'analyse des corrélations de Pearson entre 6 éléments majeurs des dépôts pour les campagnes 2004 et 2005. Les corrélations entre les éléments Al, Ti,

et Fe sont significatives au seuil de 0,001 (exception du Ti/Fe ; Campagne 2004 ; significatives au seuil de 0,01). Les variations des concentrations d'Al, Ti et Fe dans les dépôts sont toujours fortement corrélées positivement.

Le tableau met en évidence, dans la Partie Haute du transect, les fortes interactions entre Si et les autres éléments du dépôt, à la différence des Parties Basse et Moyenne du site.

		2004							2005						
Saint-Michel-de-Maurienne		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
	Mg	1						Mg	1					
	Al	0,90 ***	1					Al	0,96 ***	1				
	Si	0,86 ***	0,85 ***	1				Si	0,32 ns	0,46 **	1			
	K	0,91 ***	0,90 ***	0,87 ***	1			K	0,93 ***	0,98 ***	0,48 **	1		
	Ti	0,87 ***	0,81 ***	0,83 ***	0,94 ***	1		Ti	0,88 ***	0,92 ***	0,43 *	0,94 ***	1	
	Fe	0,61 **	0,73 ***	0,76 ***	0,65 ***	0,53 **	1	Fe	0,76 ***	0,87 ***	0,73 ***	0,91 ***	0,87 ***	1

Tableau 2.60 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments dans les dépôts ; Site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

2.10.3.6.3.1.3 L'analyse de l'effet trafic

L'étude de la composition chimique moyenne estivale du dépôt particulaire foliaire du site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Haute) (Tableau 2.58) des deux campagnes (2004 et 2005) montre les variations entre les deux années pour les éléments Al, Si, et Fe (-40%).

Le traitement des données a été effectué selon le Modèle 3c. Le modèle tient compte de l'influence de la RN6 située en surplomb du site de Saint-Julien-Montdenis (Annexe 2.43).

Effet Trafic
Modèle 3c : Elément = Logarithme_Distance + Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic_Véhicules Légers (VL)

Au cours de la période estivale, 49 à 54% des variations de Al et de Fe sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle. 39 à 48% des variations de Ti dans les dépôts sont expliquées significativement (*** p<0,001). Dans la Partie Haute du site de Saint-Julien-Montdenis, le modèle explique significativement (** p<0,01 à *** p<0,001) 36 à 46% des variations de Si au cours des campagnes 2004 et 2005.

De même, on constate pour ces 4 éléments un effet négatif hautement à très hautement significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée (RN6)** (échelle logarithmique).

La variable climatique **Pluviométrie P_SMM** a un effet négatif non significatif sur les concentrations de AL, Si, Ti et Fe pour les pas de temps de 5 à 15 jours puis significatif à hautement significatif au pas de temps de 30 jours. Sur ces mêmes pas de temps, la variable **Humidité Relative** a un effet positif non significatif sur les variations des éléments dans les dépôts foliaires pour tous les pas de temps.

Les variables **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** en circulation sur la RN6 ont un effet positif sur les variations des éléments Al, Ti et Fe dans les dépôts. La variable **Trafic Poids Lourds RN6** a un effet significatif à très hautement significatif aux pas de 10 à 30 jours sur les éléments Al, Ti et Fe dans les dépôts (non significatif à 5 jours sauf pour Ti). La variable **Trafic Véhicules Légers** ne présente pas d'effet significatif sur les variations des éléments pour les pas de temps inférieurs à 15 jours (sauf Al à 10 jours) et un effet hautement à très hautement significatif sur Al, Ti et Fe à 15 et 30 jours.

2.10.3.6.3.2 Les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt

2.10.3.6.3.2.1 Le bilan des variations saisonnières

Dans le Tableau 2.61 sont présentées les variations saisonnières de la composition chimique moyenne du dépôt particulaire foliaire du site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Haute) au cours des campagnes estivales et hivernales (2004 et 2005 confondues).

Elément	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Na	Cl
Moyenne estivale	**3280**	**20050**	**95000**	**6040**	**1380**	**14090**	**1460**	**230**
Ecart types	2360	12340	53300	4540	960	10710	1140	370
Moyenne hivernale	**2220**	**16310**	**124620**	**4460**	**850**	**15350**	**41420**	**50100**
Ecart types	850	6200	63330	2280	400	8080	28600	38800
Variation été/hivers	**-32**	**-19**	**+31**	**-26**	**-38**	**+9**	**+2740**	**+21959**

Tableau 2.61 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute

On constate que les éléments dans le dépôt ne présentent pas de variations homogènes entre les périodes estivale et hivernale. Ainsi, les plus fortes variations concernent Na et Cl avec des augmentations moyennes de 2700% pour Na et de 22000% pour Cl (Figure 2.61).

a **b**

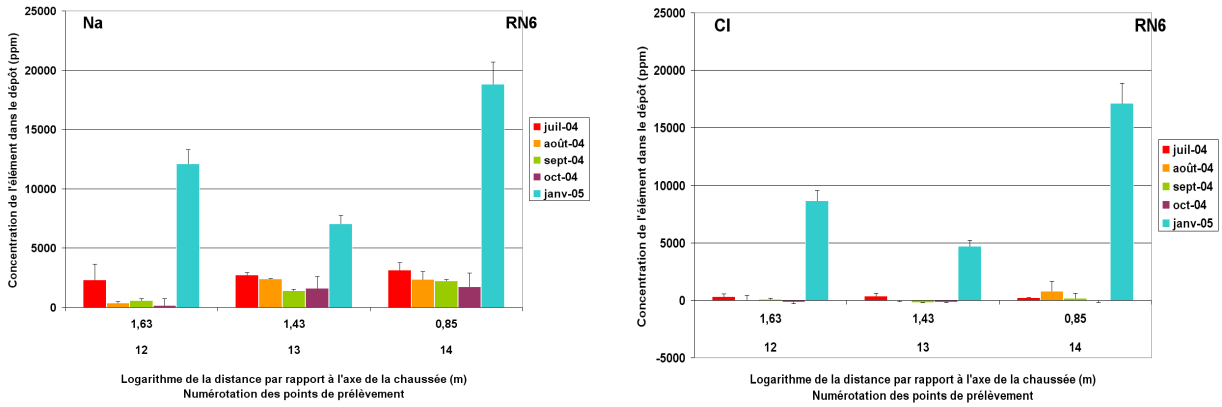


Figure 2.61 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle 1ogarithmique) en 2004.

Par comparaison aux éléments Na et Cl, traceurs des activités hivernales, les éléments Al, Si, et Fe généralement dominants dans le dépôt, varient peu. On constate une baisse de 19% pour Al et de 38% pour Ti. En revanche, l'augmentation de 9% de Fe peut être liée à une corrosion accrue en période hivernale. On notera également une augmentation moyenne de 31% de l'abondance de Si dans le dépôt particulaire foliaire.

Les variations saisonnières (Tableau 2.62) des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire ont été étudiées selon le Modèle 1d afin de déterminer leur significativité.

Effet Saison **Modèle 1d : Elément/Masse = Année + Saison + Année*Saison**

Selon le Modèle 1d, les éléments traceurs des activités hivernales, Na et Cl, varient significativement entre les saisons de prélèvements (*** $p<0,001$). A l'exception des éléments Na et Cl (91/92%), 14 à 30% des variations de Al, Si, Ti et Fe sont expliquées significativement (* $p<0,05$) par le modèle. On note un effet négatif hautement à très hautement significatif de la

variable **Année de prélèvement** sur les variations de Na et Cl dans les dépôts (effet négatif de **Année** 2005 par rapport à 2004) et un effet significatif à hautement significatif sur les autres éléments à l'exception de Si et Ti. L'effet **Saison** de prélèvement est positif et très hautement significatif sur les éléments traceurs des activités de viabilité hivernale, Na et Cl. L'effet **Saison** est négatif et hautement à très hautement significatif pour les autres éléments (exception de Mg et Fe). A l'exception de Si et Ti, l'effet de l'interaction **Année*Saison** est hautement à très hautement significatif sur les éléments étudiés dans les dépôts.

Elément	Modèle		Année		Saison		Année*Saison	
	R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	0,14	*	4,50	*	1,65	ns	8,00	**
Al	0,25	***	10,23	**	7,30	**	11,18	**
Si	0,20	**	0,14	ns	15,53	***	0,02	ns
K	0,30	***	4,89	*	12,78	***	13,79	***
Ti	0,27	***	0,20	ns	20,87	***	2,22	ns
Fe	0,16	*	5,25	*	3,73	(*)	7,91	**
Na	0,91	***	8,90	**	626,31	***	10,20	**
Cl	0,92	***	21,03	***	648,17	***	21,47	***

Tableau 2.62 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute

2.10.3.6.3.2.2 L'analyse de l'effet Trafic/Saison

Le tableau 2.70 analyse les variations saisonnières des éléments constitutifs du dépôt particulaire foliaire selon le Modèle 3d (Annexe 2.44).

Effet Trafic/Saison
Modèle 3d : Elément = Logarithme_Distance + Trafic_Poids Lourds (PL) + Trafic Véhicules Légers (VL) + Saison

Le modèle explique significativement (*** p<0,001) 39 et 47% des variations des 3 éléments traceurs de l'influence véhiculaire pour les pas de temps de 5 à 15 jours. On note de fortes variations de significativité de la variable **Saison** de prélèvement selon le pas de temps retenu et l'élément considéré. Ainsi, pour l'élément Al, on constate un effet négatif significatif à très hautement significatif de la variable **Saison** selon le pas de temps retenu (5 à 15 jours). La variable **Saison** explique significativement les variations de Ti dans le dépôt aux pas de 10 et 15 jours et très significativement les variations de Fe.

De même, on constate pour ces 3 éléments un effet négatif hautement à très hautement significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée (RN6)** (échelle logarithmique).

Les variables **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** ont un effet positif hautement à très hautement significatif sur les variations de Al et Ti à tous les pas de temps. Concernant les variations de Fe dans le dépôt, l'effet de la variable **Trafic Poids Lourds** est positif et significatif aux pas de temps de 10 et 15 jours. En revanche, l'effet de la variable **Trafic Véhicules Légers** est positif et très hautement significatif pour tous les pas de temps.

Pour les éléments traceurs des activités hivernales de salage, 62/66% des variations des élément traceurs Na et Cl sont expliquées significativement (*** p<0,001) par le modèle. On enregistre un effet positif très hautement significatif de la variable **Saison** de prélèvement. En revanche, on n'observe pas d'effet significatif des variables explicatives **Distance à l'axe de la chaussée (RN6)** (échelle logarithme), **Trafic Poids Lourds** et **Trafic Véhicules Légers** sur les variations de ces 2 éléments au sein du dépôt particulaires foliaire à tous les pas de temps testés.

Sont présentées dans la Figure 2.62 les variations des éléments Al, Si, Ti et Fe au cours des campagnes 2004 et 2005 en fonction de la distance à l'axe de la chaussée de l'autoroute A43.

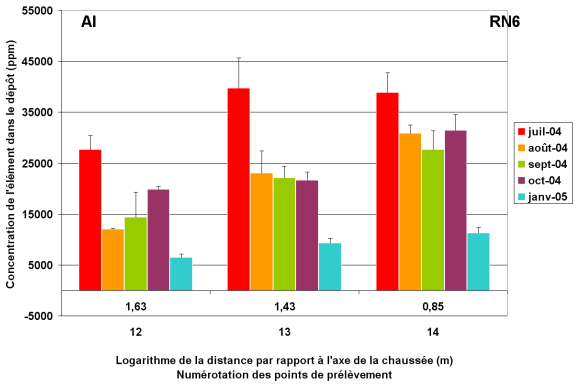
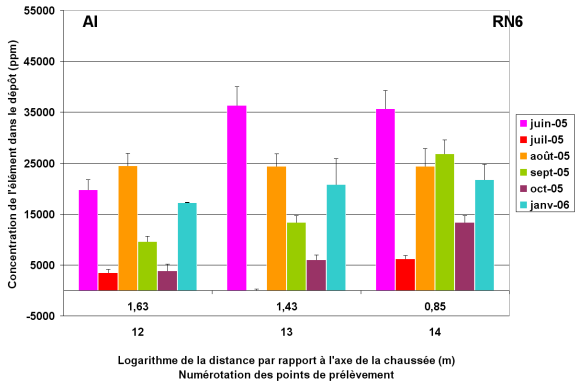
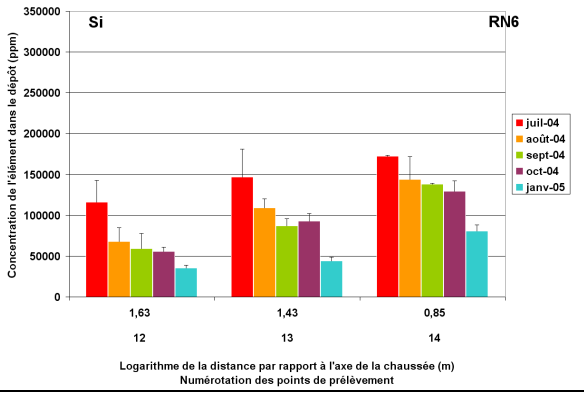
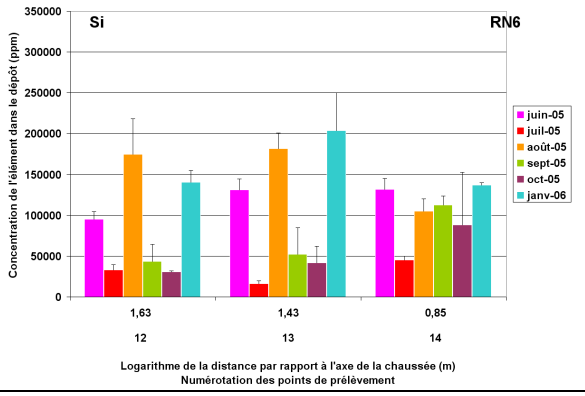
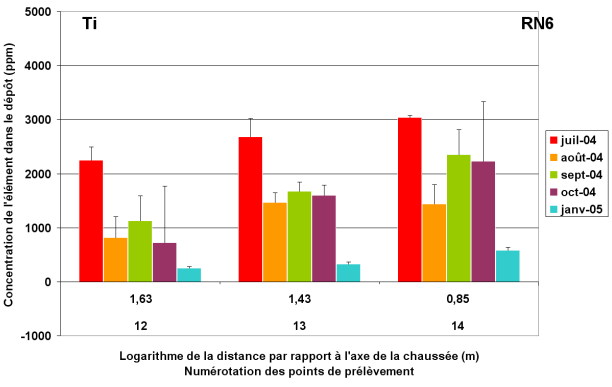
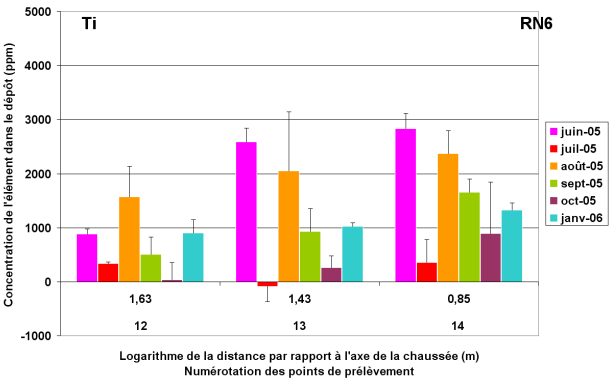
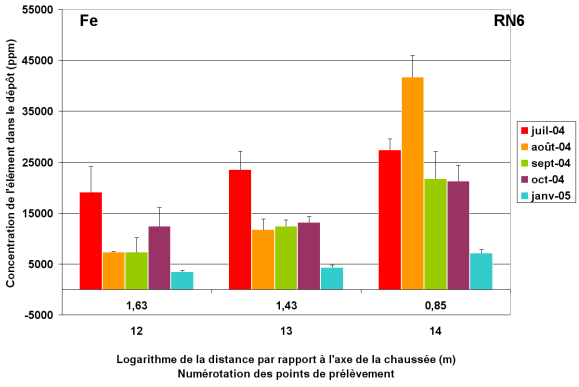
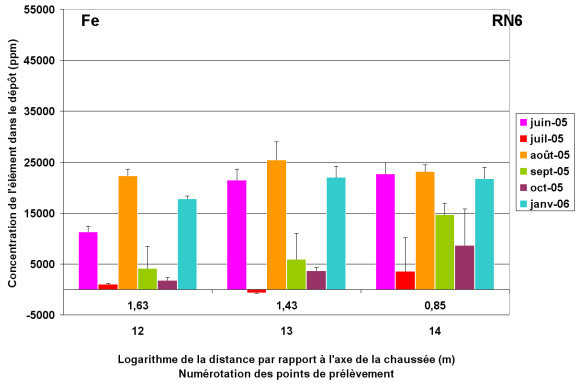
Campagne 2004	Campagne 2005
a — Aluminium	b
	
c — Silicium	d
	
e — Titane	f
	
g — Fer	h
	

Figure 2.62 : Variations mensuelles de Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005), Ti (e, 2004 ; f, 2005) et Fe (g, 2004 ; h, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

2.10.4 L'analyse de la distance d'impact des axes routiers et autoroutiers

L'évolution spatiale et temporelle des éléments Al, Si, Ti et Fe dans les dépôts foliaires a pu être suivie pour 4 des 6 sites étudiés : Saint-Pierre-de-Belleville, Sainte-Marie-de-Cuines, Les_Etalons et La_Chapelle. Concernant le site de Saint-Julien-Montdenis, avec trois sources d'émissions particulaires (A43, RN6, Usine Invensil) et plusieurs schémas de circulation, la situation très complexe n'a pas permis d'établir une relation linéaire simple entre la distance à la chaussée et les concentrations des éléments Al, Si, Ti et Fe dans les dépôts.

Les particules diffusent depuis la source d'émission jusqu'aux différents sites de prélèvement selon un gradient. Nous avons considéré comme Concentrations de fond (Cb = Background Concentration) les valeurs mesurées dans les dépôts particulaires foliaires du site de Référence. Aussi, nous avons posé pour hypothèse qu'il y avait une diminution exponentielle de la **Concentration des éléments avec la Distance à la chaussée,** permettant ainsi d'évaluer la distance d'influence des axes RN6 et A43. S'appuyant sur le modèle logarithmique développé par Pleijel : Eq (1) (Pleijel et al., 2004) pour les NO_x, nous avons pu déterminer graphiquement l'émission potentielle de particules induite par les émissions véhiculaires et la resuspension.

$$\text{Eq (1)} : C_x = C_b + C_0 - k\log(x)$$

Où : C_x est la Concentration de l'élément à la distance x de l'axe de la chaussée,
C_b est la Concentration de fond du site de Référence,
C_0 est la Concentration de l'élément au niveau de l'axe de la chaussée (distance x = 0), correspondant à la contribution brute de la voie de circulation,
$C_0 = C_e$ (Emissions véhiculaires) + C_r (Resuspension liée au déplacement du véhicule)
k est une constante.

2.10.4.1 Le site de Saint-Pierre-de-Belleville

Sur l'Aire de Repos de Saint-Pierre-de-Belleville, nous avons déterminé, au cours de la campagne 2004 que la forte distance d'influence de l'axe A43 était au mois de Juillet comprise entre 500 et 1300 m. Pour les mois d'Août, Septembre et Janvier 2004, la distance d'impact de la pollution particulaire d'origine autoroutière est inférieure à 200 m (à l'exception de Al).

		2004				2005				
		juillet	août	Septembre	Janvier	Juin	juillet	août	Septembre	Janvier
Al	**C_0**	**41847**	**54376**	**50029**	**63772**	**38260**	**20154**	**31422**	**89263**	**61894**
	Dist	621	1035	5176	157	179	86	104	268	180
Si	**C_0**	**165383**	**191749**	**96229**	**21964**	**126208**	**48646**	**95501**	**188177**	**179124**
	Dist	1285	134	121	26	159	95	101	428	197
Ti	**C_0**	**5892,4**	**2623,9**	**2045,3**	**1269,2**	**1952,2**	**997,18**	**2136,8**	**4849**	**4025,5**
	Dist	499	117	105	36	135	88	161	258	173
Fe	**C_0**	**40129**	**34076**	**20969**	**3626,9**	**26843**	**9442**	**19004**	**47029**	**40543**
	Dist	710	121	134	29	185	97	83	260	192

Tableau 2.63 : Distance évaluée du bruit de fond par rapport aux voies de circulation : Site de Saint-Pierre-de-Belleville (Co en ppm ; Dist en m)

En 2005, en raison de la fermeture temporelle du tunnel routier du Fréjus, on a constaté une baisse du trafic autoroutier sur l'axe A43. Aussi, la distance d'impact a été réduite, ne dépassant pas les 200 m par rapport à l'axe de circulation. En Juillet 2005, période de fermeture du tunnel du Fréjus, la distance d'impact de l'Autoroute A43 ne dépassait pas 100 m. Suite à la réouverture au trafic du tunnel, la montée en charge de l'axe autoroutier a conduit à une

augmentation de la distance d'impact. En septembre 2005, la distance pouvait dépasser les 400 m dans le cas du Silicium.

En période hivernale, la distance d'impact de l'Autoroute A43 au niveau de l'Aire de Repos de Saint-Pierre-de-Belleville est inférieure à 200 m.

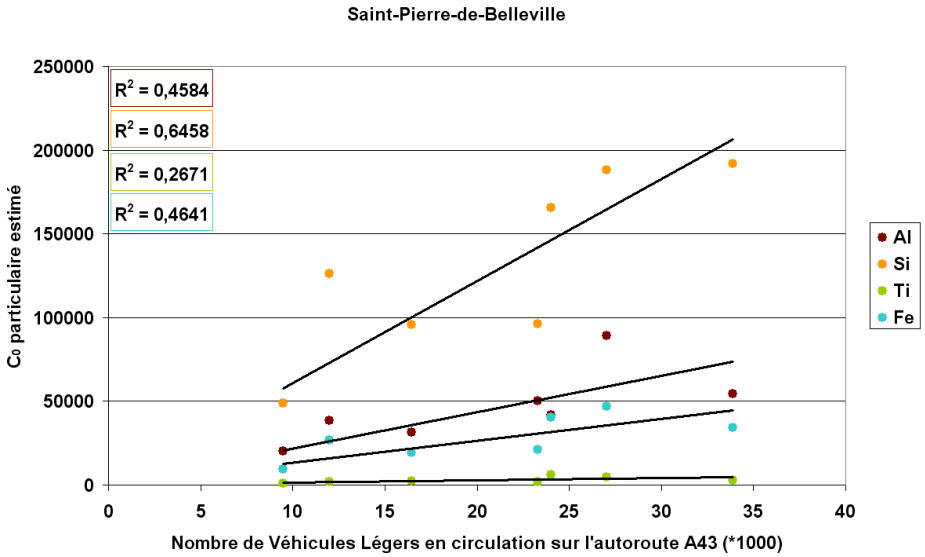


Figure 2.63 : Relation entre le trafic autoroutier (Trafic Véhicules Légers) et la concentration estimée au point 0 des éléments Al, Si, Ti et Fe (C_0) : Site de Saint-Pierre-de-Belleville

La relation entre l'accroissement des concentrations des éléments Al, Si, Ti et Fe dans les dépôts estimées à la distance x=0 et les comptages du trafic autoroutier exprimés en nombre de Véhicules Légers sont présentées sur la Figure 2.63. Confirmant le traitement statistiques, une relation linéaire a été déterminée entre les valeurs de C_0 et le trafic Véhicules Légers démontrant l'impact de ce dernier sur les dépôts particulaires foliaires du site de Saint-Pierre-de-Belleville.

2.10.4.2 Le site de Sainte-Marie-de-Cuines

Au cours de la saison estivale 2004, sur l'Aire de Repos de Sainte-Marie-de-Cuines, nous avons déterminé que la distance d'influence de l'axe A43 était comprise entre 60 m et 128 m. En 2005, malgré une baisse des concentrations des éléments Al, Si, Ti et Fe dans les dépôts foliaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines, les distances de dispersion établie sont légèrement plus importantes mais ne dépassent généralement pas les 500 m par rapport à l'axe de circulation.

		2004				2005				
		juillet	août	Septembre	Janvier	Juin	juillet	août	Septembre	Janvier
Al	**C_0**	**90124**	**128292**	**101407**	nd	**67945**	**21803**	**36694**	**56039**	**91078**
	Dist	76	76	128	nd	192	268	146	132	178
Si	**C_0**	**221761**	**302342**	**341450**	nd	**201517**	**44656**	**88879**	**135579**	**174908**
	Dist	80	83	97	nd	173	427	138	144	703
Ti	**C_0**	**5865,2**	**6505,2**	**10530**	nd	**5967,6**	**3237,6**	**1792,8**	**2021,5**	**4950,8**
	Dist	70	78	74	nd	198	134	323	176	146
Fe	**C_0**	**67436**	**92008**	**110850**	nd	**47510**	**11282**	**22176**	**17916**	**77458**
	Dist	61	63	74	nd	195	361	124	337	126

Tableau 2.64 : Distance évaluée du bruit de fond par rapport aux voies de circulation : Site de Sainte-Marie-de-Cuines (Co en ppm ; Dist en m)

Au cours de la période hivernale 2004, la distance d'impact de l'Autoroute A43 au niveau de l'Aire de Repos n'a pu être déterminée. En 2005, la distance d'impact était comprise entre 126 et 703 m selon l'élément pris en considération.

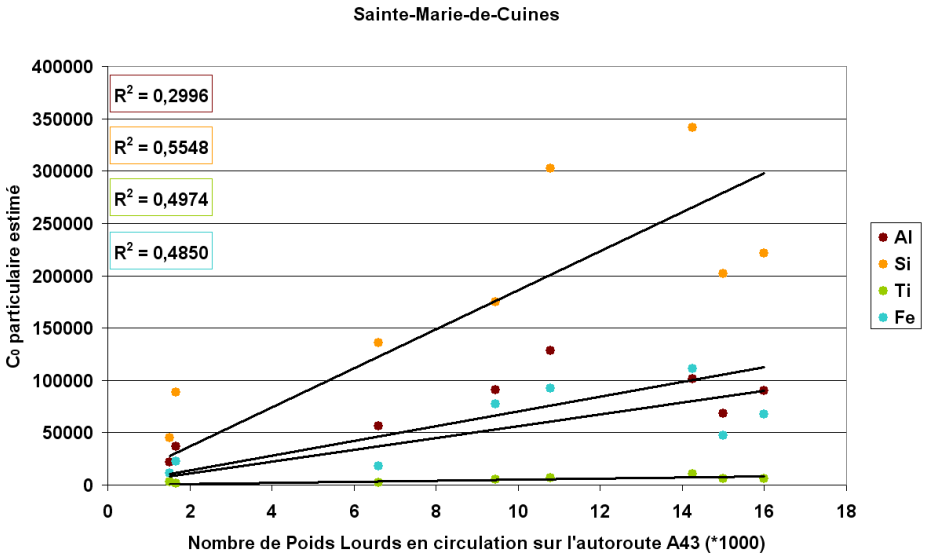


Figure 2.64 : Relation entre le trafic autoroutier (Trafic Véhicules Légers) et la concentration estimée au point 0 des éléments Al, Si, Ti et Fe (C_0) : Site de Sainte-Marie-de-Cuines

La relation entre l'accroissement des concentrations des éléments Al, Si, Ti et Fe dans les dépôts estimées à la distance x=0 et les comptages du trafic autoroutier exprimés en nombre de Poids Lourds sont présentées sur la Figure 2.64. Confirmant le traitement statistiques, une relation linéaire a été déterminée entre les valeurs de C_0 et le trafic Poids Lourds démontrant l'impact de ce dernier sur les dépôts particulaires foliaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines.

2.10.4.3 Le site Lieu dit Les_Etalons

Sur le site Les_Etalons, nous avons déterminé que la distance d'influence de l'axe A43 ne dépassait pas les 200 m. Comme précédemment observé sur le site de Saint-Pierre-de-Belleville, la plus forte distance d'influence de l'axe A43 (tout éléments confondus) est constatée au mois de Juillet avec des valeurs comprise entre 100 et 200 m ; aux mois d'Août et de Septembre, la distance d'impact était inférieure à 50 m.

		2004			
		juillet	août	Septembre	Janvier
Al	**C_0**	**60408**	**130020**	**130130**	**19407**
	Dist	198	48	46	48
Si	**C_0**	**203870**	**327110**	**321710**	**61316**
	Dist	132	49	47	47
Ti	**C_0**	**5660**	**6662**	**10207**	**500**
	Dist	103	50	45	21
Fe	**C_0**	**46175**	**87193**	**97477**	**11050**
	Dist	107	43	42	38

Tableau 2.65 : Détermination de la distance évaluée du bruit de fond par rapport aux voies de circulation : Site Lieu dit Les_Etalons (Co en ppm ; Dist en m)

En période hivernale, la distance d'impact de l'Autoroute A43 déterminée était comprise entre 20 et 50 m selon l'élément pris en considération.

2.10.4.4 Le site de La_Chapelle

Comme nous avons pu le constaté précédemment lors de l'étude des variations de la composition chimique élémentaire des dépôts du site de La_Chapelle, la déposition de la pollution particulaire sur les aiguilles a été influencée par la circulation des trains sur l'axe Lyon-Turin, conduisant à une resuspension des particules et à l'émission de particules riches en Fer liées à l'abrasion des rails. Ainsi, sur le site de La_Chapelle, nous n'avons pris en considération uniquement les points du transect situés entre la Route Nationale 6 et la voie ferrée avant de ne pas prendre en compte les effets de resuspension induits par le passage des trains sur l'axe Lyon-Turin. Nous avons ainsi pu déterminer que la distance d'influence de la RN6 étaient dans l'ensemble inférieure à 150 m. En Octobre 2004, la distance d'impact de la RN6 dépassait les 250 m pour les éléments Al et Fe.

		2004				
		juillet	août	Septembre	Octobre	Janvier
Al	**C_0**	**38117**	**27384**	**27033**	**19279**	**37623**
	Dist	80	147	96	256	139
Si	**C_0**	**118155**	**99389**	**71641**	**100286**	**181550**
	Dist	74	112	135	71	79
Ti	**C_0**	**2830,2**	**2418,6**	**668,57**	**721,28**	**3824**
	Dist	73	91	654	57	62
Fe	**C_0**	**25102**	**35733**	**14759**	**16521**	**47973**
	Dist	70	60	156	373	85

Tableau 2.66 : Distance évaluée du bruit de fond par rapport aux voies de circulation : Site de La_Chapelle (Co en ppm ; Dist en m)

En période hivernale, la distance d'impact de la Route Nationale 6 déterminée était comprise entre 60 et 140 m selon l'élément pris en considération.

Partie 4 : Discussion / Conclusion

Les particules fines (PM2.5) et moyennes (PM10) associées au trafic routier sont habituellement classées en fonction de leur origine, combustion d'une part et resuspension d'autre part (particules de combustion, d'usure de matériaux, telluriques) (Wahlin et al., 2006). Elles peuvent être collectées pour analyse sur des filtres ou par les surfaces foliaires. L'utilisation des végétaux comme collecteurs de particules a déjà fait l'objet de plusieurs articles, soit pour analyser des éléments traces soit pour caractériser l'impact du trafic routier à proximité d'une voie de circulation en milieu urbain ou en milieu plus ouvert (Flanagan et al., 1980; McCartney and Aylor, 1987; Dolske, 1988; Shaw et al., 1994; Shaw, 1994; Trimbacher and Weiss, 1999; Alonso et al., 2005). Les résineux à aiguilles persistantes ont été utilisés sur d'autres sites (Trimbacher, 1999; Urbat et al., 2004). Ainsi, les arbres en ville auraient un rôle purificateur de l'air en adsorbant les particules. Les mousses ont été également utilisées car résistantes à la sécheresse (Urbat et al., 2004; Zechmeister et al., 2006; Zechmeister, 2006).

2.11 L'utilisation des végétaux collecteurs de particules

Notre travail a montré que plusieurs espèces de gymnospermes pouvaient être utilisées seules ou en parallèle pour analyser les dépôts avec une faible variabilité de la capacité de rétention : à surface égale, les masses retenues sur les aiguilles sont sensiblement identiques, sans variation significative de la composition chimique élémentaire du dépôt. Ces données ont pu être vérifiées sur plusieurs arbres de 3 espèces, sur plusieurs sites, avec des expositions différentes. Or la relative abondance des pins en vallée de montagne et la facilité de prélèvement, sur toute l'année, d'aiguilles à durée de vie pluriannuelle sont des facteurs à prendre en considération pour les futures développements dans cette direction (Trimbacher and Weiss, 1999; Urbat et al., 2004; Lehndorff et al., 2006).

Cette utilisation des propriétés d'adsorption des cuticules peut donc constituer une alternative aux systèmes d'impaction beaucoup plus lourds pour caractériser les dépôts de particules sur un site donné.

2.12 La diffusion latérale des particules liées au trafic

Les particules mesurées correspondent à des PM2.5 et des PM10 essentiellement. Ces particules font actuellement l'objet de recherches en milieu hospitalier car on craint pour les générations à venir des problèmes respiratoires. On perçoit que certaines populations selon la direction du vent, la présence de pluie (ou l'absence) sont plus exposées à ces particules dont on connaît pas encore tous les effets (Janssen et al., 2001). Par ailleurs, si les conséquences d'émission intenses et localisée au niveau des écosystèmes sont connues (cimenteries etc.) (Abdullah and Iqbal, 1991; Bacic et al., 1999), les effets d'émissions faibles mais chroniques restent mal connus. Dans la littérature, les distances de diffusion sont variables (Hochadel et al., 2006) et les distances d'analyses s'arrêtent le plus souvent à moins de 100 m de l'axe routier alors que certaines particules peuvent circuler très loin (cas des microbilles volcaniques).

La faible densité des particules leur permet de se sédimenter sur de longues distances dans un système plat et sans obstacles. Même si les processus de sédimentation obéissent à des lois physiques complexes qui dépassent le cadre de cette étude, certains paramètres intervenant dans ces processus ont été pris en compte et ont eu des effets statistiquement vérifiés (Précipitation, Humidité Relative de l'air, Saison de prélèvement). Nos données ont été traitées en posant pour hypothèse que les plus grosses particules sédimentent très vite et que le transport à distance concerne essentiellement les particules les plus fines (PM2.5 et PM10) et va de ce fait obéir à des principes de diffusion similaires aux gaz. Aussi, nous avons appliqué au transport

latéral des particules les mêmes traitements que pour les gaz émis par le trafic en s'appuyant sur le modèle logarithmique de décroissance utilisé par Pleijel pour les oxydes d'azote. Les dépôts diminuent linéairement avec le logarithme de la distance. En appliquant ce modèle « gaz » aux particules, nous avons estimé des distances moyennes de parcours de l'ordre de 100 à 250 m par rapport à l'axe de la chaussée. Cependant les distances et les valeurs d'émission à la source calculées sont variables selon les sites, les éléments et les mois de prélèvement. On peut remarquer que la pente de la droite de régression est constante. C'est la valeur de Co d'émission des particules qui varie. Aussi, la distance nécessaire à l'obtention du bruit de fond Cb (déterminé sur le site de Référence) varie en fonction de l'émission à l'axe de la chaussée. Cette variabilité peut aussi être liée d'une part à la configuration des transects (parties en creux) et d'autre part au schéma de circulation des zones analysées. Ainsi, le modèle simple de diffusion supposant un trajet rectiligne des particules par rapport à l'axe de circulation peut être perturbé et ne s'applique donc pas toujours correctement sur les transects correspondant aux aires de repos. Sur ces aires de repos, les véhicules empruntant les accès correspondant aux zones de parking sont peu émetteurs car en phase de ralentissement (circulation à faible vitesse). A l'opposé, les véhicules qui redémarrent et entrent en phase d'accélération participent activement aux émissions/resuspension des particules (augmentation de l'effet de souffle avec la vitesse), parallèlement aux émissions particulaire de l'axe autoroutier (Cas de Saint-Pierre-de-Belleville). Des transects en zone plane, sans obstacles ni source secondaire d'émission ont été envisagés en basse et moyenne-Maurienne, notamment sur la zone d'Aiton mais, n'ayant pu obtenir l'accord des propriétaires des terrains, aucune étude n'a pu être réalisée.

En tenant compte de ces contraintes, les valeurs de distance d'impact sur les autres sites sont de l'ordre de grandeur des quelques données disponibles dans la littérature (Peters and Eiden, 1992 ; Morawska et al., 1999 ; Urbat et al., 2004 ; Imhof et al., 2005).

2.13 Les particules et les sources d'émission

L'analyse élémentaire des dépôts sur les aiguilles a permis de caractériser l'origine des particules quelle soit routière ou industrielle.

2.13.1 L'origine routière et autoroutière

2.13.1.1 La masse

Nous avons pu constater au cours de ces deux années d'analyse en milieu autoroutier que les variations de masse des dépôts sont majoritairement corrélées au nombre de Poids Lourds empruntant les voies de circulations dans le sens 1 et 2 confondus et qui composent 20 à 40% (en 2004) du trafic de l'autoroute A43 selon le mois considéré. A la circulation des PL sont associés des processus d'émission/déposition et de resuspension/déposition. Le passage des véhicules sur des surfaces telles que la chaussée des axes à forte circulation ou sur des zones de parking est considéré par Jaecker-Voirol et Pelt comme le facteur déterminant de la resuspension des PM10 et de PM2.5 (Jaecker-Voirol and Pelt, 2000) et des processus de formation des dépôts particulaires foliaires. Des travaux ont montré que la quantité de PM10 resuspendues provenant des dépôts de surface des chaussées goudronnées, soit environ 34% des PM10 et de 20% des PM2.5 collectés à Los Angeles (Californie), serait de 3 à 7 fois supérieure à la quantités émise par les échappements (Chow et al., 1995) ; de ce fait les émissions à l'échappement des véhicules en circulation ne seraient responsables que de seulement 5% des PM10 et de 14% des PM2.5.

Par ailleurs, il a été montré en Allemagne que les VL émettent 0.12 g/km de PM10 alors que les PL émettent 2.0 g/km (Israel et al., 1994). Ces données soulignent le rôle du trafic

PL, en accord avec nos résultats, sur l'effet significatif de ces derniers sur la masse des dépôts foliaires des sites autoroutiers et l'importance du phénomène de remise en suspension des particules qui s'ajoutent aux émissions lors des déplacements des véhicules.

Cependant, sur des axes majoritairement fréquentés par les Véhicules Légers tel que la Route Nationale 6, où le trafic VL représente 95% du trafic en 2004, les variations mensuelles de masse sont en relation directe avec le nombre cumulé de Véhicules Légers en circulation (en tant que facteur principal) et non avec le nombre de Poids Lourds.

2.13.1.2 La composition chimique élémentaire

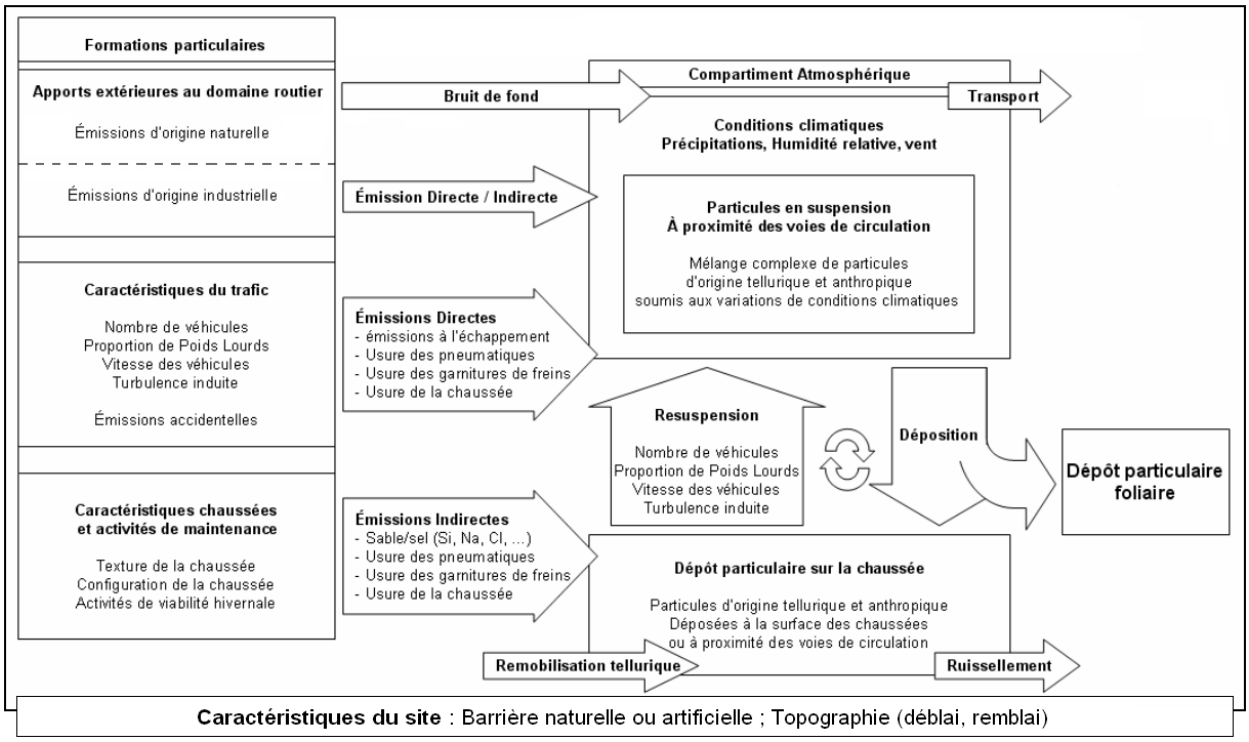
Les résultats obtenus montrent que l'analyse chimique de la composition des dépôts sur *Pinus sylvestris* est une méthode pertinente d'évaluation instantanée et de suivi sur le long terme de l'influence de sources d'émission comme le trafic routier/autoroutier sur les milieux proches. Une approche comparable, reposant sur les propriétés collectrices des cuticules, a été utilisée par différents auteurs ; ainsi, la distribution spatiale des métaux lourds (Pb) et d'autres éléments (Cd, Mo, Fe, S) a été étudiée en Suisse sur les aiguilles d'Epicéa (833 sites et 1637 plants) (Landolt et al., 1989), et dans plusieurs pays (Grande-Bretagne, Italie, Canaries, Inde) (Freer-Smith et al., 1997 ; Alfani et al., 2000 ; Tausz et al., 2005 ; Prajapati et al., 2006).

Le suivi spatiotemporel des variations de la composition chimique élémentaire des dépôts foliaires, a permis d'établir que le nombre de Poids Lourds est le facteur influençant majoritairement les variations des éléments Al, Ti et Fe, retenus en tant que traceurs du trafic routier et/ou autoroutier. Cette approche par microanalyse permet de rechercher simultanément le Fer et plusieurs autres éléments traceurs sur résineux comme sur feuillus en milieu urbain (Tomasevic et al., 2005). En s'appuyant sur les propriétés magnétiques du Fer, d'autres auteurs ont ainsi caractérisé ce traceur de la pollution automobile en milieu urbain et au voisinage des axes de circulation en utilisant aussi les végétaux feuillus et résineux comme collecteurs de particules (Muxworthy et al., 2002 ; Hanesch et al., 2003 ; Lehndorff and Schwark, 2004 ; Urbat et al., 2004 ; Lehndorff et al., 2006 ; Prajapati et al., 2006). D'autres auteurs ont montré que la pollution automobile pouvait aussi être caractérisée par la dimension des particules, avec une importante proportion de particules fines (PM2.5) alors que les particules telluriques sont relativement plus importantes dans la fraction des PM10 (Singh et al., 2002 ; Artinana et al., 2003; Nerriere et al., 2007)

Le trafic influence de manière directe et indirecte les dépôts (Nicholson, 1988 ; Nicholson and Branson, 1990) le contenu particulaire dans le compartiment atmosphérique (schéma adapté des travaux de Gustafsson ; Annexe 2.45). Ainsi, ces particules peuvent avoir pour origine les émissions à l'échappement constituées de particules formées lors des processus de combustion (combustion incomplète, suies) et de particules issues de l'usure des constituants du moteur. Des particules sont également formées par les processus mécaniques d'abrasion au niveau de l'interface pneumatiques/chaussée et par l'usure des freins. Ces particules ont pu aussi être mesurées sur des végétaux (Ward, 1990). L'ensemble de ces particules (voie directe, émissions, abrasions) est entraîné dans le compartiment atmosphérique avant déposition sur la chaussée ou en bordure de route, puis resuspendu par les turbulences induites par l'effet de souffle des véhicules (Sehmel, 1973 ; Karim et al., 1998 ; Moosmüller et al., 1998) et l'effet de compression de la bande de roulement des pneumatiques sur les chaussées (voie indirecte, resuspension) (Nicholson, 1988). Ces deux processus conduisent à lier les variations d'abondance d'éléments ayant une origine tellurique et anthropique aux fluctuations du trafic comme nous avons pu le constater au cours de notre étude.

On conclut donc que l'effet Poids Lourds est prédominant sur l'autoroute A43 en terme d'émission particulaire et, qu'à ces émissions, l'effet de souffle participe majoritairement aux

processus de remobilisation des particules déposées sur la chaussée. La cyclisation des phénomènes de déposition/resuspension conduit à l'agrégation des particules et la formation de dépôts complexes avant déposition sur les organes foliaires.



Ces conclusions sont en accord avec d'autres auteurs (Gramotnev et al., 2004 ; Fruin et al., 2008). On constate également sur le site expérimental de Saint-Michel-de-Maurienne un autre paramètre intervenant sur les processus d'émission/resuspension des particules : l'effet vitesse des véhicules. La vitesse des véhicules en mouvement et leur aérodynamique conditionnent les phénomènes de turbulence et par conséquent les processus de déposition directe des particules sur les surfaces (Sehmel, 1973 ; Nicholson and Branson, 1990 ; Karim et al., 1998 ; Moosmüller et al., 1998). De plus, l'effet de souffle remet en suspension des particules déposées au sol. La décélération des véhicules conduit à une réduction des phénomènes de resuspension et donc de la redéposition des particules sur les organes foliaires, confirmant les résultats que nous obtenons tant du point de vue de la masse des dépôts que de la composition chimique élémentaire de ces derniers (Barrière de Péage de Saint-Miche-de-Maurienne).

2.13.2 Les activités d'entretien des autoroutes

L'analyse multi-sites des éléments Na et Cl permet de caractériser ces deux éléments associés au salage hivernal des chaussées. On trouve dans l'ensemble les mêmes relations distance/concentration que pour les éléments caractéristiques du trafic Poids Lourd, ce qui conforte les résultats précédents. Les particules de chlorure de sodium peuvent donc être transportées à distance, comme cela se produit en bordure maritime avec les embruns (Chabas and Lefèvre, 1999). Au plan écologique on peut imaginer que la végétation environnante devra s'adapter à la présence de chlorure de sodium, qui perturbe la physiologie de la plupart des végétaux glycophytes.

2.13.3 L'origine industrielle

Les résultats obtenus sur le site expérimental d'Epierre montrent un effet de l'usine Thermphos sur les variations de P au sein des dépôts particulaires foliaires.

L'analyse du Phosphore des dépôts particulaires foliaires est une méthode pertinente d'évaluation instantanée ou de suivi sur le long terme de l'impact de l'usine Thermphos d'Epierre. Le suivi spatial de l'accumulation de phosphore sur les surfaces foliaires a permis d'établir :

- que l'usine était une source de pollution phosphorée jusqu'en 2006 avant la mise en place de filtres,
- qu'une diminution nette de P a été observée depuis le bâtiment principal de l'usine jusqu'à 3200 m dans les orientations Sud-Est et Sud-Ouest, pour les mêmes raison que pour la masse du dépôt (effet des vents dominants). Le suivi temporel du Phosphore sur les aiguilles sur deux années (été 2004 et 2005) a démontré l'effet de la baisse de production de l'usine sur l'abondance de l'élément dans les dépôts.
- une absence de relation significative dans la zone Nord-Ouest entre l'abondance en Phosphore dans les dépôts et la production de P_2O_5 de l'usine (contrairement aux zones Sud-Est et Sud-Ouest).

Plusieurs facteurs peuvent être invoqués :

- le rapport production/émission demeure inconnu en raison de l'absence de mesures en continu aux différents points d'émissions, à savoir les émissions directes à la cheminée mais également les émissions diffuses (ouvertures, fenêtres, etc…) ainsi que les émissions accidentelles et/ou occasionnelles (lors de manipulations particulières tels que le déchargement de wagons). Dans ce contexte, le facteur production n'est qu'une estimation grossière des émissions réelles et peut expliquer les variations de significativité des effets de la variable **Production P_2O_5**.
- l'accumulation des éléments dans le dépôt particulaire résulte d'un processus dynamique avec le compartiment atmosphérique. C'est un mélange complexe de particules issues de processus d'émission/déposition directs associés à des processus de resuspension/ déposition à partir des sols et de déposition/lessivage par les phénomènes hydrométéoritiques difficilement quantifiables.
- la zone d'étude située au Nord-Ouest de l'usine Thermphos d'Epierre est susceptible d'être soumise aux émissions phosphorées principalement lors des épisodes de brise nocturnes descendantes (ou brise d'amont) se produisant la nuit en présence d'une humidité atmosphérique plus élevée en général et favorisant la déposition (Chapitre 1).

Cependant, ce site est également complexe dans la mesure où il correspond à un rétrécissement de la vallée avec des conditions de vent et de déplacement des masses d'air très particulières (source Météofrance).

Sur une échelle de temps plus longue, suite à la mise en place de systèmes de filtration des émissions par l'usine Thermphos d'Epierre, l'étude du P dans les dépôts à partir des prélèvements réalisés lors de la campagne de prélèvement de Septembre 2007 a montré une baisse des émissions phosphorées : les teneurs en Phosphore des dépôts ont diminué sur l'ensemble de la zone d'étude entre septembre 2005 et septembre 2007 et jusqu'à -80% pour les points de prélèvement situés dans un rayon de moins de 500 m. Notre approche microanalytique a permis de mesurer les quantités de P dans les dépôts et de montrer que l'usine a fait des efforts de réduction de ces émissions. Les mesures actuelles détectent encore du Phosphore mais on peut penser qu'il s'agit, ici encore de processus de resuspension par le trafic lié aux activités

industrielles d'Epierre et par les vents à partir de sols nus non décontaminés. Une telle approche a été également tentée pour caractériser les métaux lourds dans le Nord de l'Europe (Rautio et al., 1998).

2.14 Les particules et les paramètres climatiques

En milieu extérieur, les variations des paramètres climatiques peuvent avoir des conséquences sur la déposition et sur l'élimination des particules dans le compartiment atmosphère et sur les aiguilles même si les cuticules sont hydrophobes. Lorsque le pas de temps s'allonge la probabilité de précipitations augmente. Notre protocole de collecte prévoyait au minimum 3 jours sans pluie avant prélèvement des aiguilles.

2.14.1 Les effets des Précipitations

Dans le compartiment atmosphérique, les précipitations entraînent un lessivage des particules en suspension dans l'atmosphère et contribuent à la déposition humide sur les surfaces foliaires (Lindberg and Lovett, 1985; Dasch, 1987). Les précipitations peuvent ainsi contribuer soit à une accumulation par déposition humide de particules sur les surfaces foliaires, soit à une élimination partielle des particules déposées sur les surfaces foliaires (10-20% pour le Fer : Prajapati et al., 2006). Aussi, le prélèvement des aiguilles après une période minimum de trois jours sans pluie a permis de limiter l'influence du paramètre pluviométrie, tant du point de vue des apports (épisode pluvieux de faible intensité) que du lessivage (épisode pluvieux de forte intensité).

2.14.2 Les effets de l'Humidité Relative

L'humidité relative (HR%) influence positivement mais non significativement la quantité (augmentation en masse du dépôt) et, positivement et généralement significativement (pas de 5 et 10 jours) la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires. Ainsi, au niveau atmosphérique, l'augmentation de HR conduit à l'agrégation des particules (Muxworthy et al., 2002) et à une déposition plus rapide de ces dernières sur les surfaces tels que les aiguilles. Ces travaux montrent un effet positif significatif des forts pourcentages d'humidité relative sur l'agrégation des particules d'un diamètre supérieure à 10µm (PM70). Les particules atmosphériques sont constituées pour partie d'espèces solubles dans l'eau (hygroscopiques). Ces espèces attirent une forte proportion d'eau lorsque l'humidité relative (HR) dépasse 80%. Ainsi, en raison de cette absorption d'eau, les particules en suspension augmentent en taille et en masse. La masse totale de particules en suspension dans l'air diminue en faveur d'une déposition accrue sur les surfaces. Des travaux ont rapporté l'effet de HR sur la taille des particules atmosphériques en raison des erreurs susceptibles d'être induite sur la mesure des PM10.

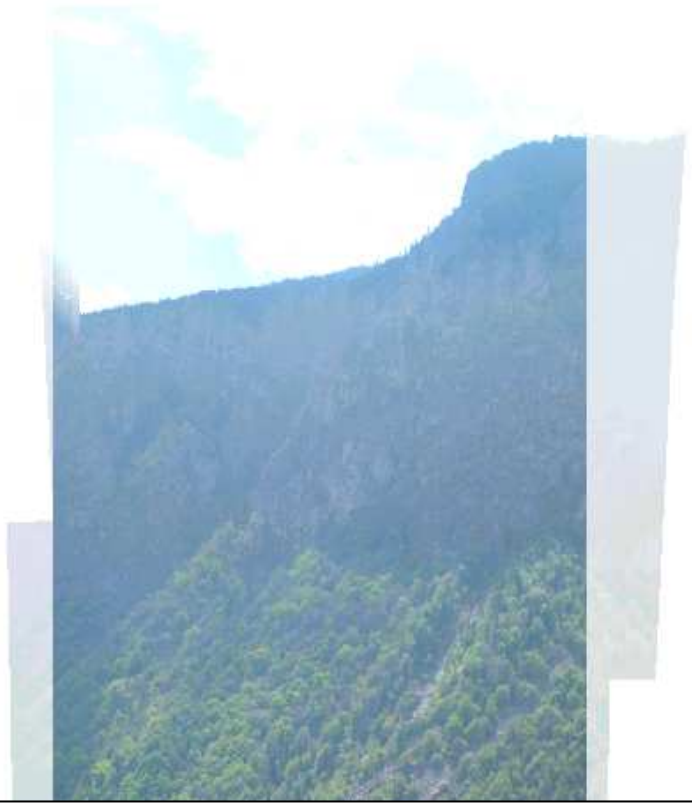
Au niveau des aiguilles en présence d'une humidité relative élevée (RH70%), certains éléments atmosphériques peuvent en revanche être solubilisés : c'est le cas de l'azote comme cela a été montré en conditions contrôlées avec l'ammoniac (Burkhardt and Eiden, 1994). Par ailleurs ces humidités permettent la déposition bien avant que l'atmosphère ne soit saturée (Eiden et al., 1994).

2.15 Conclusion

La technique d'extraction des dépôts sur les aiguilles d'un an d'arbres disposés selon un gradient par rapport aux axes routiers et autoroutiers, combinée à la microanalyse, fournit des données qui sont globalement en accord avec celles de la littérature obtenues dans d'autres

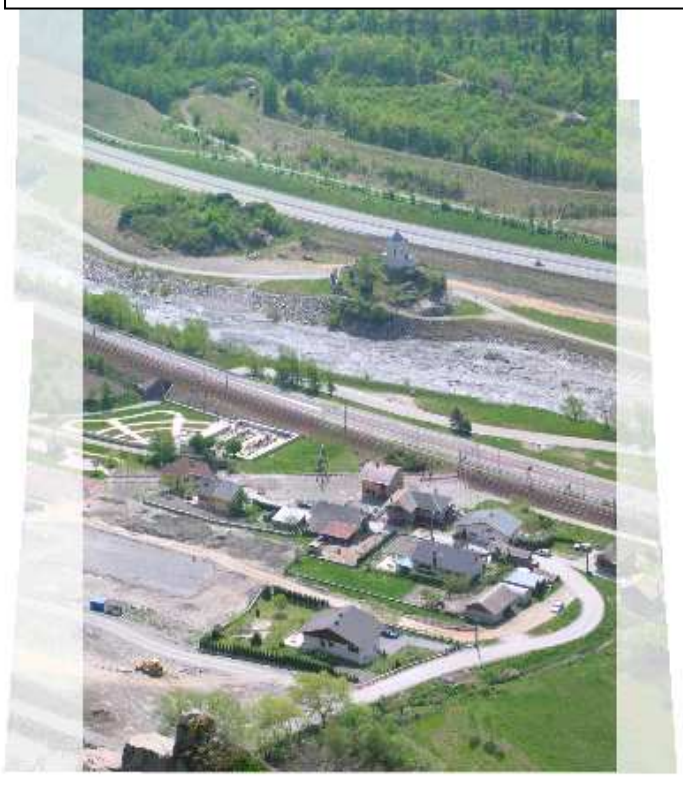
situations et avec d'autres méthodes. Le modèle logarithmique de décroissance des dépôts particulaires foliaires par rapport aux axes de circulation le convenir à l'étude des distances d'impact des émissions particulaires routières mais doit être utilisé en tenant compte de la spécificité des sites.

La technique d'extraction et d'analyse des dépôts particulaires foliaires est facile à mettre en œuvre simultanément sur de nombreux sites et permet un suivi sur le long terme. Elle est donc complémentaire des systèmes d'analyse de particules PM10 et PM2.5 sur filtres, technique plus lourde à mettre en œuvre donnant une image instantanée de la pollution particulaire atmosphérique sur un site donné.



CHAPITRE III

Les oxydes d’azote



Chapitre 3 : Les oxydes d'azotes

Partie 1 : Introduction à la pollution azotée

Les émissions d'oxydes d'azote sont à l'origine de problèmes environnementaux majeurs tels que le smog, l'acidification des milieux (pluies acides) et les apports d'azote dans les milieux naturels. Le tableau 3.1 récapitule les effets de chacune des émissions liées aux transports (Samaras and Zierock, 1992) et les différentes formes de pollution atmosphérique associées. Le secteur des transports est la principale source d'émission d'oxydes d'azote (55%) et est responsable de 74% des émissions en milieu rural (Joumard, 1993). De ce fait, le dioxyde d'azote est considéré comme le meilleur traceur des émissions véhiculaires (Truscott et al., 2005). L'étude spatio-temporelle de la diffusion des émissions d'oxydes d'azote à proximité des voies de circulation se justifie dans la mesure où la forme NO_2 peut jouer le rôle de fertilisant perturbant les écosystèmes proches des axes routiers, et que la forme NO est aussi une molécule signal dans les cellules animales et végétales.

Dans ce chapitre, nous analyserons la dispersion de ces composés à proximité des deux principales voies de circulation de la Maurienne : la RN6 et l'Autoroute A43. Quelle est la distance d'influence des émissions azotées de ces deux axes ? Dans quelle proportion le type de véhicule en circulation sur ces axes intervient-il dans les quantités d'oxydes d'azote émises ? Quel type d'infrastructure est susceptible d'être la source la plus forte d'oxydes d'azote ?

Notre travail a donc porté sur la mesure des NO_x au voisinage des voies de circulation en ayant recours à deux techniques. La première est une mesure cumulée des NO_x par une méthode de dosage chimique (tubes à diffusion). La seconde utilise la bioindication active pour évaluer de l'impact des émissions azotées à l'aide d'un végétal indicateur croissant habituellement dans les milieux oligotrophes, la poacée *Molinia caerulea* (L. Moench) qui présente aussi une forte plasticité écologique (ainsi qu'une forte capacité de colonisation). Cette méthode pourrait être une alternative à la méthode des lichens (Conti and Cecchetti, 2001; Garrec and Van Haluwyn, 2002; Gombert et al., 2006).

Dans quelle mesure ce végétal mis en place peut-il être utilisé couramment en tant que nouveau bioindicateur des émissions azotées d'origine routières ?

Peut-on établir une relation simple entre les oxydes d'azotes émis par le trafic routier et des paramètres physiologiques de la plante tels que la croissance de la biomasse aérienne, l'enrichissement en azote de la plante et la discrimination isotopique ?

Nous tenterons donc dans ce volet de répondre à ces différentes questions.

Type d'effet / Composé	Pollution sensible	Santé	Smog	Pluies acides	Précurseurs d'ozone	Effet de serre	Part des transports	Part urbaine
Oxydes d'azote (NO_x)		**X**	**XX**	**XX**	**X**	**X**	**55%**	**26%**
Dioxyde de carbone (CO_2)						XX	35%	43%
Particules	XX	XX					65%	20%
Hydrocarbures	X	XX	XX	X		X	40%	76%
Monoxyde de carbone, CO		X	X			X	85%	73%
Dioxyde de soufre, SO_2				XX		X	10%	28%
Plomb		X					50%	54%

Tableau 3.1: Principaux polluants émis par les transports et incidence sur la pollution atmosphérique globale (d'après Samaras et Zierock, 1992)

3.1. La présentation de l'espèce végétale testée

3.1.1 Des généralités sur *Molinia caerulea* L. (Moench) (figure en annexe)

Espèce : *Molinia caerulea* (L.) Moench ou Molinie bleue

Classification

Règne Plantae
Famille Poaceae
Genre Molinia
Espèce *Molinia caerulea* (L.) Moench
Sous espèce *Molinia caerulea* ssp. caerulea (Purple Moor-grass)
Nom Vernaculaire : Molinie bleue

Caractéristiques générales

- Type végétatif : pérenne
- Tige à un seul nœud
- Epillets long de 4-6 mm, verts à violet foncés
- Taille de la plante : 20-100 cm
- Ligule remplacée par 1 couronne de poils
- Etamines noirâtres

- Floraison : de Juillet à Septembre
- Taille de l'inflorescence : 8-25 mm

- Altitude : Maximum à 2400 mètres

- Ecologie : espèce indicatrice des conditions oligotrophes (oligonitrophile) : elle présente une large amplitude écologique. Ainsi, elle est présente dans les zones humides, marais, tourbières, prairies marécageuses, forêts claires, en plaine jusqu'à 1300 m.

3.1.2 La Molinie, une plante bioindicatrice ?

La molinie a fait l'objet de nombreux articles. *Molinia caerulea* (L). Moench (= purple moor grass) est une plante pérenne à feuilles caduques adaptée aux milieux oligotrophes, qui est très répandue et dominante dans de nombreuses landes de l'hémisphère Nord (Asie du sud-ouest et Asie du nord, Amérique du nord, Europe et les îles britanniques)(Jefferies, 1915; Salim et al., 1988; Rodwell, 1991; Taylor et al., 2001). On la trouve en tant que calcifuge sur les sols tourbeux humides (Tansley, 1939; Hubbard, 1984; Grime et al., 1988), mais aussi sur des tourbières alcalines (James, 1962; Chwastek, 1965; Grime et al., 1988; Hollington, 1996).

M. caerulea développe un système racinaire très important, des renflements au niveau des entre-nœuds, et de nombreux bourgeons (Taylor et al., 2001). La persistance au cours des saisons de végétation du chaume et des feuilles basales sèches se traduit par la formation de grosses touffes de Molinie, les touradons. A la fin de l'hiver, les bourgeons débourrent afin d'assurer le développement de nouvelles parties aériennes.

La croissance des feuilles au printemps est concomitante avec la mobilisation d'azote dans les entre-nœuds et le système racinaire. Au cours de la période de végétation, l'azote des organes foliaires est redirigé vers les fleurs en développement et mais également vers les organes de stockage situés dans les entre-nœuds et le système racinaire (Grime et al., 1988; Thornton and Millard, 1993). Ces adaptations sont relatives à une plante adaptée à des conditions de sols

pauvres en azote du fait d'une minéralisation réduite comme cela se produit couramment dans les zones humides acides. Ces travaux soulignent l'importance du cycle interne de l'azote lié à sa remobilisation dans les structures de réserve des entre-nœuds en début de saison de végétation, avant que le système racinaire ne devienne le fournisseur majoritaire d'azote de la plante. L'effet de doses croissantes d'azote en solution nutritive conforte ces résultats sur les navettes d'azote entre compartiments et montre que les concentrations en azote dans la plante (azote total et azote dans les différents tissus) étaient plus fortes chez les plants ayant reçu des quantités d'azote plus importantes (Thornton et al., 1999).

La molinie a déjà été utilisée pour analyser les effets de polluants atmosphériques tels que l'ozone ou les métaux lourds (Franzaring et al., 2000). En présence d'ozone, *Molinia caerulea* (L.) ne présentait pas d'atteintes foliaires, ni de sénescence prématurée, symptômes habituels sur les espèces sensibles.

De même, cette plante a été utilisée conjointement avec *Deschampsia sp*. pour étudier l'accumulation saisonnière de métaux lourds. Elles ont permis d'observer une augmentation graduelle des concentrations en métaux lourds (cadmium) dans les organes foliaires au cours de la saison de végétation avec des fluctuations attribuées aux épisodes pluvieux ainsi que la pérennité des touradons qui jouent le rôle d'organes de stockage (Badsha and Badsha, 1988).

3.2 L'origine des oxydes d'azote

La pollution azotée d'origine routière ou autoroutière est issue des véhicules qui constituent un ensemble complexe de sources mobiles. Ainsi, les NO_x liés au trafic routier représentent 50% des émissions en Grande Bretagne (données 2003) et 1/3 des émissions aux USA (Truscott et al., 2005). Les pots catalytiques transforment les NO_x en N_2 mais il y a une forte production de NH_3 en raison d'une réaction incomplète correspondant à une émission de l'ordre de 10% des NO_x produits (Cape et al., 2004). Les conséquences sur l'environnement sont un enrichissement en azote des zones bordures des infrastructures routières, avec eutrophisation des milieux, augmentation de croissance des plantes et augmentation de la richesse en espèces dans les sols pauvres (Truscott et al., 2005).

A l'heure actuelle, le parc automobile français est constitué de près de 31,4 millions de véhicules, tous types confondus en 2006 avec un âge moyen de 7,9 ans. Alors que le parc automobile français a doublé entre 1980 et 2006 (16,7 millions en 1980 ; 23 millions en 1990 ; 25,1 millions en 1995 ; 27,4 millions en 2000 ; données SOFRES traitées par le CCFA, 2007), on a enregistré une réduction drastique des émissions polluantes suite à la mise en place des normes Euro qui définissent les limites maxi à respecter pour les véhicules particuliers, les véhicules utilitaires légers et les poids lourds (Figure 3.1).

Ainsi depuis 1990, la mise en place des Normes Euro a conduit à une réduction de 88 à 94% des émissions selon les composés pour les véhicules légers et de 86 à 98% pour les poids lourds. Les véhicules fabriqués selon la norme Euro 4 et mises en circulation émettent environ 10 fois moins de polluants qu'en 1990.

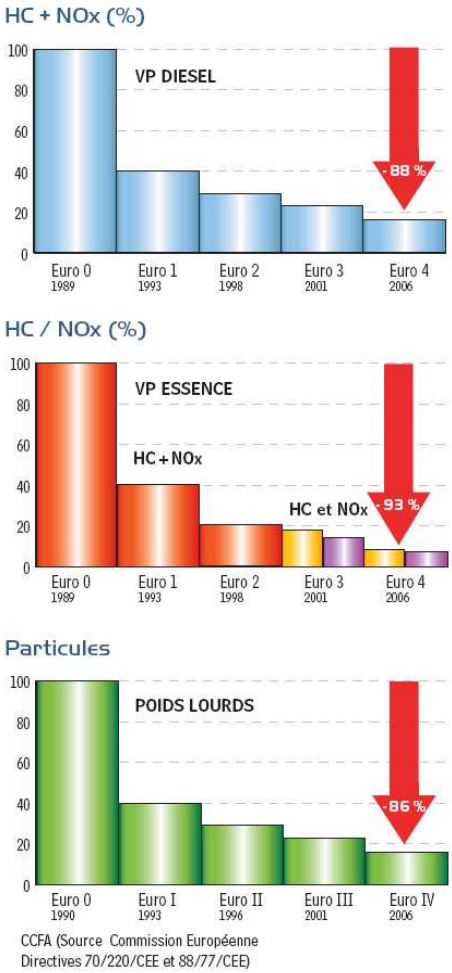


Figure 3.1 : Réduction des émissions avec la mise en place des normes Euro (d'après données dossiers CCFA : Qualité de l'air, la contribution de l'automobile).

Cependant, les émissions du parc automobile français sont difficiles à quantifier en raison des différents types de véhicules qui le constituent et qui répondent aux différentes réglementations en fonction de la date de leur mise en circulation. Ainsi, les quantités de polluants par kilomètre résultent des émissions des véhicules constituant le trafic et, pour chaque véhicule, l'émission unitaire est dépendante de plusieurs facteurs :

- **Facteurs techniques** : le type de véhicule, la motorisation (type de carburant utilisé), la cylindrée, la technologie, l'âge du véhicule, son entretien, son aérodynamisme, son niveau de chargement, son niveau d'équipements de confort (notamment l'air conditionné), etc…(annexe 3.2) ;
- **Facteurs humains** : le style de conduite, les conditions de conduite (jour/nuit). La vitesse augmente les émissions ;
- **Facteurs routiers** : conditions de circulation (fluidité du trafic), caractéristiques de la route (revêtement de la chaussée, linéarité de l'axe, déclivité de la chaussée, altitude) ;
- **Facteurs climatiques** : la pluie, le brouillard, la neige, etc… qui imposent une réduction de la vitesse. D'autres facteurs climatiques tels que les vents peuvent modifier le comportement du véhicule et ses émissions.

Pour conclure, la combinaison de ces facteurs se traduit par une très grande variabilité dans le mode de fonctionnement du trafic et par conséquent de la quantité de polluant émis dans le compartiment atmosphérique à proximité de la voie de circulation.

3.3 Les variations du rapport $^{15}N/^{14}N$: contradictions entre données anciennes et actuelles

Le $N_{atmosphérique}$ contient 99,63% d'azote sous forme isotope léger ^{14}N et 0,36% sous forme lourde ^{15}N stable. Ce rapport isotopique est susceptible d'être modifié de manière plus ou moins importante dans les composés résultant des activités anthropiques et dans les composés naturels (Moore, 1977; Heaton, 1987, 1990; Freyer, 1991; Robinson, 2001). On appelle composition isotopique ($\delta^{15}N$) la variation du rapport isotopique dans l'échantillon par rapport à celui de l'air ambiant de référence. On distingue donc lors des analyses ces 2 paramètres :

- **le rapport isotopique** qui correspond au rapport $^{15}N/^{14}N$ de N (dans air ou échantillon)
- **la composition isotopique** $\delta^{15}N$

$$\delta^{15}N\ (‰) = (((^{15}N/^{14}N)_{\text{échantillon}} / (^{15}N/^{14}N)_{\text{azote air}} - 1) \times 1000$$

Les études anciennes portant sur les compositions isotopiques des NO_x issus de gaz d'échappement de véhicules à moteurs et de centrales électriques thermiques utilisant du charbon ont décrit une différence de signature isotopique des oxydes d'azote ($\delta^{15}N$) (Heaton, 1990). Une synthèse de ces résultats souligne deux ensembles de sources distinctes :

- les ***émissions véhiculaires*** avec un $\delta^{15}N$ de -2 à -13‰
- les ***émissions de centrales thermiques*** avec un $\delta^{15}N$ de +6 à +13‰.

Par ailleurs les compositions isotopiques des émissions sont très différentes de celle des combustibles utilisés, le charbon, les carburants essence et diesels (Heaton, 1990).

3.3.1 Les émissions de centrales thermiques

Les températures de combustion de l'ordre de 1300 à 1400°C, dans les centrales électriques thermiques alimentées en charbon, ne favorisent pas la formation de NO thermique à partir de l'azote de l'air. De fait, la majeure partie des NO_x produits vient de l'azote du combustible. Dans son étude, Heaton (1990) a trouvé pour le charbon du Transvaal utilisé des teneurs en azote de l'ordre de 1,4 à 1,8 %, avec des signatures isotopiques ($\delta^{15}N$) comprises entre +1 et +1,2 ‰. Au cours de la combustion dans une flamme, l'azote organique est décomposé conduisant à la formation de différents composés réactifs (N, NH, HCN, etc..) qui réagissent aussitôt pour former des NO. Cette chaîne de réactions est très rapide et il y a absence de fractionnement car la réaction est totale. Par ailleurs, aux températures de postcombustion, les composés NO formés réagissent rapidement selon la réaction suivante : $NO + N \Leftrightarrow N_2 + 1/2O_2$, entraînant une décroissance rapide des concentrations de NO. De plus, la molécule légère ^{14}NO a tendance à réagir plus rapidement que la molécule lourde ^{15}NO et le NO résiduel est enrichi en ^{15}N, d'où une composition isotopique positive.

3.3.2 Les émissions véhiculaires

Selon Heaton (Heaton, 1990), la composition isotopique des sources d'émissions dépend essentiellement de la température de combustion et pratiquement pas de la concentration en azote des carburants essence et diesel. Aussi, la majeure partie des NO_x dérive de la production de NO à partir de l'azote atmosphérique à haute température (>2000°C). Dans des conditions optimales, à l'équilibre, l'oxydation de l'azote a lieu : $N_2 + O_2 \Leftrightarrow 2NO$. Or, lors de la combustion dans les moteurs thermiques l'équilibre chimique et isotopique n'est pas atteint.

Théoriquement, aux hautes températures de combustion, le fractionnement isotopique demeure limité. Le taux de formation de NO est cinétiquement limité par la demande énergétique nécessaire à la rupture de la triple liaison liant les atomes d'azote, et conduit donc à une réaction du type $N_2 + O_2 \Leftrightarrow NO + N + 1/2O_2$.

A haute température les réactions de combustion conduisent à une discrimination isotopique par recombinaison de N en faveur des molécules légères $^{14}N^{15}N$ qui réagissent plus rapidement que des molécules lourdes ($^{15}N^{15}N$) (Heaton, 1990; Widory, 2007). Aussi, selon ce dernier auteur, si la différence entre ces réactions isotopiques tend à être significative à haute température, le NO formé tend de ce fait à avoir une composition isotopique négative.

3.3.3 Une signature isotopique des émissions véhiculaires modifiée

Dans les moteurs thermiques, les NO_x gazeux et les particules issus des processus de combustion sont intimement liés dans la chambre de combustion. Une analyse récente des isotopes stables du carbone et de l'azote (azote atmosphérique adsorbé) des particules provenant des sources de chauffage et des véhicules permet d'évaluer les contributions respectives des nombreuses sources de CO_2 et de particules en ville (Paris) (Widory, 1999). L'azote adsorbé sur les particules atmosphériques est majoritairement présent sous la forme de nitrate et/ou d'ammonium. Les compositions isotopiques permettent de distinguer deux groupes suivant le signe de leur $\delta^{15}N$:

1) les émissions des chaufferies avec des valeurs de $\delta^{15}N$ positives ($\delta^{15}N>0$) consolidant les données de Heaton (Heaton, 1990) ;

2) les véhicules à motorisation diesel, avec des valeurs de $\delta^{15}N$ positives ; 3) les véhicules utilisant un autre type de carburant (essences sans plomb, supercarburant) avec des valeurs de $\delta^{15}N$ négatives ($\delta^{15}N<0$).

Les oxydes d'azote réagissent en formant des particules. Widory (1999) a montré dans l'étude de la signature isotopique des particules atmosphériques de sites parisiens (Tableau 3.2) que toutes les compositions isotopiques des échantillons prélevés avaient une valeur positive confirmant ainsi les résultats de Moore (1977) aux USA (Figure 3.2). Cette différence de signe dans la composition isotopique de l'azote adsorbé sur les particules résulterait d'un fractionnement isotopique au cours des différentes réactions physico-chimiques transformant les NO_x gazeux en azote sous forme solide (i.e. nitrate et ammonium).

	CN_2	$\delta^{15}N$	Ar/N_2
	(%)	(‰±0,5)	(10^{-4})
Laboratoire d' **H**ygiène de la **V**ille de **P**aris	2,4±0,3	6,4	1,5
	0,3±0,03	11,2	3,9
	0,6±0,03	11,1	2,2
	0,3±0,03	9,5	4,2
Tour Saint Jacques	0,7±0,06	14,7	3,2
	0,6±0,03	15,4	3,6
	0,3±0,02	12,1	4,8
	0,3±0,02	13,2	3,4
	0,3±0,01	12,5	2,6

Tableau 3.2 : Concentrations en azote et compositions isotopiques de particules prélevées dans l'atmosphère de Paris. D'après Widory (1999)

De plus, Widory (2007) montre que les particules des motorisations essence contiennent 4.6% d'azote avec une composition isotopique en azote ($\delta^{15}N$) de +4.6‰. Les particules des moteurs diesels ont des concentrations beaucoup plus fortes (3 à 5 fois plus) mais avec des valeurs de $\delta^{15}N$ sensiblement identiques. Ces données peuvent expliquer les valeurs positives de $\delta^{15}N$ observées dans l'étude des flux d'azote dans des écosystèmes forestiers soumis à une pollution routière. Cependant, l'évaluation précise des flux est difficile en raison de la

variabilité des émissions de NO_x (Véhicule Particulier/Véhicules Utilitaires/Poids Lourds, mode de fonctionnement, …).

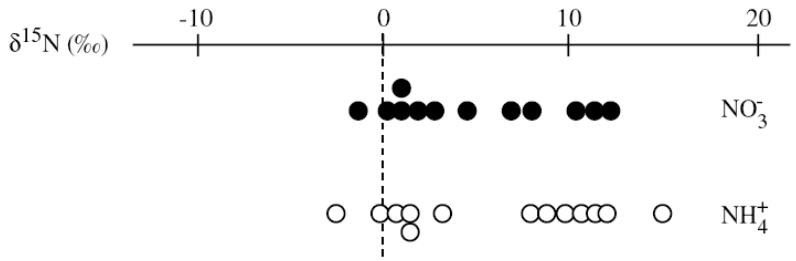


Figure 3.2 : Signature isotopique ($\delta^{15}N$) des ions ammonium et nitrate adsorbés sur des particules atmosphériques collectées sur le toit du NCAR de Boulder, Colorado (Moore, 1977 in Widory, 1999).

3.3.4 Le transport des NO_x

Un nombre limité de travaux ont porté sur le transport des NO_x issus du trafic routier. On peut citer plus particulièrement les travaux de Gilbert et al (2003) au Canada, Pleijel et al (2004) en Suède, de Truscott et al (2005) en Ecosse, Imhof et al (2005) en Allemagne. Concernant la diffusion latérale, de nombreux travaux décrivent une décroissance exponentielle en fonction de la distance à l'axe routier pour des distances comprises entre 10m et 100m selon les auteurs à l'exception de Gilbert (1300m). En Allemagne, le gradient vertical mesuré à 60m et 84m de l'axe autoroutier est dépendant des vents de vallée, les NO_x restant à quelques mètres du sol ou au contraire présents jusqu'au sommet des tours de mesure (50m) (Imhof et al., 2005).

3.4. De brefs rappels de la Chimie atmosphérique des NO_x

3.4.1 La chimie des NO_x dans l'atmosphère

Lors de leurs émissions dans le compartiment atmosphérique les oxydes d'azote sont impliqués une chaîne de réactions chimiques plus ou moins rapides : ainsi l'équilibre photochimique entre NO et NO_2 est établi en moins de 2 minutes dans le compartiment atmosphérique (ESQUIF, 2001). Les différentes réactions impliquent l'action de facteurs abiotiques tels que l'humidité ou l'intensité des radiations solaires, induisant la transformation des polluants primaires en polluants secondaires.

3.4.1.1 Les principales transformations de l'azote

La Figure 3.3 ci-dessous présente les principales voies de réaction des oxydes d'azote et les transformations chimiques de NO conduisant, à terme, au stockage (réservoir) ou à la destruction de ce composé (Deletraz, 2002). L'azote est émis principalement sous la forme NO. Ce composé très réactif est très rapidement oxydé en NO_2, composé instable qui, en présence d'humidité, est rapidement converti en acide nitrique qui est éliminé du compartiment atmosphérique sous forme de dépôt sec ou humide (Fenneteaux, 1998).

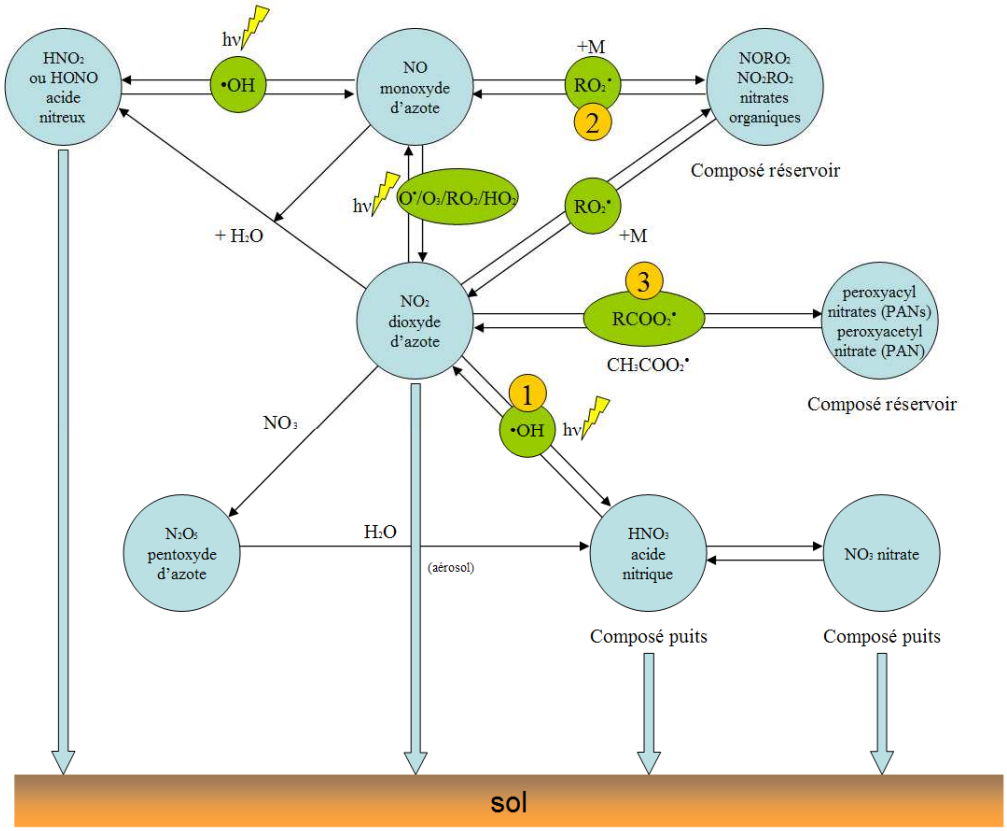


Figure 3.3 : Principes généraux de stockage et d'élimination des oxydes d'azote (Deletraz, 2002).

Le dioxyde d'azote (NO_2) peut également être stocké dans des composés réservoirs (Bey, 1997; Fenneteaux, 1998) :

- les péroxyacylnitrates (dont les péroxyacétylnitrates ou PAN par réaction d'un radical organique péroxyacétyl CH_3COO_2 ($RCOO_2$) avec une molécule de NO_2, très agressifs pour les plantes) ;
- les nitrates organiques (alkyl-nitrates ou nitrates d'alcoyles : $RONO_2$) par réaction du monoxyde d'azote avec des radicaux péroxyles qui sont éliminés du compartiment atmosphérique par photolyse ou par réaction radicalaires avec des OH (période de réaction de 1 à 30 jours), contrairement aux péroxyacylnitrates. Ces derniers sont caractérisés par une faible réactivité photochimique accompagnée d'une grande stabilité à basse température qui peut conduire à un transport de ces polluants sur de longues distances loin de leurs sources d'émission (Fenneteaux, 1998).

3.4.1.1.1 La chimie diurne des NO_x (Figure 3.3)

Au cours de la journée, les oxydes d'azote présents dans le compartiment atmosphérique réagissent selon deux voies de réactions conduisant soit au stockage soit à l'élimination NO_x.

- Réaction 1 dite d'élimination : $OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$ constitue un puits net des NO_x atmosphériques qui disparaissent du compartiment par déposition sèche ou humide ;
- Réaction 2 formation de composés réservoirs, les nitrates organiques (alkyl-nitrates ou nitrates d'alcoyles : $RONO_2$) par réaction de NO avec des radicaux péroxyles qui sont

éliminés du compartiment atmosphérique par photolyse ou par réaction radicalaires avec des OH (période de réaction de 1 à 30 jours) ;
- Réaction 3 formation de composés réservoirs les péroxyacylnitrates par réaction de NO_2 avec des radicaux péroxyacyl $RCOO_2$ + NO_2 forme des composés de type péroxyacylnitrates (Bey, 1997; Deletraz, 2002). La réaction avec un radical organique péroxyacétyl CH_3COO_2 ($RCOO_2$) conduit au PAN très agressif pour les plantes.

Il manque dans le schéma la voie conduisant à la formation de l'ozone en présence de COV qui sera traitée dans le chapitre suivant.

3.4.1.1.2 La chimie nocturne des NO_x

Au cours de la nuit, la production par photolyse de radicaux OH et de NO s'arrête, conduisant à de nouvelles réactions chimiques impliquant des radicaux NO_3. La réaction nocturne $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$ (pentoxyde d'azote) élimine le dioxyde d'azote et en présence d'eau dans les aérosols, le N_2O_5 forme de l'acide nitrique lui-même éliminé sous forme de dépôt sec ou humide (puits) (Bey, 1997; Deletraz, 2002).

4.1.2 Les principaux modes de déposition des oxydes d'azote

Les transferts des polluants primaires ou secondaires vers le sol se font sous différentes formes, dépôts secs, dépôts humides, et dépôts occultes.

Les dépôts humides appelés hydrométéores (pluie, neige, bruine, brouillard, ou givre) résultent de la solubilisation des composés azotés au sein de gouttelettes formées autour de fines particules d'aérosols (CCN= Cloud Condensation Nuclei), ou de l'entraînement mécanique au cours d'épisodes pluvieux rabattant les polluants en suspension vers le sol.

Les dépôts secs sont composés de diverses particules solides (poussières, aérosols, …) de taille généralement inférieure à 2 µm (Jussy, 1998) qui se déposent sur les surfaces (sol, végétaux, …) et de gaz. Les gaz diffusent de l'atmosphère vers la couche limite foliaire, à la surface des végétaux. Dans la couche limite foliaire le piégeage se fait par adsorption sur les cuticules sèches ou humides des végétaux et/ou par absorption intrafoliaire par diffusion des gaz à travers les stomates.

Les dépôts occultes sont une variante de la déposition humide consistant en l'interception par la végétation des polluants solubilisés au sein des fines gouttelettes formant la brume et le brouillard (Eiden et al., 1994; Burkhardt et al., 2001). Dans le cas d'études menées en milieu de montagne, ce mode de déposition peut intervenir de manière significative en raison des gradients thermiques et du déplacement des masses d'air froides génératrices de rosée (Jussy, 1998).

3.5. Les oxydes d'azote et les végétaux

3.5.1 La pénétration des oxydes d'azotes dans les végétaux

Dans l'atmosphère, les oxydes d'azote peuvent être transportés et dilués, ou intégrés dans des processus d'oxydation et de réaction avec d'autres composés émis simultanément (COV en particulier) en présence de rayonnements UV lors de journées ensoleillées. Ainsi, le

NO peut réagir avec l'oxygène radicalaire pour s'oxyder en NO_2 point de départ de la formation de l'ozone en présence de COV.

Au niveau des écosystèmes, les oxydes d'azote vont interagir avec la végétation. L'appareil foliaire qui peut représenter plusieurs m^2 de surface par m^2 au sol (indice foliaire ou LAI) constitue l'interface la plus facile à étudier. La présence de taches ou de nécroses témoigne de l'effet de/des molécules toxiques présentes dans l'atmosphère ou dans le sol. Dans le cas des oxydes d'azote, des effets opposés ont été décrits, symptômes de toxicité ou amélioration de la croissance (Wellburn, 1990; Truscott et al., 2005). Ainsi, les travaux anciens décrivaient des effets toxiques sur les feuilles avec réduction de croissance en présence de concentrations très fortes en milieu confiné (par exemple serres chauffées et enrichies en CO_2 par rejet des gaz de combustion ; Wellburn, 1990). Actuellement, les concentrations mesurées sont souvent inférieures aux valeurs subnécrotiques et c'est plutôt l'effet positif sur la croissance qui se manifeste.

Au niveau de la plante, les oxydes d'azote peuvent :

-1- ***être absorbés par l'appareil foliaire*** en pénétrant par diffusion par la voie stomatique,

-2- ***se déposer en surface sur les cuticules*** et interagir avec les constituants hydrophobes de la cuticule,

-3- ***être absorbés par la voie racinaire*** après réactions dans l'atmosphère et déposition dans le sol.

Ces voies ont été analysées en conditions contrôlées (Cadle et al., 1991) avec de l'acide ^{15}N nitrique afin de distinguer l'azote déposé par voie sèche sur les surfaces des végétaux de l'azote présent avant l'exposition aux vapeurs d'acide nitrique. Les auteurs ont ainsi pu déterminer les 3 trois modes intervenant dans ce processus de dépôt sec à savoir, le dépôt de surface, le dépôt trans-cuticulaire, et le dépôt stomatique. Ces deux dernières voies ont été confirmées avec une technique similaire (Hanson and Garten, 1992) sur de jeunes feuillus (*Acer rubrum* L ; *Quercus alba* L.) et sur résineux (Pins de Loblolly : *Pinus taeda* L.). La variabilité de la conductance foliaire d'une espèce à l'autre explique les différences d'absorption. De plus la pluie peut lessiver les aiguilles de pins et les nitrates issus des dépôts secs (Cadle et al. ,1991 ; Hanson et Lindberg ,1991), et humides (Eilers et al., 1992) contribuant de manière significative à la déposition des nitrates dans les sols.

3.5.1.1 L'entrée par la voie stomatique (Figure 3.4)

L'entrée par la voie stomatique obéit à la loi de Fick, en suivant le gradient de concentration entre l'atmosphère et la feuille, selon un schéma similaire à celui de l'entrée du CO_2 lors de la photosynthèse, avec des résistances de couche limite et stomatique en série (M_{CO2}= 44 $gmol^{-1}$; M_{NO2} =46 $g.mol^{-1}$) (Hanson and Lindberg, 1991; Duyser and Fowler, 1994). On peut ainsi calculer les quantités absorbées de NO_2 à partir de la conductance stomatique pour la vapeur d'eau et des concentrations externes. Les stomates constituent la principale barrière à l'absorption. La résistance stomatique est variable car elle résulte de l'action des facteurs externes (intensité lumineuse, température, déficit de pression de vapeur d'eau) et de facteurs internes à la plante (état hydrique, hormone ABA). Au niveau interne, au contact des parois cellulaires toujours humides, il y a solubilisation rapide de NO_2 et de ce fait une pression partielle très faible proche de 0 au contact des cellules. Par conséquent, le processus de diffusion est facilité car le gradient de concentration est important entre la feuille et l'atmosphère. Ainsi, les NO_2 vont générer après dissolution dans l'eau pariétale et réaction avec ces molécules d'eau de l'acide nitrique (HNO_3) et nitreux (HNO_2), libérant ainsi des ions nitrates dans l'apoplaste. Transportés dans la cellule, ils vont être soit stockés dans la vacuole soit réduits en ions

ammonium NH_4^+ selon un schéma similaire à celui de la réduction des nitrates provenant de l'absorption racinaire (Yoneyama et al., 1980; Rowland et al., 1987; Wellburn, 1990; Nussbaum et al., 1993; Stulen et al., 1998). La réduction des nitrates est dépendante de l'activité des enzymes Nitrate Réductase cytosolique (NR) puis Nitrite Réductase (Nir) plastidiale, du complexe GOGAT et des réactions de transamination pour fixer les NH_4^+ produits et éviter les problèmes de toxicité (Werner and Schmidt, 2002).

Dans les aiguilles des résineux le dioxyde d'azote absorbé est converti en acides aminés (Nussbaum et al., 1993) ; l'absorption est linéairement corrélée à la conductance stomatique, bien qu'il reste de nombreuses questions en suspens concernant les résistances internes à la fixation de NO_2 aux concentrations très basses (Thoene et al., 1991). Les résultats de nombreux travaux ont été synthétisés par Werner et Schmidt (2002). D'autres auteurs ont tenté de relier la pollution atmosphérique et le métabolisme azoté des conifères et les rapports isotopiques ^{15}N (Ballmoos et al., 1998; Ammann et al., 1999). De fait le NO_2 peut d'une certaine façon jouer le rôle de fertilisant pour la plante. Plusieurs études sur le dépôt et le cycle d'azote dans les forêts ont utilisé la composition isotopique naturelle (Gebauer and Schulze, 1991; Högberg and Johannisson, 1993; Durka et al., 1994; Gebauer et al., 1994; Buchmann et al., 1995; Högberg, 1997). L'ampleur de l'enrichissement ou l'appauvrissement en ^{15}N lié à l'assimilation, à la translocation, à la minéralisation et aux processus de perte d'azote dans une forêt a été partiellement évaluée (Gebauer et al., 1994; Nadelhoffer and Fry, 1994; Buchmann et al., 1995; Högberg et al., 1995).

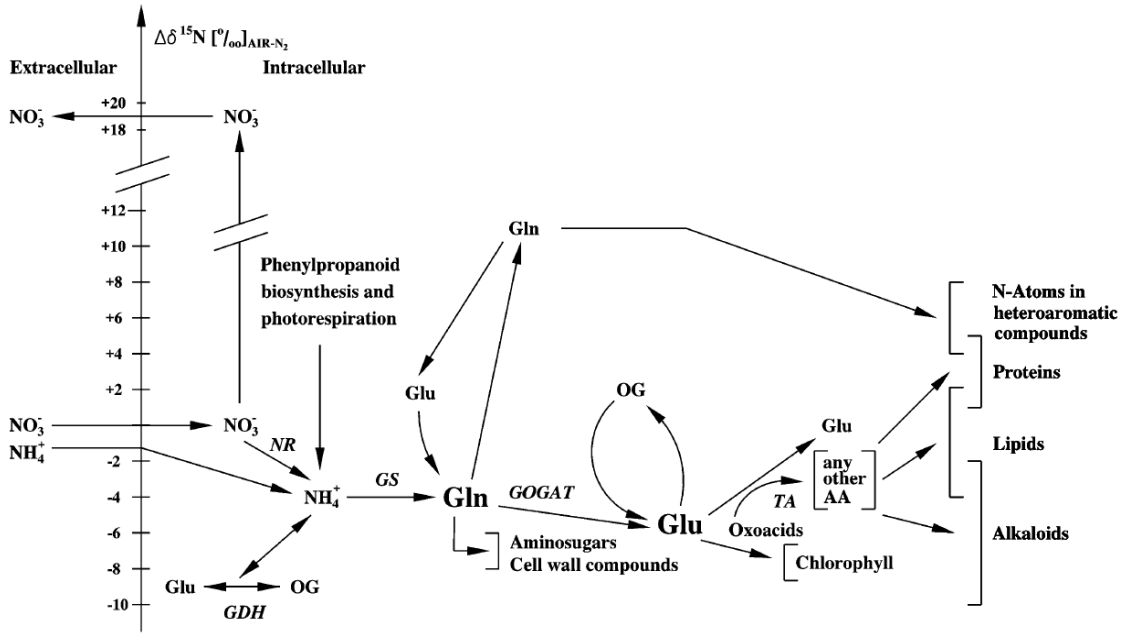


Figure 3.4: voies métaboliques déterminant le delta ^{15}N.(Werner et al, 2002)

A l'opposé, le NO possède une solubilité beaucoup plus faible que NO_2 dans l'eau et il est faiblement absorbé par les feuilles et lorsqu'il entre dans la feuille il peut jouer le rôle de molécule signal comme le NO naturellement émis par les cellules végétales à partir du métabolisme de l'arginine et de l'enzyme Nitric Oxide Synthase (Crawford and Guo, 2006). Il pourrait alors jouer le rôle de molécule signal dans la cellule stressée.

3.5.1.2 L'entrée par la voie cuticulaire

La voie cuticulaire constitue une voie mineure d'entrée des NO_x. Des spécialistes des cuticules (Lendzian and Kerstiens, 1988, 1991) ont déterminé leur capacité d'adsorption et

réservoir mais aussi montré leur faible perméabilité aux NO_x. Les estimations des doses absorbées montrent que la voie stomatique reste la voie majeure de pénétration dans la plante.

3.5.1.3 L'entrée par la voie racinaire

L'absorption par la voie racinaire après dépôt sur le sol ou après lessivage par la pluie des dépôts foliaires et entraînement par drainage est la dernière possibilité d'entrée. Chez l'épicea (*Picea abies* (L.) Karst), aussi bien que chez la plupart des conifères, ainsi que quelques autres espèces ligneuses, l'assimilation de nitrate et de l'ammonium se fait principalement dans l'appareil racinaire (Seith et al., 1994). L'azote assimilé est ensuite transporté vers les parties aériennes sous forme d'acides aminés (Manderscheid and Jäger, 1993).

3.5.2 L'azote et la composition isotopique par les plantes

Les propriétés chimiques de l'isotope ^{15}N sont identiques à celles du ^{14}N mais du fait que les enzymes des plantes discriminent l'isotope lourd, celui-ci est présent en plus faible quantité dans la plante. C'est le même processus que pour les carboxylations photosynthétiques au cours desquelles les résistances au transfert vers le chloroplaste et la RUBISCO discriminent le ^{12}C du ^{13}C, ce qui est mesuré par spectrométrie de masse dans le carbone des échantillons.
Comme précisé précédemment, on détermine le rapport isotopique, $^{15}N/^{14}N$, de l'échantillon que l'on rapporte au rapport isotopique de l'air afin de calculer la composition isotopique :

$$\delta^{15}N \text{ ‰} = ((^{15}N/^{14}N)_{\text{échantillon}}/(^{15}N/^{14}N)_{air} -1)x1000.$$

Cette utilisation préférentielle de la forme légère est souvent associée à l'activité de la Nitrate Réductase qui possède une plus grande affinité pour le ^{14}N que pour le ^{15}N (Werner et al, 2002).

3.5.3 Les dépôts azotés et l'azote 15

De nombreuses études ont été menées sur le $\delta^{15}N$, en tant que marqueur ou traceur de pollution.

3.5.3.1 L'Azote 15 comme marqueur

C'est la technique déjà décrite utilisée par (Cadle et al., 1991) pour étudier la pénétration des composés azotés. L'incorporation du ^{15}N dans les acides aminés a été suivie dans les aiguilles, l'écorce et les racines de jeunes plants d'épicea (*Picea abies* (L.) Karst.) âgés de 6 ans suite à une fumigation de NO_2 atmosphérique marqué (60 $nl.l^{-1}$.$^{15}NO_2$), en conditions contrôlées (Nussbaum et al., 1993). L'activité de la nitrate réductase était sensiblement plus forte dans les aiguilles des arbres soumis à fumigation comparativement aux arbres exposés à l'air filtré. Le glutamate libre était le pool le plus marqué.

Les techniques de marquage isotopique se révèlent être aussi indispensables au traçage de l'azote absorbé au niveau racinaire (Powlson and Barraclough, 1993; Sorensen and al, 1994) également à la quantification de l'azote assimilé (Ladd et al., 1981). L'amélioration des techniques de traçage de l'assimilation de l'azote organique a conduit à deux méthodes de mesures de l'isotope 15, méthodes comparées lors de plusieurs études.

3.5.3.2 L'Azote 15 comme traceur de pollution

Les dépôts azotés secs et humides sous forme réduite ou oxydée dans des écosystèmes oligotrophes pauvres en azote (tourbières, landes, forêts, etc..) proches des axes routiers peuvent contribuer de manière significative à la nutrition azotée des plantes vivant dans ces écosystèmes.

L’augmentation des apports d'azote dans ces écosystèmes terrestres et mais également aquatiques correspondant à des équilibres fragiles peut conduire à d’importantes perturbations dans leur fonctionnement. Un apport excessif de nutriments azotés (oxydes d’azote, ammoniac) aboutit à une acidification des sols (Wilson and Skefington, 1994), à la lixiviation des nitrates dans les cours d’eau, à l’eutrophisation des écosystèmes terrestres et des zones aquatiques (marais) (Bobbink, 1991). De plus, l’excès d’azote peut induire des déséquilibres nutritifs chez les végétaux (Wellburn, 1990), et, du point de vue des communautés dans ces écosystèmes sensibles, une perte de biodiversité végétales associée à des changements de composition floristique en faveur des espèces nitrophiles qui vont rapidement coloniser l’espace (Bobbink et al., 1992; Truscott et al., 2005).

L'entrée d'azote peut également contribuer sur le long terme au déclin des forêts naturelles en Europe (Nihlgård, 1985; Schulze, 1989; Nihlgård, 1990; Manderscheid and Jäger, 1993; Seith et al., 1994; Seith and al., 1994; Sverdrup and al., 1994). Les nombreux travaux menés dans différentes régions d’Europe (programme EMEP) afin d’estimer l’importance de la déposition azotée ont permis de mettre en évidence de grandes variations d’un site à l’autre, notamment le mode de déposition. Ainsi, le site Ecossais de Auchencorth est dominé par le dépôt humide alors que le site situé dans la forêt de Speulder aux Pays-Bas est principalement influencé par le dépôt sec (Erisman et al., 2005). Les charges critiques sont différentes selon la localisation des sites d’étude de la pollution atmosphérique azotée sur les écosystèmes répartis à travers l’Europe (Lövblad and Erisman, 1992; Duyzer and Fowler, 1994). Certains sont dominés par le dépôt d'ammonium, d’autres par le dépôt d’oxydes d'azote (NO_2, HNO_3), en fonction des sources d’émissions mais également en fonction des caractéristiques de ces sites telles que la rugosité du terrain. D’une manière globale sans préjuger des espèces azotées en cause, les experts estiment à plusieurs $kg.ha^{-1}$ les apports.

Partie 2 : Matériel et Méthodes

Différents emplacements localisés dans la partie basse de la vallée de la Maurienne uniquement ont été retenus pour l'étude de l'influence routière et autoroutière sur les écosystèmes de la Maurienne. Dans cette vallée particulièrement étroite, les critères retenus pour le choix des emplacements ont limité leur dispersion :

- la distance croissante par rapport aux axes routiers et autoroutiers,
- la libre diffusion de la pollution azotée émise par les véhicules en circulation c'est à dire un paysage sans barrière topographique.

Des points de mesures ont été choisis le long de transects établis perpendiculairement ±aux axes de circulation d'environ 6 à 600 mètres. Dans le cas des sites routiers, le point situé au plus près de la source d'émission était à 6 mètres de l'axe de la chaussée. Dans le cas des infrastructures autoroutières, cette distance était beaucoup plus longue (15 mètres) en raison des deux voies de circulation dans chaque sens, et des bandes d'arrêt d'urgence et des équipements de sécurité. (Figure 3.5).

Cette étude repose en partie sur l'utilisation d'un végétal bioindicateur des émissions de composés azotés, la molinie, en phase de test au laboratoire.
Deux campagnes ont été réalisées de fin juin à fin août pendant les années 2004 et 2005.

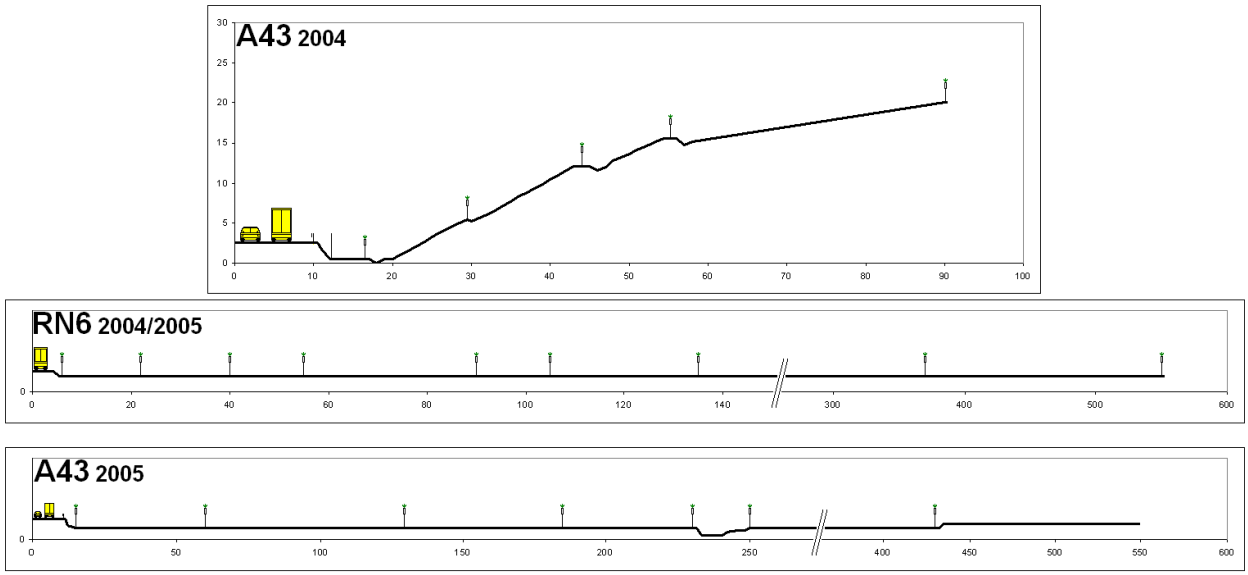


Figure 3.5 : Topographie des différents transects d'étude de la diffusion de la pollution azotée

3.6 La description de la zone d'étude

Trois sites situés en milieu rural ont été retenus pour cette étude :

-1- **Le site de Les-Etalons**, situé au Nord du village de Saint-Rémy-de-Maurienne a été retenu au cours de la campagne 2004 afin d'étudier l'influence autoroutière de l'A43. Le site est soumis à un trafic routier important variant de 5200 à 9000 véhicules.jour^{-1}. La topographie du site en dehors des emprises de l'autoroute est un talus en remblais présentant une première pente de l'ordre de 30° par rapport à l'horizontale (distance : 20 à 55 mètre par rapport à l'axe de la chaussée) suivie d'une seconde pente d'environ 15° (distance : 55 à 90 mètres). Les distances des points de mesures par rapport à l'axe de la chaussée sont 15, 30, 45, 55, 90 m. L'implantation par les services autoroutiers d'une zone

arbustive lâche d'environ 1,5m de hauteur à mi-pente du talus de l'autoroute est susceptible d'influencer la libre diffusion des polluants atmosphériques.

-2- **Le site routier (RN6) de La-Chapelle** a été retenu pour les deux campagnes estivales 2004 et 2005 afin d'étudier la diffusion de la pollution azotée dans le cas d'une influence routière (Route Nationale 6). Le site est soumis à un trafic routier essentiellement local et/ou régional intense de 8000 à 10 800 véhicules.jour^{-1}, dont 80% de véhicules légers. Situé en fond de vallée, le site est plat sur toute la longueur du transect sans barrière végétale majeure pouvant influencer la diffusion de la pollution. Le transect était composé au cours de la première année de 5 points de mesures distants de 6, 55, 105, 370, 550 m (par rapport à l'axe de la chaussée de la RN6) auxquels ont été ajoutés 4 points de surveillance complémentaires pour la seconde campagne expérimentale au cours de l'été 2005, situés aux distances 22, 40, 90 et 130 mètres de l'axe.

-3- **Le site d'Aiton** a été retenu pour la seconde campagne (été 2005) afin d'évaluer l'influence de l'autoroute A43. Soumis à un trafic autoroutier de 5000 à 6700 véhicules.jour^{-1}, le site d'Aiton est situé en entrée de vallée et a été retenu en raison de sa topographie plane et de la longueur de développement possible du transect afin d'étudier la diffusion de la pollution azotée dans des conditions similaires au site routier de La-Chapelle. Les points de surveillance retenus sont situés à 15, 60, 130, 185, 230, 250, 430 mètres de l'axe de la chaussée de l'autoroute A43.

L'altitude des trois sites retenus varie entre 100 et 150 mètres.

Au plan climatique, le secteur d'étude est placé à l'intérieur de la chaîne de Belledonne et soumit à un climat sub-Atlantique avec une pluviométrie moyenne annuelle de l'ordre de 1000 millimètres et d'une température moyenne annuelle de 10°C. La vallée est soumise à un vent ascendant au cours de la journée (en moyenne de 1.0 à 3.5 m.s^{-1}) soufflant en rafales, et à un vent descendant pendant la nuit.

La surveillance biologique de qualité d'air a été conduite de deux manières différentes, passivement et activement. Parmi les nombreux polluants émis par le trafic de route, les NO_x sont faciles à mesurer car ils peuvent être surveillés passivement en utilisant les échantillonneurs à diffusion passive (tubes GRADKO, UK). La Molinie (*Molinia caerulea* L. Moench a été employée pour la surveillance active.

3.7 Les capteurs à diffusion passive de NO/NO_2

Afin d'établir des comparaisons entre les estimations biologiques et la détection chimique des niveaux d'oxydes d'azote (NO et NO_2), l'ensemble des sites a été équipé avec des tubes à diffusion passive standardisés de type Palmes (Palmes et al., 1976) (Gradko International Ltd Winchester, GB) (Annexe 3.4). L'utilisation de ces tubes permet de réaliser des mesures atmosphériques parallèlement à la bioaccumulation végétale sur les mêmes périodes d'exposition. Après exposition, l'ensemble des tubes passifs ont été analysés par le fournisseur et les résultats ont été donnés avec une erreur standard de ± 6.9%.

Tous les tubes passifs ont été mis en place le même jour sur les sites expérimentaux au cours des deux années et exposés pendant des périodes d'environ 14 jours. Le temps d'exposition sur chaque point de mesure a été relevé précisément et est de l'ordre de 20160 ± 5 min. Sur chaque point de mesure, les tubes à diffusion passive ont été mis en place verticalement sur les piquets de bois à 2 mètres du sol afin d'éviter toute dégradation par la faune locale et également toute perturbation induite par la rugosité du couvert. Pour chaque point de mesure, deux tubes passifs ont été placés afin de mesurer à la fois NO et NO_2. Les tubes ont été fixés à 80 mm du support permettant ainsi à l'air de circuler librement autour du tube.

Le choix des points de mesure a été déterminé par la distance des tubes passifs aux surfaces verticales (arbres, bâtiments) susceptibles d'interférer dans la libre diffusion des polluants (10 mètres minimum).

3.8 Le suivi actif biologique

3.8.1. La culture du végétal

Les graines de Molinie (*Molinia caerulea* (L.) Moench) fournies par la Société Ecoflore (Belgique) ont été mises à germer et les plantules cultivées dans des chambres climatisées (25°C, 14/10 h J/N, 70% RH sur un mélange de tourbe neutralisée KTS2/ vermiculite (2/1) qui assure environ 6-8 semaines d'autonomie en éléments fertilisants.

Les jeunes plantules âgées de 6 semaines ont été transplantées sur le même type de sol dans des pots en plastique de 1-L munis de 4 mèches en fibre de verre. 27 plants de Molinie ont été repiqués par pot et les plants mis sous serre à 25°C sous lumière naturelle pendant environ 3 mois. Une rotation des pots est effectuée une fois par semaine afin d'homogénéiser les cultures (minimiser l'effet emplacement dans la serre). Les plants ont reçu une irrigation à la capacité au champ avec de l'eau déminéralisée durant toute l'expérimentation afin de limiter les apports azotés. Au cours de l'exposition aux NO_x, les pots sont disposés sur des réservoirs de 3 litres et les mèches en fibre de verre permettent une alimentation hydrique autonome en continu en fonction des besoins de la plante, maintenant le sol à la capacité au champ pendant plus de deux semaines (Figure 3.6). Ainsi, les racines ne perçoivent aucun signal de stress hydrique qui entraînerait une fermeture stomatique pouvant limiter la diffusion des oxydes d'azote à l'intérieur de la feuille. De ce fait, l'ouverture stomatique ne dépend que des conditions environnementales telles que l'intensité lumineuse, la température et le VPD. Ce protocole a permis de ne pas trop limiter le développement racinaire de la Molinie

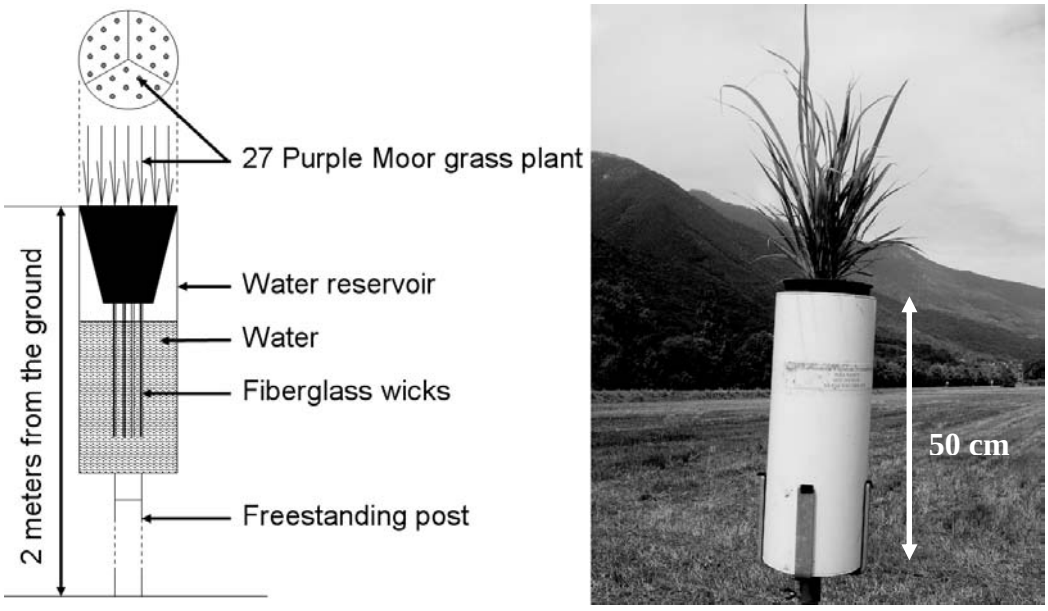


Figure 3.6 : Dispositif expérimental pour l'exposition des plants de Molinie

3.8.2 La collecte et l'analyse de la Molinie et du substrat de culture (tourbe)

L'étude a été réalisée pendant deux ans au cours de l'été. Les plants ont été exposés, de mi- juillet à mi-septembre aux oxydes d'azote atmosphériques, sur les différents sites pendant un mois, et remplacés chaque mois. Après un prélèvement initial avant exposition, les plants de

Molinie ont été échantillonnés toutes les deux semaines. Pour chaque prélèvement, et chaque point de mesure, les feuilles vertes de 9 plants de Molinie (sur les 27 par pot) ont été prélevées pour analyse. La surface foliaire a été déterminée avec un planimètre Delta-T (UK) puis les lots de feuilles ont été séchés à l'étuve à 50°C pendant 72 heures afin de déterminer la biomasse sèche (BM). Les feuilles sèches ont ensuite été broyées pour l'analyse du contenu en carbone et azote total (Total N et C content) et la mesure du ratio $^{15}N/^{14}N$.

Le mélange tourbe/vermiculite de chaque pot a été également échantillonné. Deux prélèvements ont été réalisés au cours des campagnes : le premier avant la mise en place des plants sur les sites d'exposition et le second en fin d'expérience après récolte de l'ensemble des plants de Molinie. Les prélèvements ont été réalisés à trois profondeurs de sols : 0 à -2 cm; -2 à -5 cm; -5 à -9 cm et les racines de Molinie méticuleusement retirées. Les échantillons de sol ont ensuite été séchés à l'étuve à 40°C pendant 96 heures.

L'analyse des isotopes stables de l'azote a été réalisée sur des échantillons de 2 mg de poudre de feuilles et de 2,5 mg de mélange tourbeux (pesées sur balance Mettler-Toledo MX5 micro balance, Mettler-Toledo International Inc., Columbus, OH-USA), et mis en capsule adaptées à l'analyse du carbone et de l'azote et du $\delta^{15}N$ (Costech Analytical Technologies Inc., Valencia, CA-USA). Les analyses isotopiques ont été réalisées avec un analyseur d'élément (NA1500 Series 2, Carlo Erba, Rodano, Italy) couplé à un spectromètre de masse pour les rapports isotopiques (Finnigan MAT Delta S, Bremen, Germany - précision 0.2‰). Le $\delta^{15}N$ a été calibré sur le N_2 atmosphérique. Toutes les analyses isotopiques ont été réalisées dans le Laboratoire des Isotope stables de l'Unité Ecologie forestière et Ecophysiologie (UMR INRA/UHP 1137) à l'INRA de Nancy.

3.9 Un modèle logarithmique de diffusion des oxydes d'azote testé

Dans la littérature, la concentration NO_x décroit avec la distance selon une relation exponentielle. Aussi, le modèle logarithmique développé par (Pleijel et al., 2004) s'appuyant sur les travaux de (Gilbert et al., 2003), a permis de calculer les concentrations de fond de NO_x (Cb = Background Concentration) pour chaque site expérimental et pour chaque campagne à partir des concentrations atmosphériques de NO_x mesurées au cours de notre étude. Pour les périodes de mesure 2004 et 2005, la relation logarithmique $\mathbf{C_{rel} = 1 / C_{ref} * (C_0 - \mathit{k}log(x))}$ (Eq (3), a été utilisée afin de déterminer la constante k, constante correspondant à la diffusion des oxydes d'azote à proximité des voies de circulation pour chacun des sites étudiés.

Eq (1) : $C_x = C_b + C_0 - \mathit{k}\log(x)$
Eq (2) : $C_{rel} = C_x - C_b / C_{ref}$
Eq (3) : $C_{rel} = 1 / C_{ref} * (C_0 - \mathit{k}\log(x))$

Où :

C_x est la concentration à la distance x de l'axe de la chaussée de la voie de circulation étudiée,

C_b est la concentration de fond en NO_x du site étudié (transect),

C_0 est la concentration en NO_x correspondant à la contribution brute de la voie de circulation au niveau de l'axe de la chaussée (distance x = 0)

k est une constante.

C_{rel} est la concentration relative en NO_x permettant une comparaison aisée des différentes périodes de mesure

C_{ref} est la concentration en NO_x mesurée au point le plus près de la chaussée (6 mètres dans le cas de la Route Nationale ; 15 mètres dans le cas de l'Autoroute A43)*.

** Cette différence de distance s'explique par la différence d'infrastructures entre les deux axes de circulation. La RN6 est une deux fois 1 voie (environ 3,5m par voie) avec un accotement stabilisé alors que l'Autoroute est une deux fois deux voies avec une bande d'arrêt d'urgence complétée par un accotement stabilisé.*

A partir de l'analyse des feuilles de Molinie et des mesures atmosphériques des oxydes d'azote effectuées en parallèle, l'application de ce modèle logarithmique des NO_x, a permis de calculer pour chaque site et pour chaque période d'exposition :

- l'enrichissement en azote, Cb^N,
- la composition isotopique de fond des isotopes stables de l'azote, Cb^{15N}.

3.10 Le traitement des données

L'ensemble des analyses statistiques a été réalisé à l'aide du pack logiciel SAS (SAS Institute, Inc.,1999). Les différences entre les concentrations en azote au cours des périodes d'exposition ont été testées avec la procédure GLM (General Linear Model) pour les répétitions avec une limite de P = 0.05 % (0.06 > P ≥ 0.05 (*) ; 0.05 > P ≥ 0.01 * ; 0.01 > P ≥ 0.001 ** ; P < 0.001 ***).

L'analyse des régressions linéaires a été réalisée en utilisant la fonction log de la distance par rapport à l'axe de la chaussée, les comptages routiers/autoroutiers, et ce pour chaque période d'évaluation en tant que variables explicatives. Les variables dépendantes retenues sont les variations de concentration de NO et de NO_2 mesurées à l'aide des capteurs passifs, les variations de concentration en azote et en carbone total ainsi que les variations du rapport isotopique $^{15}N/^{14}N$ dans les feuilles de Molinie pour chaque point de mesure.

Les comptages de véhicules ont été fournis par la SFTRF et le Service de l'Equipement de Savoie (tableau 3.3)

	Période	jours	VL	PL	TV	Précipitation mm	Température °C	Humidité %
2004 Autoroute A43	1 juillet	15	94830	39186	134016	9.2	22.8	57.1
		30	97025	25101	122126	91.6	19.2	68.5
	2 août	15	62381	36781	99162	5.0	18.8	71.3
		30	56883	50218	107101	16.8	15.4	71.9
2004 Route NationaleR N6	1 juillet	15	154941	7313	162254	9.2	23.3	57.8
		30	164936	5772	170708	87.6	18.3	69.8
	2 août	15	110064	6081	116145	5.0	18.9	71.2
		30	142025	8823	150848	16.8	15.5	71.8
2005 Autoroute A43	1 juillet	15	86191	14532	100723	15.8	17.9	66.9
		30	75032	28270	103302	32.0	19.4	72.3
	2 août	15	37197	35891	73088	50.4	16.6	74.5
		30	42070	40892	82962	21.2	13.3	77.9
2005 Route NationaleR N6	1 juillet	15	135936	4241	140177	15.8	17.9	66.9
		30	140070	6751	146821	45.5	19.4	72.4
	2 août	15	113920	7392	121312	36.9	16.5	74.7
		30	128096	8733	136829	21.2	13.4	77.9

Tableau 3.3: Variations du trafic routier/autoroutier et des paramètres climatiques (moyennes mensuelles) déterminés pour les 4 sites d'exposition (données SFTRF et Equipement Savoie)

Partie 3 : Résultats

3.11 Les mesures passives des oxydes d'azote : étude des concentrations de NO_2 et NO_x

Les concentrations minimales et maximales mesurées à l'aide des capteurs passifs au cours des différentes périodes d'exposition de 15 jours sont respectivement de 3.2 et de 21.4 ppb pour le NO_2 et de 6.1 et de 48.2 ppb pour les NO_x. On met en évidence pour chacun des sites étudiés une relation très hautement significative (*** $p<0.001$) entre les concentrations atmosphériques en NO_2 / NO_x (Cx, ppb) et le logarithme de la distance x (m) par rapport à l'axe de la chaussée, pour chaque période d'exposition (2004 et 2005). Ainsi, les concentrations en NO_2/NO_x atmosphériques mesurées aux points les plus éloignés des axes routiers peuvent être considérées comme proches des concentrations de fond en NO_2 des différents sites.

3.11.1 La détermination de Cb^{NO2}, de Cb^{NOx} et des distances de diffusion

Comme présenté sur la Figure 3.7 (Site de "La_Chapelle", 2005), les courbes des différentes périodes de mesures tendent à converger vers une même concentration de NO_2 et NO_x, qui peut être considérée comme la concentration de fond, Cb^{NO2} et Cb^{NOx} (Tableau 3.4). Pour chaque site, une valeur de Cb^{NO2} et de Cb^{NOx} a été déterminée en trouvant le point d'interception (log) des droites de régression pour chaque période d'exposition. Concernant le NO_2, au cours de la 1ère quinzaine du 1er mois d'exposition (Période 1.1) de l'année 2004, sur le site autoroutier Les_Etalons, la distance nécessaire à l'obtention des concentrations du bruit de fond n'a pu être déterminée en raison d'une évaluation erronée du point d'interception des droites de régressions. Il en est de même pour l'évaluation du Cb^{NO2} au cours de la 1ère quinzaine du 1er mois d'exposition (Période 1.1) de la campagne 2005, sur le site routier de La_Chapelle (Tableau 3.5).

Year / Site		2004 Les Etalons		2004 La Chapelle		2005 Aiton		2005 La Chapelle	
Period		1	2	1	2	1	2	1	2
NO_2	curves x-intercept	~~-14.260~~	2.71	3.57	2.52	3.33	4.31	~~0.82~~	3.38
	Cb^{NO2}	~~275.36~~	-2.37	0.06	4.52	4.81	1.82	~~16.02~~	-0.65
NO_x	curves x-intercept	2,11	2,11	3,25	3,21	3,48	3,91	3,18	3,12
	Cb^{NOx}	4,33	8,50	0,49	3,03	3,81	2,98	3,25	0,13

Tableau 3.4 : Détermination du bruit de fond Cb^{NO2} / Cb^{NOx} des sites routiers et autoroutiers de Aiton, La Chapelle, et Les Etalons

L'étude de la diffusion de la pollution azotée par rapport aux voies de circulations a été réalisée sur 3 sites au cours des 2 années. Les mesures atmosphériques effectuées à l'aide des tubes à diffusion passive ont mis en évidence une réduction du gradient de diffusion sur le site autoroutier Les_Etalons par rapport aux autres sites étudiés. Ainsi, en raison de la topographie particulière du site Les-Etalons étudié en 2004, en tranchée dans le sens Lyon-Turin (fig 3.5), les relations entre les concentrations de NO_2/NO_x et le logarithme de la distance par rapport à l'axe de la chaussée de l'A43 sont modifiées par rapport aux sites présentant une topographie plane.

On a pu constater que, en dépit d'une longueur de transect réduite, les mesures de NO_2 atmosphériques réalisées à 90 mètres de l'axe de la chaussée de l'autoroute A43 sont similaires aux concentrations de fond déterminées sur les autres sites d'études (topographie plane) à plus de 400 mètres des voies de circulation, avec des concentrations de NO_2/NO_x proches de 7 ppb en moyenne. Les concentrations de NO mesurées à grande distance des voies de circulation étaient de l'ordre du ppb mais cette valeur faible est liée à sa forte réactivité dans l'atmosphère.

Ainsi, à l'exception de ce site, pour l'ensemble des périodes d'exposition, sur les 2 autres sites étudiés au cours des campagnes 2004 et 2005, les concentrations en oxydes d'azote correspondant au bruit de fond sont obtenues dans les zones éloignées des axes de circulation, à des distances calculées supérieures à 1000 mètres, et pouvant atteindre parfois 3000 mètres.

3.11.2 La détermination des $Crel^{NO2}$, $Crel^{NOx}$ et des $C_0{}^{NO2}$, $C_0{}^{NOx}$

Les valeurs de Cb^{NO2} et de Cb^{NOx} ont été soustraites des observations respectives. Pour chaque site, les mesures atmosphériques effectuées au niveau des points situés au plus près des voies de circulation ont été pris en tant que référence et notés $Cref^{NO2}$ et $Cref^{NOx}$. En fonction des équations déterminées selon le modèle (Figure 3.7), les concentrations relatives (par rapport au 1er point d'exposition) de NO_2 atmosphériques $Crel^{NO2}/Crel^{NOx}$ induites par les contributions azotées des voies de circulations, ont été calculées pour chaque période d'exposition, afin d'avoir l'ensemble des observations sur une échelle commune (valeurs relatives).

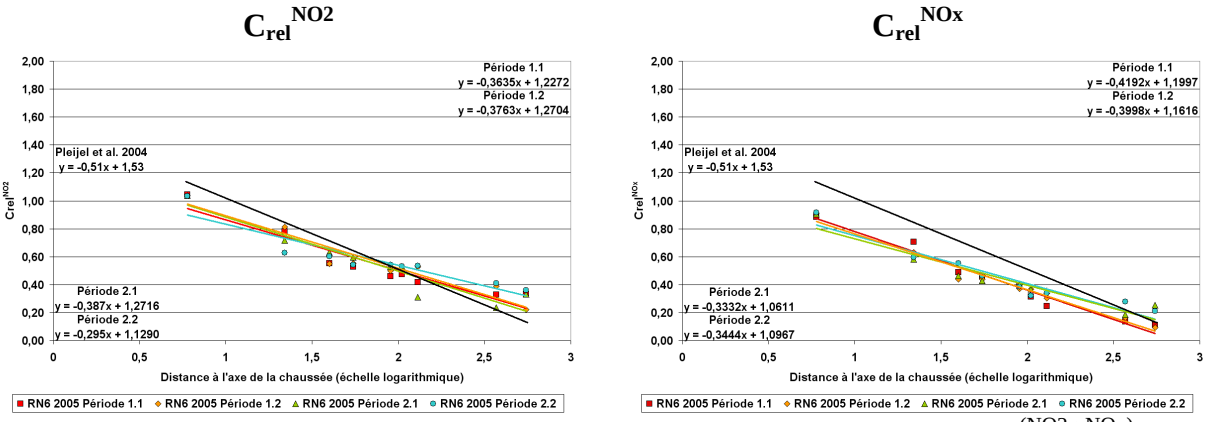


Figure 3.7 : Relations entre les concentrations atmosphériques relatives $Crel^{(NO2\ ;\ NOx)}$ en fonction de la distance à la chaussée (m). Site de La_Chapelle (RN6) 2005.

Dans une seconde étape, les valeurs de $C_0{}^{NO2}$ et $C_0{}^{NOx}$ ont été déterminées pour chacun des sites et pour chacune des périodes d'exposition qui correspond à une influence routière spécifique. L'ensemble des résultats est présenté dans les Tableaux 3.5 et 3.6.

Year / Site		2004 Les Etalons				2004 La Chapelle				2005 Aiton				2005 La Chapelle			
Period		1.1	1.2	2.1	2.2	1.1	1.2	2.1	22	11	12	21	22	11	12	21	22
NO_2	X-intercept	2.486	2.408	2.711	2.711	3.569	3.569	2.522	2.521	3.328	3.329	4.306	4.307	3.286	3.827	3.376	3.376
	Y-intercept	1.928	2.183	1.935	1.869	1.312	1.256	0.833	1.01	1.004	1.057	1.069	1.249	1.272	1.129	1.227	1.271
	$C0^{NO2}$ Value	38.86	37.76	31.16	33.67	16.26	22.77	14.29	20.16	16.61	17.89	11.03	17.07	21.49	20.51	17.99	21.81
NO_x	X-intercept	2.164	2.170	2.407	2.341	3.030	3.020	3.190	3.198	3.523	3.520	3.657	3.767	0.183	0.281	0.476	0.404
	Y-intercept	2.026	2.094	1.797	1.779	1.206	1.184	1.097	1.138	1.323	1.290	1.007	1.216	0.061	0.097	0.200	0.162
	$C0^{NOx}$ Value	83.24	75.72	45.50	58.45	40.25	38.58	24.34	37.56	26.36	28.14	14.26	25.00	35.61	41.65	35.72	42.84

Concentrations relatives : X-intercept : Droite de Regression quand Y=0.00 (log); Y-intercept : Droite de Régression quand X=0.00

Tableau 3.5 : Détermination des valeurs d'émission $C0^{NO2}$ / $C0^{NOx}$ des sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons

Les résultats ont mis en évidence l'effet de la topographie spécifique du site "Les Etalons" qui tend à induire une convergence plus rapide des droites de régressions (C=f*log(x)) vers les concentrations de fond des NO_x atmosphériques. Ainsi, en absence de facteurs de correction impliquant l'angle du talus bordant l'axe autoroutier (30°), la rugosité du terrain, ainsi que d'autres paramètres tenant compte de variations locales induites par la topographie, la valeur déterminée de $C_0{}^{NO2}/C_0{}^{NOx}$ correspondant à l'ordonnée à l'origine (Y-intercept, obtenue

graphiquement à l'aide des régressions linéaires) surestime la contribution atmosphérique en oxydes d'azote de l'axe autoroutier comme le montre la Figure 3.8. En l'état actuel, la détermination d'un modèle prenant en compte la topographie du terrain en tant qu'obstacle à la libre diffusion de la pollution azotée n'a pu être réalisé.

3.11.3 Les effets du trafic sur les concentrations atmosphériques des oxydes d'azote

La relation appliquée aux différents sites expérimentaux, effets topographiques mis à part, démontre que la contribution atmosphérique en NO_x lié au trafic routier empruntant ces voies de circulation diffère significativement en fonction du site, de la distance d'impact des oxydes d'azote et de l'année d'expérimentation. Cependant, même si les équations de diffusion de la pollution azotée s'écartent des résultats de Pleijel en Suède, les droites de régression résultant des différents sites expérimentaux mis en place en vallée de Maurienne sont très similaires, à l'exception du site autoroutier "Les Etalons" qui est fortement influencé par la pente du terrain à proximité des voies de circulation (Tableau 3.6, Figure 3.8).

Year / Site		2004 Pleijel Site	2004 Les Etalons	2004 La Chapelle	2005 Aiton	2005 La Chapelle
NO_2	Relative relation	1.53 -0.51*log(x)	1.98 -0.77*log(x)	1.10 -0.36*log(x)	1.10 -0.29*log(x)	1.23 -0.36*log(x)
	Resulting Regression	29,4-5,12*log(x)	35.36 -14.73*log(x)	18.37 -5.25*log(x)	15.65 -3.29*log(x)	20.45 -6.11*log(x)
NO_x	Relative relation	1.53 -0.51*log(x)	1.92 -0.85*log(x)	1.16 -0.37*log(x)	1.21 -0.34*log(x)	1.13 -0.37*log(x)
	Resulting Regression	29,4-5,12*log(x)	65,7-31,17*log(x)	35,2-10,88*log(x)	23,4-6,42*log(x)	39,0 -12,36*log(x)

Table 3.6 : Equations des Droites de régressions déterminées selon Pleijel et al. (2004) pour les sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons

Les relations entre les concentrations NO_2 et de NO_x atmosphériques calculées à la distance x=0 (C_0^{NO2}/C_0^{NOx}), et les données de comptage du trafic routier (Tableau 3.3) montrent graphiquement (Figure 3.8) un effet du trafic global composé des VL et des PL sur la contribution azotée sous forme de NO_2 et de NO_x estimée au niveau de l'axe de la chaussée (car le NO réagit rapidement à la sortie du pot d'échappement pour former du NO_2).

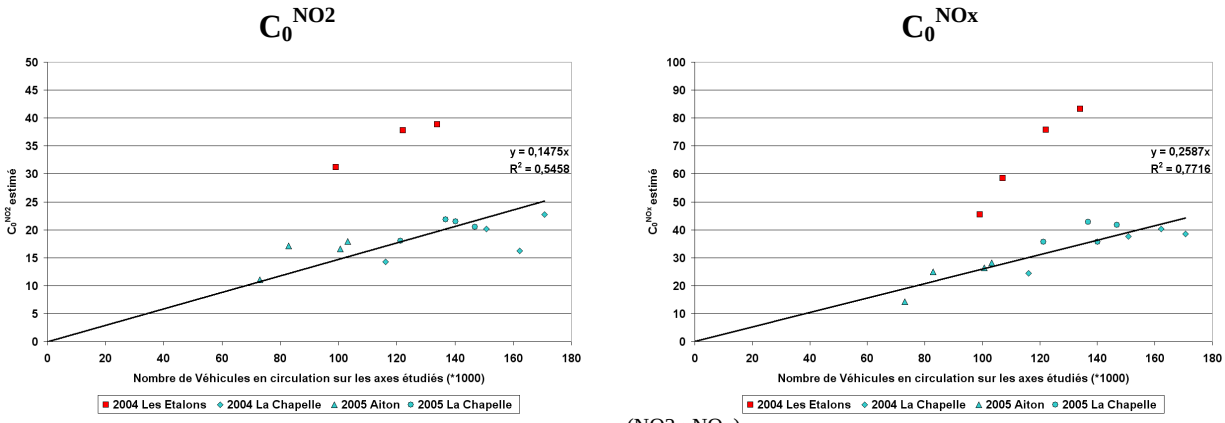


Figure 3.8: Relations entre les concentrations $C_0^{(NO2\ ;\ NOx)}$ atmosphériques calculées à la distance x=0, et les données de comptage du trafic routier Tout type de Véhicules (TV)

3.12 L'analyse des isotopes stables : variations du $\delta^{15}N$

Les rapports $^{15}N/^{14}N$ minimum et maximum des feuilles de Molinie collectées au cours des différentes périodes d'exposition de 15 jours sont respectivement de –2.99‰ et +16.69‰. L'enrichissement de la Molinie ($\delta^{15}N$) varie de 0.16‰ à 18.31‰ sur les sites aux cours des saisons estivales d'expérimentation.

3.12.1 La détermination de Cb^{15N} (Background Concentration)

Les valeurs du rapport isotopique mesuré au niveau des points les plus éloignés des axes de circulation peuvent être considérées comme proches du rapport isotopique de fond. Les courbes de variations du rapport isotopique en fonction de la distance à l'axe de la chaussée, pour chaque période expérimentale, tendent à converger vers une valeur commune qui correspond à la valeur d'enrichissement isotopique de fond, C_b^{15N} (Tableau 3.8). Ainsi, en appliquant le modèle logarithmique, le rapport isotopique exprimé en tant que C_b^{15N}, a été déterminé à partir des analyses effectuées sur la Molinie.

Chaque régression linéaire est utilisée afin de déterminer la valeur de fond du $\delta^{15}N$, à l'exception du site d'étude routier de "La Chapelle" (valeur erronée : 2nde quinzaine du 2nd mois d'exposition (Période 3.2) de 2005) qui présente une sous-estimation de la valeur de C_b^{15N}.

Année / Site		2004 Les Etalons		2004 La Chapelle		2005 Aiton		2005 La Chapelle	
Période		1	2	1	2	1	2	1	2
^{15}N	curves x-intercept	2.49	1.99	3.61	3.71	2.51	2.89	3.11	~~7.51~~
	Cb^{15N}	-2.49	1.54	-3.85	-2.08	0.75	0.78	-2.01	~~28.79~~
N	curves x-intercept	2.16	1.77	3.95	3.84	2.17	1.87	4.26	3.04
	Cb^{N}	0.03	5.40	0.02	0.55	3.75	4.55	-6.22	-2.88

Tableau 3.7 : Détermination du bruit de fond Cb^{15N} et Cb^{N} des sites routiers et autoroutiers de Aiton, La Chapelle, et Les Etalons

Les valeurs de C_b^{15N}, variant de -2.5 à 1.5‰, sont proches des valeurs de $\delta^{15}N$ des feuilles de Molinie avant exposition. Pour la seconde période expérimentale réalisée sur le site routier de "La Chapelle", la valeur de C_b^{15N} a dû être extrapolée en raison d'une valeur erronée, différant de plus de 5‰ par rapport aux autres estimations réalisées (A été prise en tant que C_b^{15N}, la valeur estimée lors de la 1ère période expérimentale de 2005 sur le site de La_Chapelle). Comme pour les traitements des données de NO_x atmosphérique précédemment effectuées, les valeurs de C_b^{15N} ont été soustraites aux mesures de rapport $^{15}N/^{14}N$ effectuées lors des 2 années.

3.12.2 La détermination de C_{rel}^{15N} et des C_0^{15N}

Les références C_{ref}^{15N} correspondent aux mesures obtenues à partir de l'analyse du rapport $^{15}N/^{14}N$ des feuilles de Molinie prélevées au niveau des points de mesures localisés au plus près des voies de circulation.

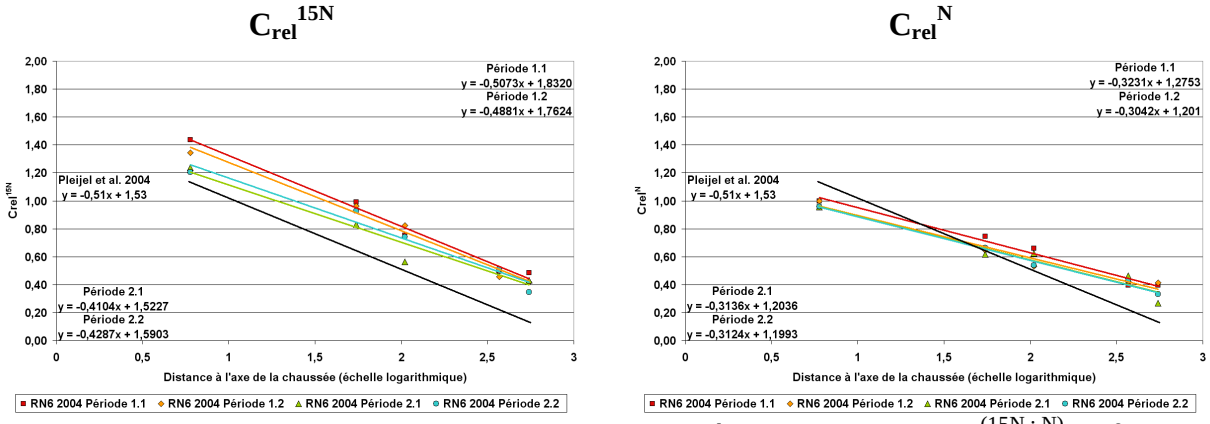


Figure 3.9 : Relations entre les concentrations atmosphériques relatives $Crel^{(15N\ ;\ N)}$ en fonction de la distance à la chaussée (m). Site de La_Chapelle (RN6) 2004.

La contribution relative en azote des voies de circulation, C_{rel}^{15N}, a été calculée sur la base de l'équation 3 pour chacun des sites d'étude et pour chacune des périodes afin d'avoir l'ensemble des observations sur une échelle commune, en valeurs relatives (Figure 3.9).

Dans une seconde étape, les valeurs de C_0^{15N} ont été déterminées pour chacun des sites et pour chacune des périodes d'exposition qui correspond à une influence routière spécifique. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 3.8.

Year / Site		2004 Les Etalons				2004 La Chapelle				2005 Aiton				2005 La Chapelle			
Period		1.1	1.2	2.1	2.2	1.1	1.2	2.1	22	11	12	21	22	11	12	21	22
^{15}N	X-intercept	2.492	2.492	1.990	1.990	3.611	3.611	3.710	3.710	2.511	2.511	2.894	2.894	3.114	3.114	2.287	3.197
	Y-intercept	2.341	2.504	1.816	1.973	1.832	1.762	1.523	1.590	1.642	2.029	1.498	1.462	1.593	1.629	2.147	1.559
	$C0^{15N}$ Value	21.35	19.55	13.36	16.80	16.11	19.74	13.41	15.98	9.12	12.86	4.99	9.90	11.17	14.00	11.71	19.83
N	X-intercept	2.157	2.157	1.769	1.769	3.947	3.948	3.838	3.839	2.167	2.167	1.871	1.871	4.255	4.255	3.043	3.044
	Y-intercept	1.937	2.026	1.755	1.502	1.275	1.201	1.204	1.993	1.273	1.311	1.248	1.195	1.949	2.150	1.641	1.404
	$C0^{N}$ Value	34.04	28.55	21.95	28.29	17.97	20.30	14.38	16.42	11.43	14.09	10.29	11.62	18.13	15.34	14.48	17.59

Concentrations relatives : X-intercept : Droite de Regression quand Y=0.00 (log); Y-intercept : Droite de Régression quand X=0.00

Tableau 3.8 : Détermination des valeurs d'émission C_0^{15N} / C_0^{N} des sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons

3.12.3 Les effets du trafic sur les concentrations atmosphériques des oxydes d'azote

La relation de Pleijel appliquée aux différents sites expérimentaux (exception faite du site Les_Etalons), démontre que la contribution en ^{15}N du trafic routier diffère significativement en fonction du site pris en considération, de la distance d'impact des oxydes d'azote et également de l'année d'expérimentation. (Tableau 3.9).

Year / Site		2004 Pleijel Site	2004 Les Etalons	2004 La Chapelle	2005 Aiton	2005 La Chapelle
$\delta^{15}N$	Relative relation	1.53 -0.51*log(x)	2.16 -0.96*log(x)	1.68 -0.46*log(x)	1.66 -0.62*log(x)	1.73 -0.62*log(x)
	Resulting Regression	29,4-5,12*log(x)	17.8-7.89*log(x)	16.3-4.46*log(x)	9.2-3.48*log(x)	14.2-4.85*log(x)
N	Relative content relation	1.53 -0.51*log(x)	1.81 -0.92*log(x)	1.22 -0.31*log(x)	1.26 -0.63*log(x)	1.79 -0.49*log(x)
	Resulting Regression	29.4-5.12*log(x)	28.2-14.36*log(x)	17.3-4.43*log(x)	11.9-5.87*log(x)	16.4-4.60*log(x)

Tableau 3.9 : Droites de régressions déterminées à partir des travaux de Pleijel et al. (2004) pour les sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons

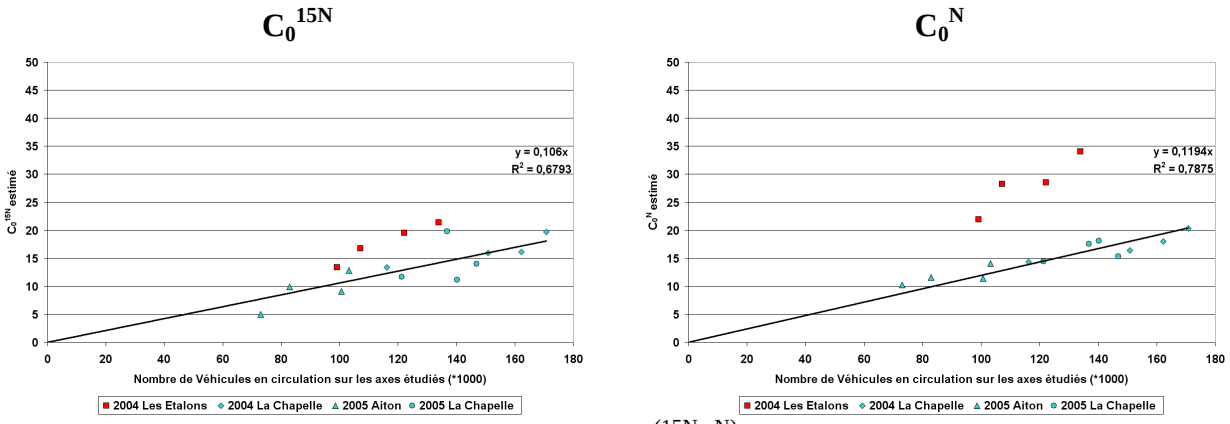


Figure 3.10 : Relations entre les concentrations $C_0^{(15N\ ;\ N)}$ atmosphériques calculées à la distance x=0 m et les données de comptage du trafic routier Tout type de Véhicules (TV)

Comme pour les concentrations de NO_x atmosphériques, les relations entre le rapport isotopique calculé à la distance x=0 et les données de comptage des véhicules (Véhicules Légers

et Poids Lourds) empruntant l'axe de circulation (Figure 3.10) montrent graphiquement un effet du trafic sur le rapport isotopique estimé à l'axe de la chaussée.

3.13 L'analyse du contenu en azote total des feuilles de Molinie

Les concentrations minimales et maximales en azote total mesurées au cours des différentes périodes d'exposition de 15 jours dans les feuilles de Molinie sont respectivement de +1.8 et de +33.0 $mg.g^{-1}$ MS. Les valeurs d'enrichissement en azote des plants ont ainsi varié, tous sites confondus, entre 0.2 et 21.4 $mg.g^{-1}$ de matière sèche.$Quinzaine^{-1}$ au cours des 2 années.

3.13.1 La détermination de C_b^N

Les plus faibles valeurs d'enrichissement azoté ont été mesurées dans les feuilles de Molinie situées sur les points les plus éloignés des voies de circulation. Les relations entre l'enrichissement en azote de la Molinie et la distance (m) (log(x) par rapport à l'axe de la chaussée de la voie de circulation prise en considération) ont été étudiées pour chacun des sites retenus au cours des deux saisons expérimentales.

L'enrichissement de fond en azote (C_b^N) a été déterminé pour l'ensemble des périodes (et chaque site) à partir du contenu en azote foliaire. Les droites de régression linéaires des différentes périodes expérimentales convergent vers une valeur commune d'enrichissement azoté qui peut être considéré comme l'enrichissement en azote de fond des sites, C_b^N (Tableau 3.7).

A l'exception d'un groupe de mesures, les valeurs C_b^N (enrichissement de fond) sont principalement négatives et comprises entre -0.45 et -10.50. Ces valeurs négatives traduisent une diminution du contenu azoté des feuilles de plants de Molinie. Ces valeurs de C_b^N déterminées ont été soustraites de l'ensemble des mesures réalisées sur les sites d'étude, pour les deux saisons.

3.13.2 La détermination de C_{rel}^N et des C_0^N

La C_{ref}^N de chaque site est la valeur d'enrichissement en azote des parties aériennes des plants de Molinie, aux points les plus proches des axes de circulation. Comme pour l'analyse des variations atmosphériques des concentrations de NO_x, l'équation de Pleijel (Eq 3) a été utilisée afin d'obtenir l'ensemble des périodes de mesures sur une même échelle et de déterminer la contribution relative en azote des axes routiers, C_{rel}^N. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 3.8.

Pour toutes les périodes d'expositions (à l'exception du site de "La Chapelle"; Année 2005; une valeur erronée en 2nde quinzaine du 2nd mois d'exposition (Période 2.2), distance de diffusion inférieure à 310 m (X-intercept)), les distances estimées d'enrichissement en azote sous l'effet du trafic routier, étaient supérieures à 350 m. Cependant, comme précédemment dans la partie consacrée aux NO_x atmosphériques, une valeur beaucoup moins grande de « l' X-intercept » a été déterminée pour le site "Les Etalons", due probablement à la configuration topographique particulière en semi-tranchée du site. Les valeurs de C_0^N estimées grâce à la relation de Pleijel diffèrent de manière significative en fonction du site d'étude et des périodes expérimentales.

3.13.3 Les effets du trafic sur les concentrations atmosphériques des oxydes d'azote

La relation logarithmique (Eq (3)) a été utilisée afin de déterminer la constante k des relations (pente des droites) et des équations générales définissant la diffusion de l'azote à proximité des axes de circulation.

3.14 L'effet du nombre de véhicules sur les valeurs de C_0

La relation entre l'augmentation du contenu azoté des plants de Molinie calculées à la distance x=0 (**C_0**) et les comptages du trafic routier exprimés en nombre de Véhicules Légers et de Poids Lourds, sont présentées sur la Figure 3.11. Une relation linéaire est déterminée entre les valeurs de C_0 calculées à la distance x=0, et le trafic routier Tout Véhicules (Figure 3.11). Les équations des régressions linéaires s'appliquent aux concentrations atmosphériques de NO_2 (ppm), pour les rapports $^{15}N/^{14}N$ (‰) ainsi que pour l'enrichissement en azote de la Molinie ($mg.g^{-1}$ de matière sèche) sont proches avec des pentes de l'ordre $0.12.10^{-3}$.

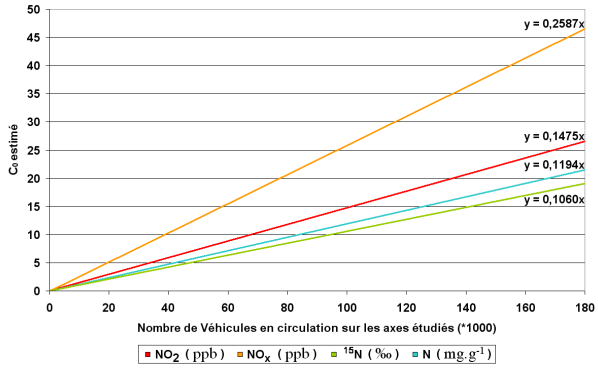


Figure 3.11 : Relation entre le trafic global et la concentration calculée au point 0

Cette figure montre que les différents paramètres sont corrélés au trafic global, et que la relation appliquée pour calculer C_0 est cohérente et généralisable à tous les processus mettant en jeu des effets de diffusion d'espèces gazeuses (ou particulaires). Les NO_x sont logiquement en concentration plus forte que le NO_2. Indirectement, on peut estimer la forme NO comme le différentiel entre ces deux paramètres pour un niveau de trafic donné.

3.15 L'azote et l'accroissement de la biomasse sèche des parties aériennes de Molinie

L'accroissement minimum de la biomasse sèche (BM) aérienne de la Molinie mesuré sur le site de La_Chapelle au point le plus distant de la RN6 (550 mètres) était globalement inférieur à 200 mg de MS pour des expositions de 15 jours (9 plants de Molinie prélevés et 3 brins par plant soit $7mg.brin^{-1}$)). L'accroissement de BM décroît avec la distance à l'axe de la chaussée. L'accroissement maximum de MS peut dépasser 1300 mg par prélèvement par période de 15 jours (50 mg/brin) au cours des 2 campagnes 2004 et 2005 (Figure 3.12, Figure 3.13).

2004

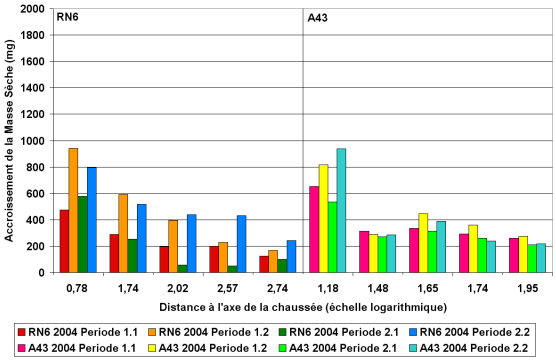


Figure 3.12 : Accroissement de la masse sèche des parties aériennes des plants de Molinie en fonction de la distance à l'axe des chaussées. Campagne 2004

2005

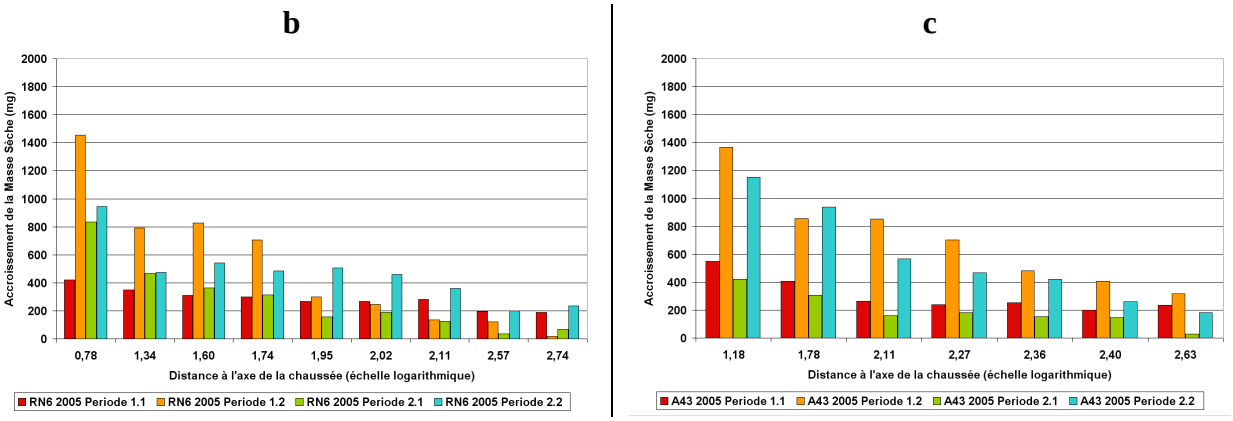


Figure 3.13 : Accroissement de la masse sèche des parties aériennes des plants de Molinie en fonction de la distance à l'axe des chaussées. a, Campagne 2004 RN6 et A43 ; b, Campagne 2005 RN6 ; **c,** Autoroute A43

Cet accroissement est certainement lié à la disponibilité de l'azote sous la forme NO_2 (seule forme utilisable par la plante avec la forme ammoniacale qui n'a pas été mesurée). La MS produite par les plantes est linéairement corrélée à la concentration moyenne de la quinzaine étudiée, tout type d'infrastructure confondu. La plante initialement carencée en azote répond donc très bien à cet apport anthropique par un gain de croissance (Figure 3.14).

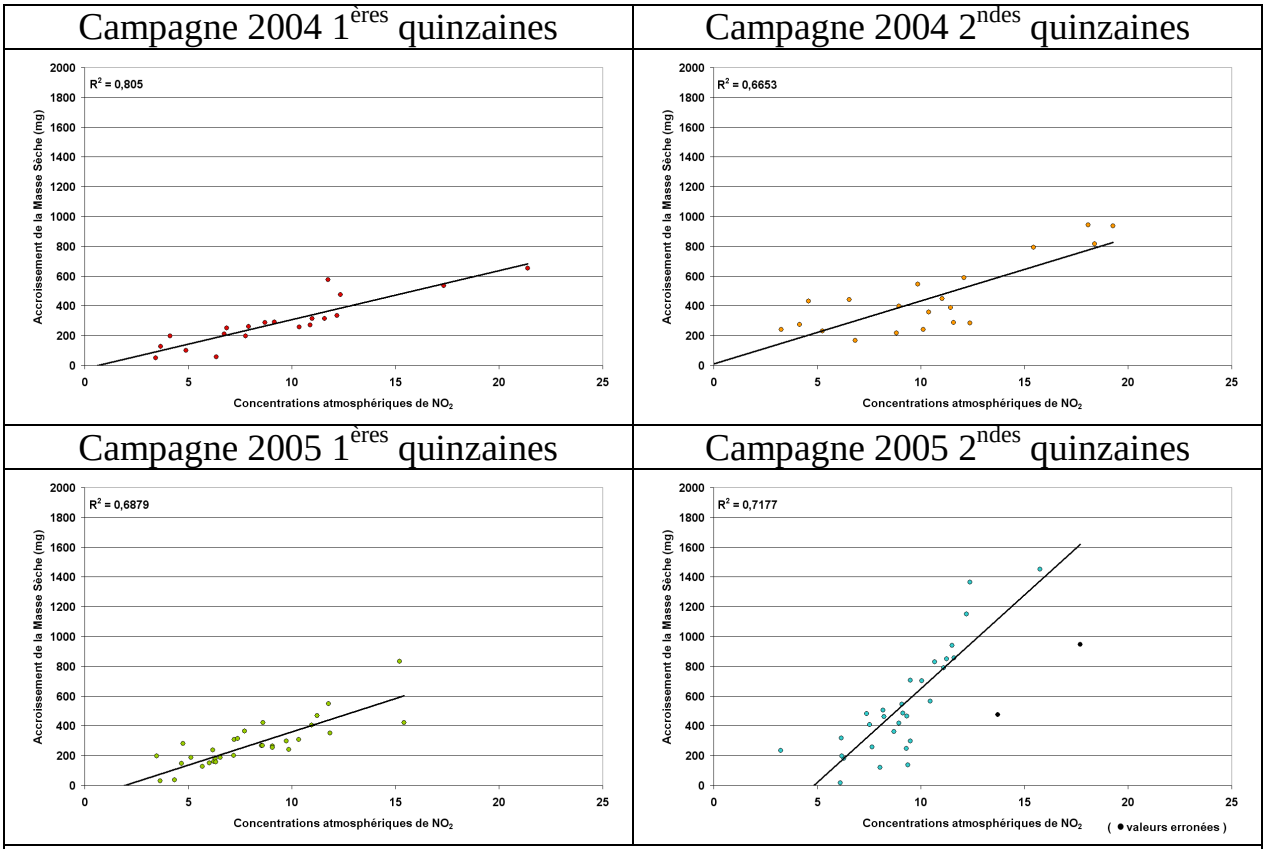


Figure 3.14 : Accroissement de la Masse Sèche de Molinie en fonction des concentrations atmosphériques de NO_2 (Mesure par Capteurs Passifs)

En revanche, on constate que, contrairement à la campagne 2005 d'exposition des plants de Molinie aux émissions azotées routières et autoroutières (facteur 2), au cours de 2004,

le facteur d'accroissement de la masse sèche entre les 1ères et 2ndes quinzaines ne dépassait pas 1,35. L'analyse statistique a mis également en évidence cette différence d'effet du NO_2 atmosphérique sur la croissance des plants de Molinie (effet positif significatif uniquement en 2005). Cette différence n'a pu être expliquée.

3.16 L'analyse statistique

3.16.1 L'effet du NO_2 atmosphérique

Le traitement des données a été effectué selon l'hypothèse d'une influence du NO_2 atmosphérique (forme assimilable par la plante) sur le $\delta^{15}N$, l'enrichissement en azote et la croissance des plants de Molinie. Les résultats du traitement sont présentés dans le Tableau 3.10.

De 94 à 96% des variations en 2004 et de 83 à 89% des variations en 2005, du rapport $^{15}N/^{14}N$ des feuilles de Molinie sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le modèle. De même, 91 à 95% des variations de l'enrichissement en azote des plants de Molinie sont expliquées significativement (*** $p<0,001$). On constate pour les deux un effet positif très hautement significatif de la variable **NO_2 atmosphérique** ainsi qu'un effet négatif très hautement significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique).

Seulement 6 à 11 % des variations de croissance des plants de Molinie sont expliquées par le modèle. On constate un effet significatif de la variable **NO_2 atmosphérique** sur la croissance en 2005 uniquement confirmant les observations faites précédemment (Figure 3.14). On ne constate pas d'effet significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique) au cours des deux années d'exposition et ce quelque soit le site d'exposition. Cette absence d'effet significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** est liée notamment à la très faible influence de cette dernière sur les variations de croissance des plants de Molinie au cours de la première quinzaine d'exposition (Figure 3.13).

Année	Site	Variations	Modèle		NO_2 atmo		Log.Distance	
			R^2	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F
2004	A43	$\delta^{15}N$	0,96	***	356,98	***	15,59	***
		N	0,95	***	301,03	***	16,92	***
		Croissance	0,06	ns	1,60	ns	0,03	ns
	RN6	$\delta^{15}N$	0,94	***	176,43	***	25,01	***
		N	0,98	***	835,84	***	3,59	ns
		Croissance	0,08	ns	1,83	ns	0,00	ns
2005	A43	$\delta^{15}N$	0,83	***	98,46	***	49,91	***
		N	0,91	***	118,68	***	184,61	***
		Croissance	0,11	*	4,03	*	0,31	ns
	RN6	$\delta^{15}N$	0,89	***	188,35	***	30,31	***
		N	0,91	***	161,37	***	76,18	***
		Croissance	0,10	*	4,04	*	0,01	ns

Tableau 3.10 : Modèle 1 d'explication des variations du rapport $^{15}N/^{14}N$, de l'enrichissement en azote et de la croissance des feuilles de Molinie

3.16.1 L'effet du trafic routier et autoroutier

Le traitement des données a été effectué selon l'hypothèse d'une influence du trafic routier ou autoroutier sur le $\delta^{15}N$, l'enrichissement en azote et la croissance des plants de Molinie. Les résultats de ce traitement sont présentés dans le Tableau 3.11.

De 71 à 84% des variations du rapport $^{15}N/^{14}N$ des feuilles de Molinie sont expliquées significativement (*** $p<0,001$) par le modèle. De même, de 81 à 93% des variations de

l'enrichissement en azote des plants de Molinie sont expliquées significativement (*** p<0,001). On constate pour les deux un effet positif très hautement significatif de la variable **Trafic Total** sur les axes A43 et RN6 ainsi qu'un effet négatif très hautement significatif de la variable **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique).

Seulement 5 à 9 % des variations de croissance des plants de Molinie sont expliquées par le modèle. On ne constate pas d'effet significatif des variables **Trafic Total** et **Distance à l'axe de la chaussée** (échelle logarithmique).

Année	**Site**	**Variations**	Modèle		Trafic Total Tout Véhicules		Log.Distance	
			R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
2004	A43	$\delta^{15}N$	0,86	***	84,10	***	146,50	***
		N	0,81	***	50,55	***	110,94	***
		Croissance	0,05	ns	1,14	ns	0,77	ns
	RN6	$\delta^{15}N$	0,83	***	38,29	***	143,20	***
		N	0,93	***	242,53	***	214,72	***
		Croissance	0,08	ns	1,56	ns	1,52	ns
2005	A43	$\delta^{15}N$	0,71	***	38,35	***	92,97	***
		N	0,88	***	79,04	***	309,60	***
		Croissance	0,10	ns	3,26	ns	2,36	ns
	RN6	$\delta^{15}N$	0,84	***	98,18	***	256,50	***
		N	0,82	***	42,78	***	263,32	***
		Croissance	0,09	*	3,23	ns	3,79	(*)

Tableau 3.11 : Modèle 2 d'explication des variations du rapport $^{15}N/^{14}N$, de l'enrichissement en azote et de la croissance des feuilles de Molinie

Partie 4 : Discussion / Conclusion

3.16 La validité du modèle logarithmique

Nous avons établi une relation négative hautement significative entre les concentrations de NO_x atmosphériques (capteurs passifs) sur les différents sites expérimentaux mis en place en vallée de Maurienne et la distance à la chaussée des axes routiers et autoroutiers. Dans des configurations de terrain planes, sans obstacles à la diffusion de la pollution, les concentrations en oxydes d'azote à proximité des voies de circulation diminuent linéairement avec la distance (log) à la chaussée. Ce type de régression linéaire a été utilisé par plusieurs auteurs analysant la pollution véhiculaire avec de fortes variabilités temporelles (Gilbert et al., 2003 ; Pleijel et al., 2004; Jerrett et al., 2007). Nos résultats sont en accord avec d'autres auteurs américains, hollandais, suédois et canadiens (Rodes and Holland, 1981 ; Roorda-Knape et al., 1999 ; Gilbert et al., 2003 ; Pleijel et al., 2004 ; Gilbert et al., 2005 ; Gilbert et al., 2007). En effet, les droites de régression obtenues sont globalement très similaires à celles établies par Pleijel (Suède) et Gilbert (Canada) même si les paramètres des équations diffèrent. Nos observations permettent de confirmer la relation exponentielle décroissante NO_x/distance à l'axe routier et les très faibles concentrations de NO_x au-delà de 300 m. Nos résultats ont permis de démontrer l'applicabilité du modèle de Pleijel à la situation particulière d'une vallée de montagne et d'évaluer les valeurs d'émissions (C_0) au niveau des axes étudiés au cours de 8 périodes d'exposition (2004 et 2005).

Pleijel et al. (2004) soulignent que les processus de diffusion de la pollution azotée à proximité d'infrastructures routières sont dépendants des conditions de rugosité du milieu (une forte rugosité limite la dispersion et se traduit par des gradients de diffusion plus faibles), de la vitesse du vent ainsi que de la stabilité de la masse d'air, et, du point de vue de la chimie atmosphérique, de la concentration locale en ozone (polluant secondaire pouvant interagir avec les NO et ainsi modifier les gradients de diffusion de la pollution azotée). Le site Les_Etalons (A43), confirme cet effet « milieu », avec un profil en tranchée présentant des pentes importantes. La dispersion des oxydes d'azote et les régressions linéaires liant les concentrations en azote à la distance à l'axe de la chaussée (log) sont modifiées du fait de la rugosité du terrain. Les mesures chimiques et biologiques aboutissent aux mêmes conclusions, à savoir une surestimation de la contribution de l'A43 au droit de l'axe de la chaussée ($C0^{NOx}$; $C0^{15N}$; $C0^{N}$). On notera que, malgré des variations entre sites, la constante k déterminée en Maurienne est proche de la valeur évaluées en Suède par Pleijel et al. (Pleijel et al., 2004).

Aussi, nous pouvons considérer que, en configuration plane, seul l'habitat situé à une distance inférieure à 300 m des axes de circulation est soumis à l'influence des NO_x émis, limitant les zones d'impact strictement au fond de vallée. On peut poser l'hypothèse d'une faible diffusion latérale des NO_x dans les zones de rétrécissement encaissées de la vallée comme le démontre le site Les_Etalons. La diffusion serait également relativement limitée en hauteur comme le montrent des mesures sur une tour en Allemagne (Imhof et al., 2005). De plus, la rugosité du couvert végétal forestier interviendra négativement sur la dispersion. Des études de terrain seront à réaliser pour vérifier l'impact des oxydes d'azote au niveau forestier à partir des analyses de ^{15}N dans les cernes et les aiguilles d'Epicéa (Saurer and al, 2004).

3.17 L'utilisation de la Molinie à l'étude des NO_x

3.17.1 La réponse à l'azote de l'air

Au plan écologique, la molinie est largement répandue dans les milieux naturellement pauvres en azote en raison d'une dégradation lente de la matière organique (sols à pH acide,

hydromorphes, pauvres en minéraux azotés) et de ce fait est capable de répondre fortement aux apports azotés.

Le protocole de culture utilisé a permis d'obtenir des plants de Molinie homogènes avant exposition avec un contenu global en azote permettant une proportionnalité de la réponse à l'azote avec les émissions de NO_2. Sur les périodes de 15 jours, on peut penser que les apports d'azote par les pluies sont minimes par rapport aux apports atmosphériques (faible section des pots et lessivage possible sur les feuilles).

Cette approche est cependant limitée à la période estivale puisque comme beaucoup de poacées, le zéro de croissance interdit une étude au cours des autres saisons. Si on se réfère au Raygrass, plante fourragère largement utilisée, le zéro de croissance se situe au voisinage de 9°. De plus, même si les plants de Molinie sont homogènes, l'accumulation d'azote par la plante n'est pas dépendante du seul niveau de NO_x atmosphérique (et donc des émissions) mais aussi de tous les facteurs abiotiques qui caractérisent l'environnement et qui peuvent modifier soit l'entrée des oxydes d'azote soit les processus métaboliques d'utilisation de la ressource azotée aboutissant aux gains de matière sèche. Ceci vaut pour toutes les plantes utilisées pour la bioindication. Nous n'avons pas eu le temps de tester les effets des NO_x sur le Raygrass largement utilisé comme plante modèle en Europe pour les métaux lourds. Cependant notre choix s'est porté sur la Molinie en raison de ses caractéristiques écologiques de nitrophile.

3.17.2 La Molinie et la diffusion des oxydes d'azote

Le gradient de concentration en polluants azotés en fonction de la distance à l'axe des chaussées (RN6 et A43) est la seule variable permettant d'expliquer l'augmentation de la biomasse, du contenu en azote total et de l'enrichissement en isotope 15 de l'azote des plants. La relation logarithmique de la distance à l'axe de la chaussée définie par Pleijel et al. (2004) est donc bien établie pour les mesures effectuées lors les 4 périodes d'exposition des années 2004 et 2005 des plants de Molinie et a permis une évaluation des valeurs d'émissions (C_0 d'enrichissement en azote) au niveau des axes étudiés en fonction du trafic. La réponse devient moins perceptible au-delà de 300 m de l'axe en zone plane, comme avec les capteurs passifs. Cependant, quelle que soit la technique utilisée, chimique ou biologique (tubes à diffusion passive/Molinie), on ne peut séparer la part des NO_x provenant des véhicules utilitaires de type Poids Lourds des véhicules particuliers (Véhicules Légers), ni du type de motorisation employée.

Ainsi, la méthode de bioaccumulation par les végétaux tels que la Molinie nécessite de prendre en compte des paramètres physiologiques faciles à acquérir tels que la croissance (surface foliaire, biomasse sèche aérienne) ou plus élaborés (discrimination isotopique) qui permettent d'avoir une intégration des effets d'un paramètre donné sur une période de 15 jours.

3.17.3 La Molinie et le rapport $^{15}N/^{14}N$

Les mesures dans les parties aériennes de Molinie montrent une augmentation de l'azote total et du rapport $^{15}N/^{14}N$ d'autant plus forts que les plantes sont proches des infrastructures routières et autoroutières. Ceci indique que le ^{15}N issu de la circulation des véhicules est absorbé et stocké dans la plante. Les distances pour avoir le bruit de fond Cb, sont dans l'ensemble proches de celles calculées avec les capteurs.

La modification de la signature des oxydes d'azote ($\delta^{15}N$) issus de gaz d'échappement de véhicules à moteurs a largement été étudiée en France en milieu urbain et à proximité des axes routiers (Widory, 1999 ; Widory, 2007). Les émissions des véhicules à motorisation diesel majoritaires (100% des PL et plus de 50% des VL) ont des valeurs de $\delta^{15}N$ positives que l'on retrouve dans l'azote de la molinie. Les relations linéaires entre enrichissement isotopique, contenu en azote total, et augmentation de biomasse aérienne en relation avec le trafic routier

soulignent que l'on peut avoir accès avec cette espèce d'une manière relativement légère à la connaissance de l'impact horizontal d'un trafic dans un milieu donné. Ces changements de signature isotopique des émissions véhiculaires sont en accord avec les modifications de $\delta^{15}N$ observées par Saurer (2004) sur les aiguille et les cernes de l'Epicea selon un gradient de distance de 20 à 1000 m par rapport aux axes de circulation lors de travaux menées afin d'étudier les flux d'azote dans des écosystèmes forestiers soumis à une pollution routière.

Des relations significatives entre les données atmosphériques collectées à l'aide des capteurs passifs, la modification du contenu en azote ainsi que le rapport $^{15}N/^{14}N$ des parties aériennes de Molinie montrent que cette plante peut être utilisée comme un complément utile aux études de surveillance de la pollution atmosphérique associée aux émissions véhiculaires.

Concernant les émissions à proximité des axes routiers ou autoroutiers, si la relation logarithmique de la distance à l'axe de la chaussée établie à partir des travaux de Pleijel et al. (2004) est bien établie pour les 3 paramètres chimiques et biologiques étudiés, il en est de même de la relation entre la variable trafic (définie comme étant le nombre de véhicules total TV en circulation sur les axes routiers et autoroutiers) et les valeurs C_0 des NO_x atmosphériques, du contenu en azote et du rapport $^{15}N/^{14}N$ des parties aériennes de Molinie.

Des relations significatives entre les données atmosphériques collectées à l'aide des capteurs passifs, la modification du contenu en azote ainsi que le rapport $^{15}N/^{14}N$ des parties aériennes de Molinie montrent que cette technique peut être envisagée comme un complément utile aux études de surveillance de la pollution atmosphérique associée au émissions véhiculaires. Cependant, quelle que soit la technique utilisée, chimique ou biologique (tubes à diffusion passive/Molinie), on ne peut séparer la part des NO_x provenant des véhicules utilitaires de type Poids Lourds des véhicules particuliers (Véhicules Légers), ni du type de motorisation employée (essence ou diesel).

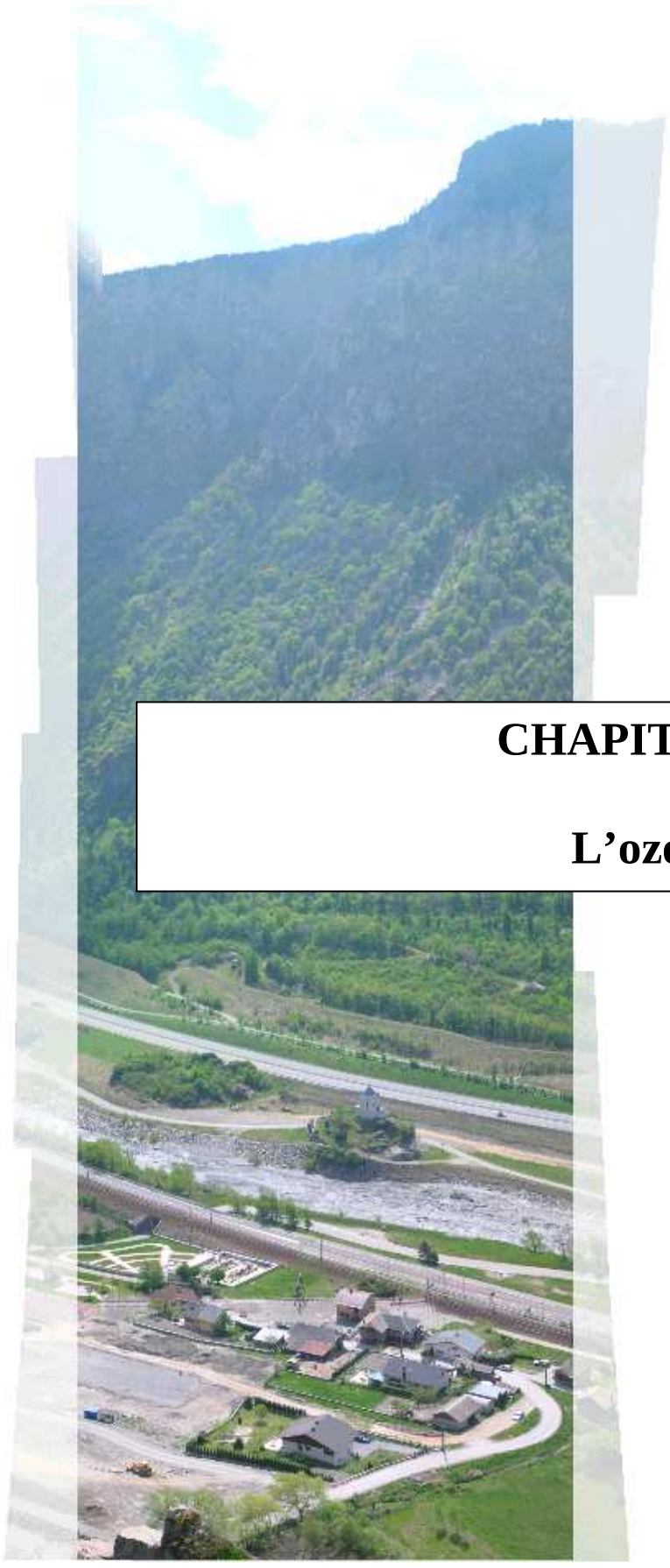
Les mesures du rapport $^{15}N/^{14}N$ dans les couches supérieures du sol n'ont pas montré de variations significatives tant du point vue temporel que spatial.

En conclusion, les apports d'azote par les émissions véhiculaires sont suffisamment importants pour induire chez des plants de Molinie cultivés en conditions limitantes une augmentation significative du contenu en azote total, une modification du rapport $^{15}N/^{14}N$ et une forte croissance des parties aériennes. Ces modifications chez le végétal en relation avec les concentrations atmosphériques en oxydes d'azote ouvrent de nouvelles possibilités d'utilisation de ce végétal comme outil complémentaire pour les études de surveillance des niveaux de pollution atmosphérique et de modification de compétition des espèces des zones de bord de route liées aux émissions azotées véhiculaires.

Afin d'optimiser les résultats obtenus au cours de cette étude, il serait nécessaire :

- d'établir un maillage plus serré en multipliant le nombre de sites d'exposition et en les répartissant sur l'ensemble de la vallée, tout en essayant de limiter les variations interstationnelles (configuration topographique plane identique des sites) afin d'étudier la répartition spatiale de la pollution azotée en vallée de Maurienne,
- de développer des modèles d'influence de paramètres topographiques tels que l'angle de la pente afin de modéliser avec l'aide de modélisateurs l'influence de la rugosité sur le gradient de dispersion de la pollution azotée
- d'analyser la variabilité interannuelle des réponses pour le paramètre augmentation de biomasse pour finaliser cette méthode « Molinie ».

De plus il serait également intéressant de mesurer les activités enzymatiques liées au métabolisme azoté induites par le NO_2 et les possibilités de redirection de l'azote vers les organes de stockage chez la Molinie, espèce pérenne. La force de ce puits pourrait conduire à une sous estimation des apports azotés par la seule mesure de l'azote dans les parties aériennes du végétal.



CHAPITRE IV

L’ozone

Chapitre 4 : La pollution oxydante par l'ozone en Maurienne

Partie 1 : Introduction à la pollution oxydante

L'ozone (O_3) est un composé très réactif issu de la réaction de l'oxygène avec sa forme atomique en présence de rayonnements UV (Parmentier and Garrec, 1994; Mégie, 1996; Martiny and Petit, 2002). Présent dans la stratosphère, il constitue la "couche d'ozone" (entre 10 et 40 km d'altitude). Dans la troposphère (entre 0 et 10 km), il est associé à la "pollution photochimique" et à la dégradation de la qualité de l'air dans les pays industrialisés.

En moyenne, le taux d'ozone est actuellement de 30 à 50 ppb ; il a doublé dans les cent dernières années et des modèles prévoient une forte augmentation au cours des années à venir (Collins et al., 2000). La quantité d'ozone est exprimée en $\mu g.m^{-3}$ d'air ou en ppb ($2\ \mu g.m^{-3} \sim 1$ ppb). L'ozone est un indicateur de la pollution liée aux activités humaines et principalement au trafic automobile. Les concentrations en ozone dans les agglomérations de plus de 100 000 habitants sont mesurées quotidiennement par des stations fixes ou mobiles, essentiellement par absorption UV. La connaissance de la répartition spatio-temporelle des concentrations locales de polluants gazeux reste cependant imparfaite en raison, d'une part, d'un maillage des sites de mesures relativement large, et d'autre part, des difficultés rencontrées dans la mise au point de modèles.

4.1 Les mécanismes de formation de l'ozone

L'ozone présent à une altitude moyenne de 25 km au-dessus de la surface du globe joue le rôle d'écran protecteur des UV courts. Au niveau des régions montagneuses, une fraction de l'ozone stratosphérique peut faiblement diffuser vers la troposphère. Toutefois, la contribution moyenne à la troposphère est faible et estimée à 7 ppb sur la moyenne des maximas d'ozone. Aux basses altitudes, les propriétés oxydantes de l'ozone le rendent particulièrement toxique.

4.1.1 Les réactions de "formation-destruction" de l'ozone

L'ozone stratosphérique représente 90% de l'ozone atmosphérique. En effet, c'est par son cycle de "formation-destruction" (Cycle de Chapman) que l'ozone filtre la plus part des rayonnements ultraviolets. Ainsi ce cycle de l'ozone (cycle $O_2/O_3/O_2$) se réalise à grande échelle, en altitude, par photodissociation d'une molécule de dioxygène en oxygène atomique sous l'influence de rayonnements UV courts. ($\lambda < 242$ nm ; Annexe 4.1), suivie de la recombinaison de l'oxygène moléculaire avec une molécule de dioxygène formant ainsi de l'ozone. Le cycle se poursuit par l'effet des UV de plus grande longueur d'onde ($\lambda < 325$ nm) qui provoquent la dissociation de l'ozone formé. Ce cycle est actuellement perturbé par les composés halogénés (fréons).

4.1.2 Les réactions de "formation-destruction" de l'ozone troposphérique

Les rayonnements UV qui traversent l'atmosphère sont filtrés et les longueurs d'ondes UV qui atteignent le sol sont comprises entre 350 et 400 nm. L'ozone troposphérique est donc issu de réactions complexes à partir d'autres précurseurs que l'oxygène lui-même, en particulier les oxydes d'azote (NO_2) issus des combustions (Jenkin and Clemitshaw, 2000) ; on parle de pollution photochimique. La pollution photochimique désigne un mélange complexe de polluants issus de plusieurs réactions chimiques dans l'air, sous l'effet du rayonnement UV solaire, à partir

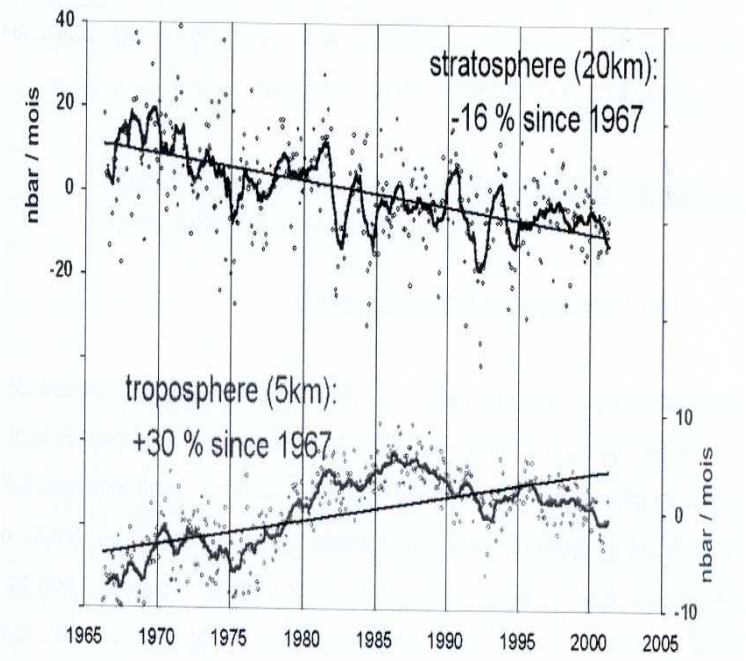


Figure 4.1 : Variations mensuelles de la pression partielle en ozone à 5 km et 20 km d'altitude au dessus de l'observatoire du Hohenpeissenberg (Allemagne). Source : Max Planck Institute for Chemistry, Atmospheric Chemistry Departement (http://www.atmosphere.mpg.de)

de composés précurseurs (polluants primaires) émis par des sources naturelles et les activités humaines (oxydes d'azote, composés organiques volatils, monoxyde de carbone). L'ozone troposphérique est le principal polluant secondaire issu de ces réactions photochimiques. Directement liée aux activités humaines, notamment dans le domaine des transports, la production de ce polluant est associée à celle de nombreux autres composés gazeux et particulaires aux propriétés acides ou oxydantes telles que les aldéhydes (formaldéhyde), les composés organiques nitrés, l'acide nitrique, les PAN (PéroxyAcylNitrates) et l'eau oxygénée. L'évolution de la pollution photochimique est devenue préoccupante. L'impact sur la santé publique peut être significatif (Conseil supérieur d'hygiène publique, 1996). Les taux moyens d'ozone rencontrés en Europe sont généralement inférieurs à 15 ppb (moyenne horaire) mais peuvent atteindre 80 ppb, voire plus dans certains secteurs. Certains auteurs avancent l'hypothèse que les teneurs en ozone augmentent de 0,5 % par an (Collins et al., 2000; ADEME, 2001) et l'abondance des différents précurseurs de l'ozone dans la troposphère joue donc un rôle primordial dans l'importance des réactions de destruction ou de production d'ozone.

Aussi, des modèles ont été développés afin de prévoir les concentrations d'ozone au niveau mondial dans les années à venir. Collins et al. ont développés un modèle STOCHEM qui a permis d'estimer les concentrations d'ozone en 2030 pour un scénario ne prévoyant aucun contrôle des émissions de précurseur de l'ozone (Annexe 4.2).

4.1.2.1 Les réactions en atmosphère non polluée

Dans la troposphère, les UV courts (λ<335 nm) sont suffisamment filtrés pour permettre une très faible photodissociation de l'ozone. En revanche, les longueurs d'onde comprises entre 350 et 450 nm sont suffisamment énergétiques pour qu'une molécule de dioxyde d'azote (NO_2) subisse une photodissociation rapide, génératrice d'oxygène radicalaire (Figure 4.2) réagissant avec le dioxygène de l'air pour former de l'ozone et du monoxyde d'azote (NO) (Réaction 1). L'oxydation de ce dernier par l'oxygène de l'air via une suite de réactions génère ainsi du dioxyde d'azote. L'oxydation par une molécule d'ozone déjà formée permet sa

destruction et la régénération du dioxygène et du dioxyde d'azote. La réaction d'oxydation avec O_2 (3) est très lente, en revanche, celle de NO avec O_3 est très rapide (4). La réaction 4 constitue une réaction dite de piégeage de l'ozone. Ainsi, en présence de concentrations très faibles en NO_x, la production d'ozone sera réduite. En l'absence d'hydrocarbures, ces réactions constituent le "cycle photodynamique des oxydes d'azote", qui se traduit par un équilibre dynamique photostationnaire entre NO_2, NO et O_3 sans accumulation significative d'ozone. La concentration d'ozone reste modérée, stabilisée au niveau de fond initial.

NO_2 + hν **(**350 nm**<**λ**<**450 nm**)** → **$O^{\bullet}$ + NO**	**(Réaction 1)**
$O^{\bullet}$ + O_2 → **O_3**	**(Réaction 2)**
2NO + O_2 → **2 NO_2**	**(Réaction 3)**
NO + O_3 → **NO_2 + O_2**	**(Réaction 4)**
= Oxydation de NO avec consommation d'O_3 **en l'absence d'autres oxydants (**radicaux $HO_2^{\bullet}$ et $RO_2^{\bullet}$) : **(4)**	

Figure 4.2 : Cycle simplifié de l'ozone au sein de la troposphère en atmosphère non polluée

Hors des zones urbaines et périurbaines (campagne), les NO_x peuvent provenir des activités des microorganismes des sols cultivés (Skiba et al., 1992).

4.1.2.2 Les réactions en atmosphère polluée

Les oxydes d'azote (NO et NO_2) sont abondamment générés par les activités humaines (combustion des hydrocarbures, pour le transport ou le chauffage...) et le NO_2 y est la molécule la plus facilement photolysable par les rayonnements UV. Toutefois les NO produits vont pouvoir réagir soit avec O_3 soit préférentiellement avec des radicaux libres issus de réactions faisant intervenir l'oxygène radicalaire provenant de la photolyse de l'ozone en présence de composés organiques volatils (COV). De ce fait, l'ozone ne réagissant plus préférentiellement avec les NO (comme en zone non polluée), va s'accumuler. De même, les PAN vont transporter l'azote réactif sur de grandes distances et libérer du NO_2 générateur de nouvelles molécules d'ozone (Figure 4.3 et 4.4).

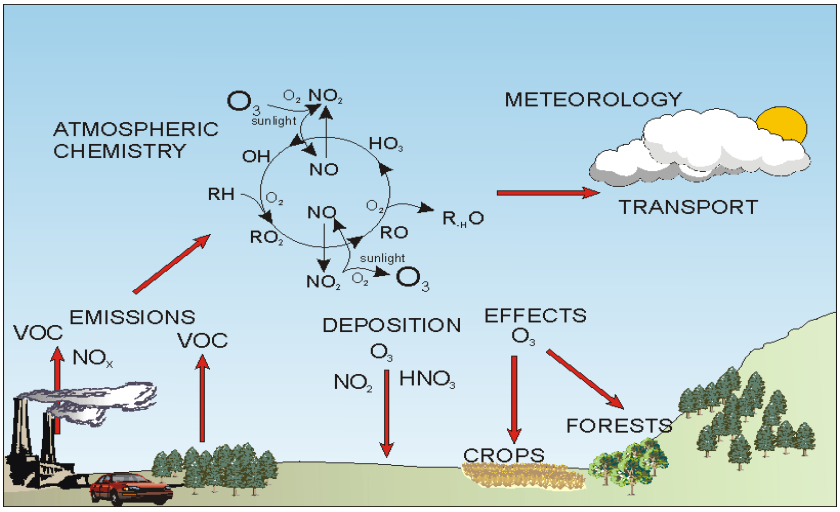


Figure 4.3 : Mécanismes simplifiés de production de l'ozone (Jenkin and Clemitshaw, 2000; Karlsson et al., 2000)

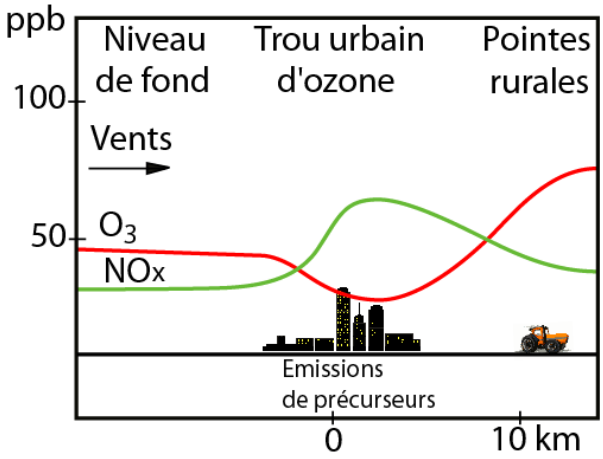


Figure 4.4 : Evolution des niveaux de NOx et de O_3

4.1.2.3 Le Bilan des réactions de "formation-destruction" de l'ozone

- En présence de forte pollution comme en milieu urbain et à proximité d'axes routiers et autoroutiers, d'importantes concentrations en polluants primaires, NO_x et COV, sont régulièrement enregistrées (plusieurs dizaines de ppb) du fait des émissions des foyers de combustion et du trafic automobile (Figure 4.4). La production d'ozone liée à la présence de NO_2, y est donc très forte, mais le monoxyde d'azote également présent (NO) se recombine avec l'ozone formé, limitant l'accumulation de ce dernier. La production nette d'ozone par molécule de NO_2 émise n'est plus alors que de 3 à 10 molécules en zone polluée (Promeyrat-Qotbi, 2001; Paul, 2002). Corrélativement, les plantes poussent mieux avec les apports azotés. Ainsi, dans une étude sur 3 ans à New York, il a été décrit un doublement de la biomasse de *Populus deltoides* par rapport aux zones périphériques et rurales.
- En présence de quelques ppb de NO_x, comme en zone périurbaine et rurale, (périphérie des moyennes et grandes agglomérations), sous le vent des panaches urbains, la présence de COV d'origine anthropique ou naturelle (Arey et al., 1995; Sharkey and Yeh, 2001) ne permet pas à l'ozone formé de réagir de manière privilégiée avec le NO présent. Les radicaux issus des COV, du CO et du CH_4 permettent la régénération du dioxyde d'azote sans consommation d'ozone par oxydation des molécules de monoxyde d'azote. N'étant plus détruit et étant soumis à des conditions favorables à la poursuite des réactions additionnelles avec les COV lors du déplacement des masses d'air, l'ozone s'accumule et les concentrations augmentent (Pandis et al., 1991; Mouvier, 1994). Ainsi, en zone rurale, chaque molécule de dioxyde d'azote émise participe à la formation de 10 à 100 molécules d'ozone avant de disparaître. Aussi, régulièrement, les régions rurales situées sous le vent des agglomérations, présentent-elles un niveau de pollution par l'ozone supérieur à celles des zones urbaines lorsque la production de NO cesse (Figure 4.3 et 4.4) (Hewitt and Rashed, 1990; Hewitt and Rashed, 1990; Hewitt and Rashed, 1991; Promeyrat-Qotbi, 2001). Cependant, les mesures en milieu rural demeurent limitées, le contrôle quotidien de la qualité de l'air n'étant obligatoire que pour les villes de plus de 100 000 habitants.

La production d'ozone résulte du transport des précurseurs primaires à distance des sources d'émissions. De plus, l'ozone généré peut être transporté à plusieurs dizaines de km de la zone urbaine considérée. Ainsi, les régions Ouest et Sud-Ouest de Paris sont-elles régulièrement soumises à la pollution oxydante issue de la circulation parisienne en conditions anticycloniques avec des vents de secteur NE. Les valeurs atteintes ont largement dépassé le seuil d'alerte de 180 $\mu g.m^{-3}$ plusieurs fois au début du mois d'août 2003, atteignant 243 $\mu g.m^{-3}$ à Rambouillet

(Source : AirParif). Les modèles de Prev'air (www.prevair.com) ont aussi montré que l'O_3 généré dans ces conditions peut être transporté beaucoup plus loin vers l'Ouest et le Sud-Ouest.

4.1.3 Les sources de COV

La pollution par l'ozone est liée à la présence de précurseurs (NOx et COV). La relation entre les concentrations en précurseurs et la production d'ozone n'est pas linéaire et, suivant l'abondance relative des divers réactifs, il y aura production nette ou destruction de l'ozone. La teneur en ozone mesurée est le bilan net des processus de production, de transport, d'absorption par les plantes et de destruction par contact avec les surfaces. Les principaux producteurs de NO_x et de COV sont les régions largement industrialisées et/ou urbanisées, dans lesquelles d'importantes concentrations sont régulièrement enregistrées simultanément pour ces deux polluants primaires. Les COV peuvent avoir aussi une origine naturelle (végétaux, forêts de résineux émettrices de terpènes (Dizengremel, 2001). Ces terpènes sont responsables des faibles teneurs en O_3 dans les zones non polluées. Leur émission dépend des conditions météorologiques locales.

4.2 Les conditions météorologiques et l'accumulation de l'ozone

La production d'ozone est fortement dépendante des conditions météorologiques et en particulier d'une forte insolation nécessaire aux réactions photochimiques (>8h d'ensoleillement ininterrompu ou interrompu de façon très brève). Des températures supérieures ou égales à 20°C sont également favorables à la formation d'ozone. Ceci correspond en France à des conditions météorologiques anticycloniques caractérisées par des vents faibles ou nuls (< 5 $m.s^{-1}$) et parfois une inversion des températures, responsable d'une faible dispersion, qui vont permettre l'accroissement de la concentration en ozone. De telles conditions sont généralement observées au cours des périodes printanières et estivales, pendant lesquelles les plus fortes concentrations en ozone sont enregistrées. Ainsi, aux Etats Unis, le National Research Council (1991) a proposé une formule très empirique et peu applicable dans d'autres lieux, s'appuyant sur les données météo : $O_3 = \exp(a) \times Temp^{b} \times Wind\ speed^{c} \times Relative\ humidity^{d} \times Solar\ radiation^{e}$. Krupa et al. ont proposé une optimisation en couplant données météo et capteurs passifs (Krupa et al., 2003).

Ainsi, la production d'ozone au sein de la troposphère est un processus particulièrement complexe dépendant d'un grand nombre de paramètres. Lorsque toutes les conditions favorables à la production d'ozone sont réunies, des épisodes de pollution sont alors régulièrement observés. Lors de ces "pics d'ozone", dont la durée peut d'étendre sur plusieurs jours, les concentrations en ozone enregistrées peuvent excéder 100 ppb soit 200 $\mu g.m^{-3}$.

4.3 Les conditions météorologiques et la dispersion des polluants secondaires

Les polluants secondaires sont étroitement associés aux conditions météorologiques (ensoleillement, température) et au transport des masses d'air contenant les polluants primaires. Les facteurs météorologiques suivants sont donc à prendre en compte, plus particulièrement dans les vallées alpines (Bacci et al., 1990) et à proximité des autoroutes.

- Le vent

Le vent est responsable du transport, de la distance de dispersion et de la dilution des polluants primaires. La direction des vents dominants va être un facteur important puisque le côté sous le vent est souvent le plus contaminé (Hewitt and Rashed, 1990). Ce facteur est important en Maurienne, où des vitesses de 10-15 $km.h^{-1}$ sont relevées tout au long de la journée de l'aval vers l'amont (vent anadrome). On peut donc penser que la pollution

présente puisse avoir d'une part une origine locale et d'autre part d'une origine plus lointaine véhiculée par ce vent de vallée qui peut transporter et ainsi disperser les polluants sur toute la longueur de la vallée en quelques heures en été.

- La pression atmosphérique

Elle intervient indirectement sur le mouvement des masses d'air. Les dépressions ou basses pressions entraînent une bonne dispersion des polluants par mouvement de masses d'air à l'inverse des hautes pressions ou anticyclones.

- L'intensité lumineuse

La formation de l'ozone est dépendante de la présence des UV. L'ensoleillement est donc nécessaire à la formation de l'ozone (Guderian et al., 1985; Promeyrat-Qotbi, 2001)

- La température

Lorsque les températures sont basses, les gaz sont moins mobiles (Promeyrat-Qotbi, 2001). De plus, la réaction du dioxyde d'azote produisant l'ozone dépend de la température. La différence de température entre deux couches d'air (air chaud au-dessus de l'air plus froid) peut conduire à la formation d'une couche d'inversion de la température pouvant bloquer la dispersion des polluants (couvercle thermique) et induisant l'accumulation de ces derniers.

4.4 La détermination de seuils de concentration en ozone pour la protection du vivant

4.4.1 L'ozone et la santé humaine

La détermination de seuils de concentrations en ozone pour la protection de la santé humaine, définie par la directive européenne 92/72/CEE du 21 septembre 1992, résulte essentiellement d'observations toxicologiques et épidémiologiques. Ainsi, les épisodes de pollution par l'ozone sont responsables d'irritations oculaires et d'altérations des voies aériennes supérieures provoquant toux et perturbations de la fonction respiratoire chez les individus sensibles (enfants et asthmatiques) (Ballaman, 1993; Guicherit and Roemer, 2000; Mudway and Kelly, 2000; D'Amato et al., 2001; Taylor, 2001).

4.4.2 L'ozone et les atteintes à la végétation

Depuis les premières descriptions de nécroses sur le tabac (Mukammal,1965) de nombreuses études écotoxicologiques et écophysiologiques sur le caractère phytotoxique de l'ozone (Treshow, 1970; Bell and Cox, 1975; Guderian et al., 1985) ont permis l'établissement d'indices d'exposition et de valeurs seuils pour la protection de la végétation (UNECE, 1993, 2000). L'indice d'exposition le plus couramment utilisé pour la protection de la végétation est l'AOT40 (Accumulated Over a Threshold of 40 ppb). Cet indice, exprimé en ppb.h, est défini comme la somme des différences entre la moyenne horaire supérieure à 40 ppb et la concentration de 40 ppb pour toutes les heures dont le rayonnement global est supérieur ou égal à 50 W/m^2 c'est-à-dire entre 8h et 20h d'avril à septembre. Les seuils critiques d'ozone à ne pas dépasser ont été fixés en 1993, au Congrès de Berne (UNECE, 1994) dans le cadre de la protection des espèces agricoles sur le concept de relation "dose-effet". L'établissement de ces valeurs seuils Les principaux critères pris en compte sont le rendement et l'apparition de lésions foliaires visibles.

Ainsi, deux niveaux critiques ont été établis :

- "*un niveau critique pour la réduction de rendement*" a été fixé à 5300 ppb.h, au-delà du seuil de 40 ppb (AOT40) d'ozone, accumulés durant les heures d'ensoleillement sur une période de 3 mois. Cette valeur est suffisante pour entraîner sur les cultures les plus sensibles une réduction de 10% environ du

rendement. Une nouvelle norme a été fixée à 3000 ppb.h (AOT40) pour une diminution de rendement de 5% (UNECE, 2000) ;

- "*un niveau critique pour l'apparition de symptômes foliaires visibles*" fixé provisoirement à 700 ppb.h, au-delà du seuil de 40 ppb (AOT40) d'ozone, au cours des heures d'ensoleillement sur trois jours consécutifs.

Parallèlement, dans le cadre de la protection des espèces ligneuses, le seuil a été fixé à 10 000 ppb.h (AOT40) accumulés sur 24 heures et pour une durée de 6 mois.

Tout comme le SO_2 qui, par formation d'acide et d'espèces radicalaires en présence d'eau, entraînait des atteintes sévères à l'appareil foliaire, l'ozone atmosphérique va produire des altérations sur les feuilles des végétaux et peut être à l'origine dans les zones de grande culture de baisses de rendements (Rudorff et al., 1996; Davison and Barnes, 1998; Castell, 2000; Guidi et al., 2000; Ashmore, 2002; Fuhrer, 2003; Fuhrer and Booker, 2003; Karlsson et al., 2003; Morgan et al., 2003; Morgan et al., 2004; Pleijel et al., 2007). De nombreux travaux relatent les effets au niveau métabolique et moléculaire (Pell et al., 1997; Soda et al., 2000). Quelques auteurs modélisent les effets futurs de la présence chronique d'O_3 (Ballaman, 1993; Collins et al., 2000; Fuhrer and Booker, 2003).

Les corrélations établies entre les rendements observés et un indicateur de l'exposition du couvert à l'ozone (AOT40) sont aujourd'hui discutées (Emberson, 2001; Emberson et al., 2001; Emberson et al., 2003; Emberson et al., 2004). Aussi, il est admis qu'un nouvel indice d'exposition est à mettre au point et capable de mieux expliquer la réponse du végétal à un niveau de pollution donné en prenant en compte la dose absorbée plus que la seule dose présente dans l'atmosphère. Les standards cumulatifs, prenant en considération la dose reçue de polluants au-delà d'un certain seuil de concentration, constituent un critère plus approprié pour rendre compte de l'impact du polluant. De fait, la réaction de la plante résulte non seulement de la concentration atmosphérique et du temps d'exposition mais surtout du degré d'ouverture des stomates qui détermine la quantité d'ozone qui diffuse dans les tissus foliaires. La réponse physiologique de la plante à une pollution par l'ozone est directement liée à la quantité absorbée (CUO) ; aussi de nombreux travaux utilisent le formalisme ohmique pour calculer la quantité d'ozone qui pénètre dans le végétal en fonction du niveau de pollution et des paramètres déterminant le degré d'ouverture des stomates, en particulier la lumière, le déficit de pression de vapeur et l'humidité édaphique (Grantz et al., 1995; Zeller et al., 1997; Castell, 2000; Grunhage et al., 2000; Massman et al., 2000; UNECE, 2000; Zeller and Nikolov, 2000; Nikolov and Zeller, 2003; Cieslik, 2004; Tuovinen et al., 2004; van Oijen et al., 2004; Filella et al., 2005; Gerosa et al., 2005; Nunn et al., 2005). Ainsi, Fillela et al. proposent comme critère l'OAD (potential ozone absorbed dose calculated over 15 consecutive days) plutôt que l'AOT40 sur le tabac Bel-W3 (Filella et al., 2005).

4.5 L'ozone et les végétaux

4.5.1 Les méthodologies d'étude des effets de l'ozone sur les végétaux

Trois niveaux d'approche complémentaires des effets de l'ozone sur les végétaux peuvent être envisagés :

- physiologique afin de déterminer les mécanismes biochimiques et moléculaires mis en place par la plante en réponse à une dose déterminée ;
- écophysiologique en conditions semi-naturelles par l'utilisation de la technologie de chambres à ciel ouvert ;
- écologique qui vise à déterminer la réponse du végétal en conditions naturelles.

4.5.1.1 L'approche physiologique

Dès la mise en évidence de la toxicité de l'ozone, les approches physiologiques en conditions contrôlées ont permis de déterminer les mécanismes moléculaires de réponse mis en place. Ces travaux ont fait appel à des techniques de fumigation dans des enceintes permettant de maîtriser tous les paramètres édaphiques et climatiques, sur la plante entière ou seulement un organe de la plante, par exemple sur la reproduction sexuée. Tous les paramètres de culture, substrat, état hydrique, température, déficit de pression de vapeur, intensité et durée d'éclairement sont contrôlés. En raison de la réactivité de l'ozone, la plupart des travaux décrivent les effets d'une seule fumigation de courte durée (quelques heures) avec des concentrations extrêmes (jusqu'à 600 ppb). Quelques auteurs exposent les plantes à des doses plus réalistes (100 ppb) sur des périodes d'une à plusieurs semaines. Le témoin est soumis à de l'air filtré (charbon actif) et le traité à de l'air d'abord filtré puis enrichi en ozone à la valeur souhaitée. L'approche physiologique est complémentaire de l'approche moléculaire et des gènes de réponse ont été caractérisés sur *Arabidopsis thaliana* (puces à ADN, (Matsuyama et al., 2002). Ces conditions expérimentales en conditions contrôlées miment les conditions naturelles. Cependant, en plein champ, la composante environnement et sa variabilité normale modifient les réponses (facteurs abiotiques, lumière, température, humidité édaphique et atmposphérique, facteurs biotiques). Aussi, une autre approche a consisté à mieux prendre en compte ces facteurs externes variables en cultivant les espèces étudiées en extérieur.

4.5.1.2 L'approche écophysiologique

Une approche "écophysiologique" plus proche des conditions naturelles repose sur l'utilisation, en plein champ, de chambres "à ciel ouvert" (Open-Top Chambers ou OTC). Ces serres en plastique sans toit, sont un compromis entre l'approche « tout contrôlé » du laboratoire et celles de plein champ. Ce matériel a été largement utilisé lors des études sur les pluies acides et les effets du dioxyde de soufre (travaux de J.P. Garrec) et pour les études sur l'ozone (Garrec and Kerfourn, 1989; Castell, 2000; Dizengremel, 2001). Il permet de cultiver simultanément de façon réaliste plusieurs plantes tout en contrôlant le bilan hydrique si nécessaire. Toutefois, ce matériel nécessite une logistique importante et a un coût de maintenance élevé.

4.5.1.3 L'approche écologique

Elle s'appuie sur des végétaux très sensibles, appelés bioindicateurs (Asta et al., 2002; Garrec and Van Haluwyn, 2002; Cuny et al., 2004), qui répondent très rapidement à l'ozone par des rougissements (Wollenveiller, 2003) ou des nécroses visibles à l'œil nu (tabac Bell W3) ou au microscope (Wollenveiller, 2003). Cette méthode est cependant tributaire de la variabilité interannuelle des conditions climatiques, la réponse des végétaux sensibles étant liée à l'ouverture des stomates qui dépend elle-même de l'eau dans le sol, du déficit de pression de vapeur de l'atmosphère et de la température.

4.5.2 L'action de l'ozone sur les végétaux

4.5.2.1 L'action au niveau cellulaire

Les cuticules étant considérées comme imperméables à l'ozone, l'entrée majeure vers les tissus foliaires se fait par la voie stomatique (Winner and Atkinson, 1986; Laisk et al., 1989). Les stomates sont constitués de deux cellules excitables délimitant une ouverture, l'ostiole, de surface variable et mettant en communication les espaces intercellulaires de la feuille avec le

milieu aérien environnant. Les stomates s'ouvrent normalement en présence de lumière le jour mais peuvent se fermer lorsque la réserve hydrique du sol s'épuise, permettant à la plante de survivre lors des épisodes de sécheresse. Durant le jour, c'est par cette voie que le CO_2, substrat de la photosynthèse, va diffuser et que dans le même temps, la vapeur d'eau va être émise à l'extérieur (transpiration). Ces deux flux sont en sens opposé lorsque la feuille est éclairée et les gradients de concentration entre l'extérieur et l'intérieur de la feuille expliquent ces diffusions (loi de Fick). Les calculs d'intensité photosynthétique et de CO_2 interne s'appuient sur le formalisme ohmique (Von Caemmerer and Farquhar, 1981; Sharkey et al., 2007). Les flux entrants d'O_3 dans la feuille dépendent donc, comme le CO_2, à la fois de la conductance stomatique (gs) et du gradient de concentration entre l'air et les tissus foliaires (Castell, 2000). La gs permet de calculer les quantités absorbées par la feuille (Reich, 1987; Castell, 2000; Grunhage et al., 2000; Massman et al., 2000; Zeller and Nikolov, 2000; Fuhrer and Booker, 2003; Nikolov and Zeller, 2003; Cieslik, 2004; Tuovinen et al., 2004; van Oijen et al., 2004; Filella et al., 2005; Fiscus et al., 2005; Gerosa et al., 2005; Nunn et al., 2005; Wieser et al., 2006). Aussi, les travaux actuels s'appuient-ils plus sur l'évaluation de la quantité d'ozone qui pénètre dans la plante que sur la dose mesurée dans l'air, à l'instar du Ci pour la photosynthèse par rapport au Ca.

Dans la cavité sous-stomatique, l'ozone peut réagir en premier avec les composés antioxydants pariétaux (ascorbate, système de détoxication) puis avec de nombreuses molécules constitutives de la paroi et de la membrane plasmique. L'ozone au contact des tissus foliaires se décompose très rapidement en dérivés radicalaires (Stadtler, S. and Ziegler, H., 1993)

La réactions initiales de dégradation de l'ozone donnent lieu à la production d'espèces actives de l'oxygène 'EAO, ou 'ROS' (Reactive oxygen species) et de péroxydes réagissant avec les lipides insaturés (Oxygène singulet O, Peroxydes d'hydrogène H_2O_2, radical peroxyde HO_2, anion superoxyde O_2^-*, radical hydroxyle OH* (Grimes et al., 1983) (Pell et al., 1997). Quelques unes de molécules sont biologiquement extrêmement réactives, notamment le radical hydroxyle OH*, et déclenchent une cascade de signalisation similaire à celle de l'attaque par

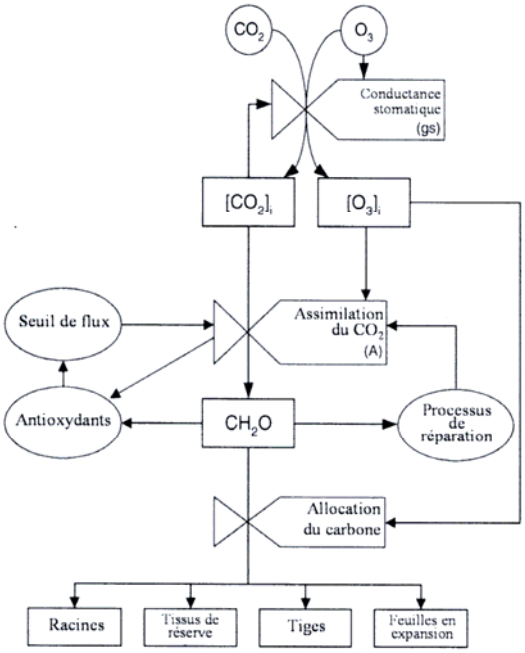


Figure 4.5 : Effets de l'ozone dans la feuille. D'après Furher and Brooker, 2003.

un pathogène. L'intensité et les cibles de ces processus initiaux sont variables et dépendent du flux entrant d'ozone par la voie stomatique et donc de sa régulation. Aussi, deux types de réponse à l'ozone ont été identifiées en fonction de l'intensité du stress oxydatif, soit pic soit

dose chronique (Pell et al., 1997). La voie de signalisation qui déclenche les réactions de la plante est probablement initiée dans l'apoplaste. Si les processus précis de détection restent encore peu connus (Kangasjärvi et al., 1994) trois mécanismes semblent être mis en place :

-**perception directe ou indirecte de O_3** et /ou production de formes actives de l'oxygène (ROS) par un récepteur apoplastique ;

-**modulation de la balance redox par l'action des oxydants (O_3 ou ROS)** sur la concentration en molécules impliquées dans leur élimination (Ascorbate, gluthation) ou le pool de NADPH/NADP. Les végétaux sont naturellement dotés de différents mécanismes de protection et produisent des molécules «antioxydantes» telles que l'ascorbate, des molécules réductrices (glutathion), ou des enzymes spécialisées (SOD = Superoxyde dismutase) qui éliminent les radicaux libres ou réparent les lésions provoquées par l'ozone (cycle de l'ascorbate ; (Castillo and Greppin, 1988; Zheng et al., 2000; Barnes et al., 2001)). Cependant cette réaction un coût énergétique pour la plante, au détriment de la production végétale et ces effets au niveau métabolique et moléculaire ont été synthétisés (Dizengremel, 2001; Bohler et al., 2007) ;

-**production de messagers secondaires** liés aux processus de peroxydation des lipides membranaires (Calatayud et al., 2003). Au niveau des membranes cellulaires, leur dégradation sous l'effet de l'ozone se traduit par une augmentation de leur perméabilité qui a été décrite en particulier par Pell et al. (1997) avec pour conséquence un raccourcissement de la durée de vie de la feuille. Des auteurs estiment que l'ozone accélère la sénescence, processus naturel qui se traduit par l'expression de nombreux gènes associés. Certains sont associés au catabolisme des macromolécules des protéines (cystéine protéinase, aspartique protéinase). Les conséquences d'une exposition à O_3 se traduisant par les mêmes symptômes, on peut supposer que ce sont les mêmes processus et gènes (Sharma and Davis, 1994; Pääkkönen et al., 1998; Sanderman et al., 1998) que ceux induits par un stress abiotique (sécheresse par exemple) qui sont impliqués, aboutissant à la mise en place d'un processus de vieillissement accéléré (Pell and Dann, 1991). Ces perturbations affectent le métabolisme (Salter and Hewitt, 1992) et déclenchent le processus d'apoptose (Programmed Cell Death) (Rao and Davis, 1999) et de lignification (Pasqualini et al., 2003; Cabane, 2004).

De plus, l'ozone transforme par oxydation des oxydes d'azote en acides, conduisant à la formation de protons et d'ions NO_3^- dans l'eau apoplastique.

Avec un stress en ozone modéré, les modifications biochimiques surviennent avant l'apparition de symptômes ou dommages visibles. L'ozone est suceptible d'avoir des effets sur :

- **la conductance stomatique** : l'ozone induit généralement une perturbation du fonctionnement stomatique consistant soit en un surcroît d'ouverture des stomates (faibles teneurs en ozone) soit en une fermeture irréversible (plus de 200 $\mu g/m^3$) (Heath, 1994; Heath, 1996). Ces perturbations provoquent des troubles de la régulation de la transpiration fragilisant ainsi la plante et la rendant par de-là même plus sensible au stress hydrique. A l'opposé, une fermeture stomatique limite l'entrée d'ozone et favorise ainsi la moindre absorption par la plante ;

- **les composants cellulaires** : l'action des dérivés de l'ozone au niveau des structures lipidiques provoque la péroxydation des lipides membranaires. Les radicaux peuvent également altérer l'alpha-tocophérol (vitamine E), privant ainsi la cellule d'un puissant système antioxydant. Les radicaux ont également une action au niveau des structures protéiques par l'oxydation des groupements sulfhydryls (-SH) des protéines membranaires en ponts disulfures (modification de la perméabilité membranaire). L'ozone inhibe également certaines activités enzymatiques tel que la nitrate-réductase et la synthèse des galactolipides.

- **l'altération des chloroplastes**, la diminution des chlorophylles (Bohler et al., 2007) et la réduction des flux d'électrons entre les photosystèmes (Saxe, 2002) : la production de NADPH, et d'ATP est affectée (Heath, 1994; 1996). L'altération des activités ATPasiques et des transporteurs membranaires peut ainsi consuire à une accumulation des ions Ca^{2+} dans la cellule (transporteur membranaire ATP-dépendant) et perturber par activation ou inhibition le fonctionnement d'enzymes ;
- **les réactions de carboxylation** : les groupements -SH de la RuBisCO peuvent être oxydés par les ROS dérivés de O_3, inhibant l'activité de carboxylation (Junqua et al., 2000; Dizengremel, 2001; Pelloux et al., 2001; Fuhrer and Booker, 2003).

Dans le même temps, la respiration et la photorespiration peuvent être augmentées (Castell and Lebard, 2003). De plus, les plantes C3 répondent à l'ozone en augmentant fortement l'activité phosphoenolpyruvate carboxylase par stimulation de la biosynthèse de l'enzyme (Dizengremel, 2001).

En cas d'exposition prolongée à de faibles concentrations d'O_3, la teneur en protéines foliaires diminue rapidement, essentiellement par perte de Rubisco (Pell et al., 1997 ; (Bohler et al., 2007)), comme on l'a décrit pendant la sénescence.

4.5.2.2 Les symptômes foliaires associés

Les symptômes apparaissent sous forme de rougissement, de petites taches colorées ou de nécroses réparties sur la face supérieure des feuilles, traduisant les altérations physiologiques au niveau des parenchymes palissadiques. L'ozone pénètre à l'intérieur de la feuille lorsque les stomates sont ouverts au cours de la journée et que la plante est en conditions hydriques favorables. Ce sont ces symptômes sur des végétaux sensibles cultivés ou naturels (tabac, cerisier, cornouiller) qui vont être utilisés pour caractériser la présence d'ozone et estimer les doses moyennes dans l'air.

Les lésions n'apparaissent qu'au-delà d'une concentration seuil en ozone, pendant une durée d'exposition déterminée. En effet, l'oxygène et l'ozone étant des constituants naturels de l'atmosphère, les végétaux se sont adaptés lors de la conquête du milieu aérien à la présence de ces oxydants. Ces lésions ont conduit de nombreux auteurs à les identifier avec précision afin de les utiliser comme indicateurs de pollution (Brandley, 1994; Brantley et al., 1994; Innes and Skelly, 1995; Schütz, 1995; Garrec and Livertoux, 1997; Skelly et al., 1999; Garrec and Van Haluwyn, 2002; Manning et al., 2002; Cuny et al., 2004).

En présence de concentrations importantes d'ozone dans l'air, généralement supérieures à 80 $\mu g.m^{-3}$ (soit environ 40 ppb), les mécanismes de protection des végétaux les plus sensibles à l'ozone sont incapables de prévenir les lésions tissulaires. L'ozone cause ainsi dans les tissus de la feuille des lésions directes qui se manifestent souvent par des ponctuations, un bronzage internervaire sur la face supérieure, des taches aqueuses ou une sénescence prématurée de la feuille par modification de la perméabilité cellulaire. Ainsi, il a été défini une dose cumulée sur un pas de temps horaire au-dessus d'une concentration de 40 ppb (1 $\mu g.m^{-3}$ = 0.5 ppb), ou AOT40. L'utilisation de plantes indicatrices réagissant lorsque ce seuil est dépassé a été réalisée sur des ligneux et des plantes herbacées sauvages (Vollenweider et al, 2003) dans leur milieu, sur 5 sites sélectionnés en Suisse.

4.5.3 Les effets de la sécheresse sur les végétaux et leur sensibilité à l'ozone

Les années 2003 et 2004 se caractérisent en Maurienne par un déficit pluviométrique important, qui les rapprochent de l'année 1976. Dans ces conditions, les plantes mettent en place des systèmes de régulation physiologiques et morphologiques afin de s'adapter aux épisodes de

stress hydrique. Ainsi, lorsque la réserve utile s'épuise dans les horizons superficiels en cas de forte évapotranspiration, et ce bien avant que la plante ne soit en état de contrainte hydrique, les racines superficielles synthétisent de l'ABA, hormone qui induit la fermeture précoce des stomates et la réduction les flux de transpiration afin de maintenir l'eau dans les tissus foliaires. Cependant, si la fermeture des stomates permet à la plante de limiter les pertes d'eau, elle réduit aussi l'entrée de CO_2 et la photosynthèse et, au final, la production de biomasse. Il en résulte qu'une fermeture stomatique partielle ou totale limite également l'entrée des polluants atmosphériques gazeux (King, 1986; King, 1987; King, 1988; King et al., 1988; Temple et al., 1988; Dixon et al., 1998; Le Thiec and Manninen, 2003). Ainsi, indirectement, la sécheresse exerce un effet protecteur sur l'appareil foliaire, en limitant les entrées de CO_2 et d'ozone et les pertes hydriques. Un effet similaire avait été décrit lors des études de la pollution par le SO_2 dans les années 1980. Cependant la production est réduite et les productions agricoles peuvent être diminuées (Felzer et al., 2007; Pleijel et al., 2007).

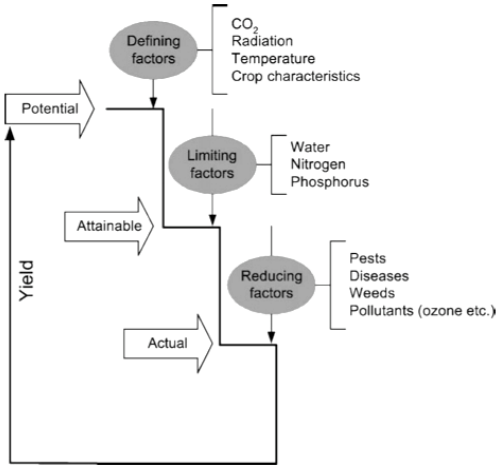


Figure 4.6 : Facteurs limitants du rendement en agriculture et effets de l'ozone. D'après Furher, 2003

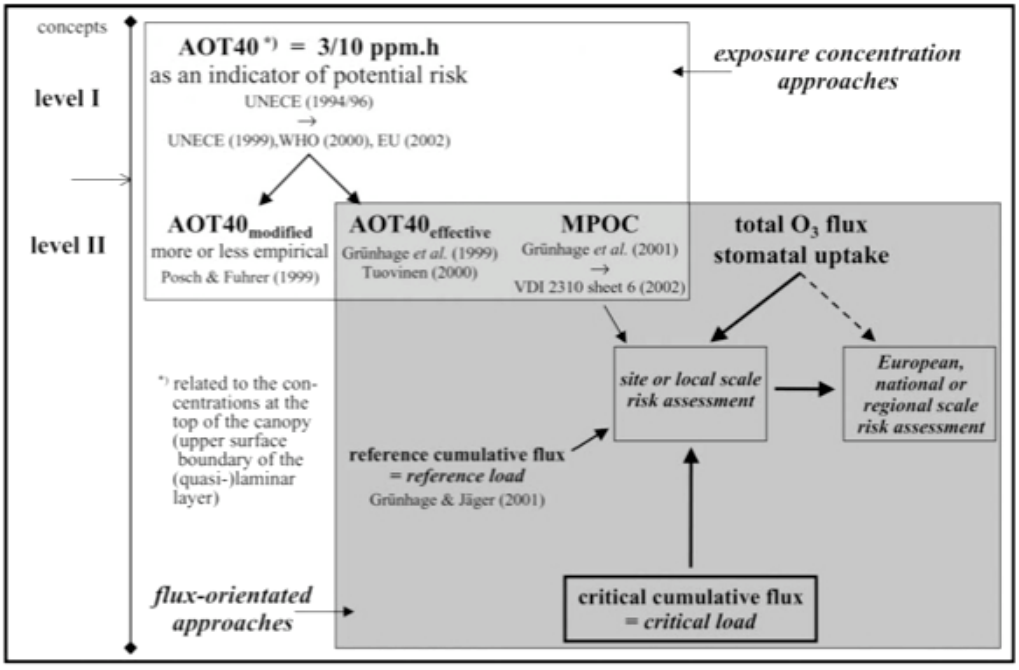


Figure 4.7 : Niveaux d'ozone cumulés et accumulation dans les plantes. D'après Grunhage and Jager, (2003).

4.5.4 L'impact sur les groupements forestiers

Les groupements forestiers sont généralement touchés par la pollution oxydante du fait de leur localisation à l'écart des villes et des émissions de COV par de nombreuses espèces de conifères. Aussi des symptômes similaires à ceux décrits à proximité des agglomérations et en conditions contrôlées ont été signalés aussi bien sur feuillus (Treshow, 1970) que sur espèces à aiguilles persistantes (Wittig et al., 2007). Les auteurs décrivent des désordres au niveau cellulaire (baisses de contenus en chlorophylles et même de chlorose ; réduction d'activité photosynthétique (Bohler et al., 2007)), au niveau tissulaire (réduction du transport phloémien des assimilats vers les sites puits) et synthèse de lignines (Cabané et al., 2004). De nombreux travaux ont été réalisés en chambre à ciel ouvert avec des doses connues d'ozone. La relation impact de l'ozone/sécheresse souligne ici encore le rôle protecteur de la fermeture des stomates.

De par la variabilité des situations géographiques, des conditions climatiques et édaphiques d'une part, de la sensibilité variable des espèces forestières d'autre part il n'est pas facile d'établir des modèles simples sur les effets de l'ozone sur les écosystèmes forestiers. Cependant les modèles prévoient des atteinte sévères dans les années à venir dans l'hémisphère Nord (Bytnerowicz et al., 2006). Par ailleurs quelques auteurs ont montré une légère augmentation de l'ozone avec l'altitude (Treshow, 1970; Lovett and Kinsman, 1990). On peut effectivement relever des effets sur les feuillages mais cet impact est la somme de composantes climatique, édaphique et physiologique ce qui rend l'approche et la modélisation délicate.

Le travail présenté repose sur l'utilisation des propriétés d'hypersensibilité du tabac du tabac Bell W3 pour analyser la répartition de l'ozone selon un maillage relativement serré dans la vallée de la Maurienne. En parallèle, l'approche fera appel aux techniques de mesures de l'ozone par capteurs passifs. De plus deux analyseurs UV serviront à mesurer l'ozone dans trois sites de référence. La combinaison de ces trois techniques est l'une des originalités de ce travail qui permettra d'avoir une cartographie « réaliste » de la pollution oxydante dans cette vallée.

Partie 2 : Matériels et Méthodes

4.6 Description de l'aire d'étude

Située dans le Sud-est de la France, au cœur de la chaîne de montagnes des Alpes internes du Nord, la vallée Maurienne est caractérisée par une topographie complexe avec d'importantes variations de la largeur de la vallée, des verrous glaciaires, des vallées latérales ainsi que des hauts pics. Sur la base de données altitudinales et climatiques, la vallée de l'Arc, la Maurienne, a été divisée entre trois parties : Basse-Maurienne (BM), Moyenne-Maurienne (MM), Haute-Maurienne (HM). La sub-division occidentale (BM : d'Aiton (405 m) à Saint-Jean-de-Maurienne (550 m)) correspond aux sites 1 à 21 (Figure 1). Inclus dans la chaîne de Belledonne, cette sub-division est soumise aux influences océaniques du climat sub-atlantique avec une pluviométrie moyenne annuelle de 1000 mm et une température moyenne annuelle de 10°C.

Abrité par les trois arêtes montagneuses de la chaîne des Alpes internes (Vanoise et Beaufortain au Nord, Briançonnais au Sud, Bauges Chartreuse et Belledonne à l'Ouest), la sub-division MM (de Saint-Julien-Montdenis (675 m) à Saint-Michel-de-Maurienne (795 m)) correspond aux sites numérotés de 22 à 31 (Figure 4.8). Cette seconde sub-division correspond à la partie centrale de la vallée et reconnue comme étant "une zone sèche" (ou de moindre humidité) avec une pluviométrie moyenne annuelle plus faible (environ 500 mm) et une température moyenne annuelle d'environ 7,6 °C. La sub-division MM inclut de nombreux complexes industriels et est plus densément peuplée que les autres parties de la vallée.

La sub-division HM (comprise entre Orelle (980 m) et Aussois (1500 m)) est la partie orientale de la vallée et correspond aux sites 32 à 38 (Figure 4.8). Cette zone borde l'Italie et la région industrialisée et densément peuplée du Piemont. Son climat est caractérisé par une pluviométrie annuelle accrue liée aux influences de vent du Sud (la Lombarde) et une diminution de la température moyenne annuelle (6.9°C). Les glaciers contribuent à la baisse de la température moyenne annuelle en produisant des courants atmosphérique froids descendants.

4.7 Dispositif expérimental

Trente-huit sites ont été choisis pour mettre en place des plants de tabac sensibles à l'ozone (Figure 4.8; Table 1). Les sites ont été utilisés de fin Juin à fin Septembre pendant les saisons estivales de 2004 et 2005. Les critères retenus afin de déterminer les sites (pour l'ensemble du réseau de biomonitoring) étaient : la répartition des biostations sur l'ensemble de la vallée, la proximité des forêts qui représentent les écosystèmes naturels sensibles, l'altitude, la distance à la route principale RN6 et à l'autoroute A43. Les plants ont été mis en place dans des sites urbains, semi-urbains et ruraux avec des altitudes variant de 300 m à 1500 m. Les sites sélectionnés correspondent à des conditions climatiques et environnementales variables. En outre, l'ensemble des biostations a été abrité de l'influence des vents directs et de la lumière directe du soleil qui peuvent affecter la réponse des plants à l'ozone.

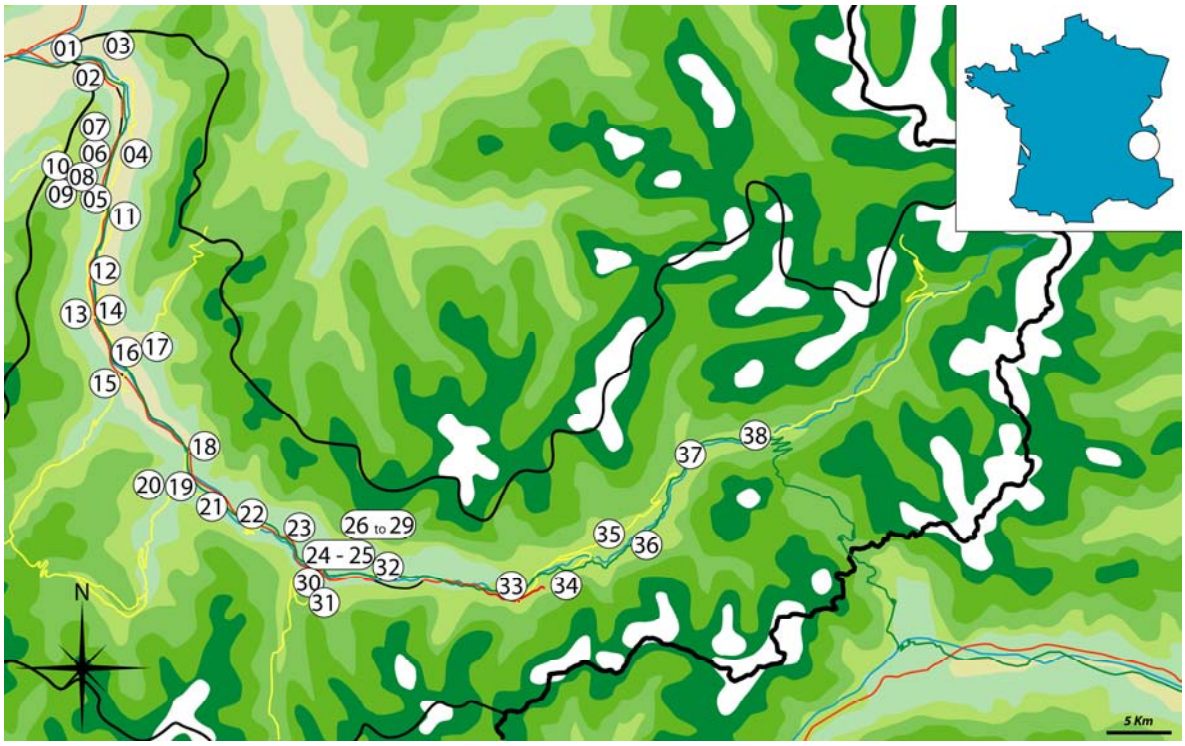


Figure 4.8: Carte de la vallée de la Maurienne et des sites de bio-surveillance mis en place au cours des saisons estivales 2004 et 2005.

Afin d'établir des comparaisons entre les évaluations biologiques et les mesures chimiques de niveaux d'ozone, plusieurs sites ont été équipés de tubes à diffusion passive (PDT, Gradko, UK), permettant ainsi la réalisation de mesures en parallèle. Les capteurs passifs ont été traités par le fabricant et les valeurs fournies après traitement avec +/- 6.9 % d'erreur. Douze sites sur 25 ont été choisis pour des mesures biologiques et chimiques en parallèle en 2004 et 19 sur 23 dans 2005.

Parallèlement à ces mesures biologiques et chimiques, les concentrations d'ozone ont été enregistrées en continu à l'aide de deux analyseurs UV d'ozone (Modèle 49 Thermo Environnement en 2004 et 2005 et Modèle 1003 RS SA Environnemental en 2005), calibrés selon des procédures standard de calibration. L'air filtré (0.2 µm) a été échantillonné via un tube téflon, à une hauteur de 2.5 m. Les données ont été collectées toutes les minutes, puis moyennées toutes les 10 minutes et stockées dans une centrale d'aquisition de données (Campbell 21X), avec simultanément les données météorologiques. Les analyseurs UV ont été installés sur deux sites de référence présentant des conditions climatiques des sub-divisions BM et MM. Pendant les deux saisons estivales 2004 et 2005, le premier site de référence était situé dans une zone rurale à Saint-Alban-des-Hurtières (SAH - Les Etalons, plateau, alt. 642 m, orienté à l'Est, Site 9 ; Figure 4.8). Le second site de référence rural a été sélectionné en 2005 près de Saint-Michel-de-Maurienne (SMM – La Buffaz, alt. 1000 m, orienté au Sud, pente 30-40°, Site 26 ; Figure 4.8).

Les données météorologiques (humidité Relative (HR, %), pluviométrie (mm), température (°C), rayonnement global (RG ; $W.m^{-2}$), la vitesse de vent ($m.s^{-1}$) et la direction (exprimée en degrés) ont été collectées sur chaque site de référence pendant les différentes campagnes afin de caractériser leurs conditions climatiques. Le Déficit de Pression de Vapeur (VPD) a été calculé toutes les trois heures à partir de la température de l'air et des valeurs de HR (Jones, 1992; Campbell et Normand, 1998), pendant toutes les périodes expérimentales.

Les données météorologiques ont été aussi utilisées afin d'étudier des interactions pos-

N°	Site d'étude	Altitude	Chimique		Biologique		N°	Site d'étude	Altitude	Chimique		Biologique	
			2004	2005	2004	2005				2004	2005	2004	2005
1	Aiton	405	-	-	+	-	20	Jarrier	1075	+	-	+	-
2	Montgilbert	560	+	+	+	-	21	Villargondran	670	-	-	+	-
3	Bonvillaret	715	+	+	+	+	22	Saint-Julien-Montdenis	675	+	+	+	-
4	Argentine	414	-	-	+	-	23	Saint-Martin-la-Porte	800	-	-	+	-
5	Saint-Pierre-de-Belleville	370	-	+	-	+	24	Saint-Michel-de-Maurienne A	735	-	+	+	+
6	La Clétaz	465	-	+	-	+	25	Saint-Michel-de-Maurienne B	844	-	+	-	+
7	Saint-Georges-des-Hurtières	575	-	-	+	-	26	La Buffaz *****	1040	-	+	-	+
8	St-Alban-des-Hurtières	525	-	-	+	-	27	Le thyl Dessous	1150	-	+	-	+
9	Les Champs *****	620	+	+	+	+	28	La Traversaz	1312	-	+	-	+
10	Col du Cucheron	1200	+	+	-	-	29	Le Thyl Dessus	1350	-	+	-	+
11	Epierre	369	-	-	+	-	30	Saint-Martin-d'Arc	780	-	+	+	+
12	La Chapelle	450	+	+	+	+	31	La Clapière	890	-	+	-	+
13	Saint-Remy-de-Maurienne	415	-	-	+	-	32	Orelle	980	+	+	+	+
14	Les Chavannes	450	-	-	+	-	33	Fourneaux	1050	-	-	+	-
15	Saint-Etienne-de-Cuines	467	+	+	+	-	34	La Norma	1360	-	+	-	+
16	La Chambre	470	-	-	+	-	35	Aussois	1500	+	+	+	+
17	Saint-Martin-sur-La-Chambre	570	+	+	+	+	36	Bramans	1230	+	-	-	-
18	Hermillon	580	+	+	+	+	37	Termignon	1300	+	-	-	-
19	Saint-Jean-de-Maurienne *****	550	-	+	+	+	38	Lanslebourg - MontCenis	1420	+	-	-	-

(*) =Site de Référence avec analyseur automatique UV ; Sites avec (+) ou sans (-) détecteur chimique et/ou biologique.

Table 4.1 : Liste des sites de mesure en vallée de Maurienne en 2004 et 2005. La numérotation des sites sera reprise dans les Figures suivantes.

sibles avec les réponses des plantes sensibles à l'ozone et analyser les limites d'utilisation du tabac Bel-W3 dans la biosurveillance de niveaux d'ozone dans des conditions de montagne. Le rôle des paramètres température et déficit de pression de vapeur (VPD) peut influencer la conductance stomatique et par conséquent les échanges gazeux de la feuille, et le flux d'ozone dans la feuille (Biondi et al., 1992; Grünhage et al., 1999). Par conséquent, le développement de dégâts foliaires dépend des niveaux d'ozone et des conditions climatiques locales (Benton et al., 1995; Peñuelas et al., 1999; Benton et al., 2000).

Les concentrations d'ozone mesurées sur le site de référence urbain de Saint-Jean-de-Maurienne (SJM - Savoie) ont été obtenues grâce à l'Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'air de la Région Savoie (l'Air APS) et comparées aux mesures d'ozone effectuées sur les sites ruraux.

4.8 Croissance des plants de tabac et évaluation de dégâts induits par l'ozone

4.8.1 Croissance des plants

Les graines des deux variétés de tabac utilisées, *Nicotiana tabacum* L. Bel-W3 (sensible à l'ozone avec un seuil de sensibilité d'environ 40 ppb.h^{1}) et Bel-B (considéré comme tolérant à l'ozone), ont été mises à germer sur un mélange neutre tourbe KTS2/vermiculite (2/1) dans une chambre de croissance (25°C, 14/10 h le jour/nuit, 70 % RH). Les plants âgés de trois semaines ont été transplantés dans des pots en plastique de 1 litre remplis du même mélange de sol et cultivés à 25°C dans une serre sous lumière naturelle pendant un mois. Un engrais à diffusion lente a été appliqué au mélange de sol (Osmocote Plus, NPK 15:11:13). Au stade 5 à 6 feuilles (en excluant les feuilles juvéniles de base), les plants ont été transplantés (dans le même mélange de sol et l'engrais) dans des conteneurs en plastique (3-L) équipés de quatre mèches de fibre de verre. Ce système permet une autonomie d'arrosage de 10 jours environ grâce au réservoir de 20 Litres d'eau placé sous des conteneurs. Chaque biostation était constituée de cinq plants de tabac sensibles (Bel-W3) et d'un plant de tabac résistant à l'ozone (Bel-B) destiné à l'évaluation de l'origine des lésions foliaires.

4.8.2 Exposition des plants à l'ozone

Les plants de tabacs ont été exposés sur les différents sites pendant deux semaines seulement afin de prévenir le risque de perte de sensibilité pouvant être induit par l'âge des plants. L'alimentation en eau à la capacité au champ, a permis de garantir une sensibilité optimale pendant chaque période de deux semaines d'exposition, de Juillet à Octobre.

4.8.3 Evaluation des effets biologiques par détermination de la surface foliaire nécrosée

Les niveaux d'ozone ont été évalués toutes les deux semaines en relevant visuellement le pourcentage de nécroses foliaires sur les plants de tabacs Bel W3 sensibles. Quatre feuilles jeunes pleinement développées, d'une longueur supérieure à 6 cm, ont été utilisées afin d'évaluer l'indice de dégâts foliaire (IDF) et ont été identifiées par un fil de coton liée autour du pétiole de chaque feuille. Les feuilles présentant plus de 5 % de nécrose au début d'expérience n'ont pas été utilisées pour calculer l'IDF (Ashmore et al., 1978). La surface de feuille nécrosée a été simultanément évaluée visuellement par deux opérateurs sur les cinq plantes de tabac Bel-W3 sensibles, en utilisant une table de référence se basant sur des photographies couleurs (Garrec et Van Haluwyn, 2002). Les pourcentages de surfaces nécrosées ont été évalués avec une échelle et un pas de 2 %. Des photographies de feuilles de tabacs nécrosées ont été également été prises. Seules les surfaces de nécroses formées au cours des périodes d'exposition de quinze jours ont

été prises en compte. Sur chaque site étudié, la surface foliaire nécrosée a été calculée comme le pourcentage moyen de surface foliaire nécrosée observé sur cinq plants de tabac sensibles (Bytnerowicz et al. 1993; Lorenzini, 1994). Le dégât foliaire moyen des 5 plants étudiés a été utilisée comme étant l'Indice de Dégâts Foliaires (IDF ou FII) du site.

$$FII = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} (D_t - D_{t-1})}{N * T}$$

où Dt est le dégât foliaire estimé visuellement à partir du pourcentage de surface nécrosée de chaque feuille sélectionnée des 5 plants de tabacs sensibles à la fin de la période d'exposition et Dt-1 est le dégât foliaire estimé au début de la période d'exposition à l'ozone (O_3). N est le nombre de feuilles présentes sur les plants de tabacs à la fois au début et à la fin de l'exposition aux niveaux d'ozone et T (jours) est la durée de la période d'exposition.

4.9 Traitement des données

4.9.1 L'AOT40

Une législation européenne fixant les valeurs limites relative à l'ozone dans l'air ambiant pour la protection de la végétation a été proposé par Kärenlampi and Skärby (1996) ainsi que Fuhrer et al. (1997). L'AOT40 est défini comme le cumul des concentrations horaires diurnes d'ozone supérieures à 40 ppb (pour des radiations globales $\geq 50 Wm^{-2}$), calculé pour une durée de 6 mois d'Avril à Septembre.

$$AOT40 = \sum_{i=1}^{n} \left[c_{O_3} - 40 \right]_i \quad \text{pour } c_{O_3} > 40 \text{ ppb [unit: ppb.h}^1\text{]},$$

où c_{O_3} est la concentration horaire d'ozone en ppb et n est le nombre d'heures avec une concentration $c_{O_3} > 40$ ppb, au cours de la période d'évaluation (Fuhrer et al., 1997; Grünhage et al., 1999; Sanz et al., 1999).

En raison de mesures des concentrations d'ozone effectuées en continu automatiquement (données AIR-APS), la ville de Saint-Jean-de-Maurienne (SJM) a été retenue comme site de référence afin de déterminer un AOT40 de référence pour l'ensemble de la vallée de la Maurienne conformément à la législation européenne fixant les valeurs limites (European CLs) (de 8:30 AM à 8:00 PM avec des radiations globales $\geq 50 Wm^{-2}$).

Pour les trois sites de référence répartis sur la vallée (Saint-Alban-des-Hurtières, SAH – Les Champs ; Saint-Jean-de-Maurienne, SJM ; Saint-Michel-de-Maurienne, SMM – La Buffaz), deux AOT40 spécifiques ont également été calculés au cours des deux saisons estivales d'expérimentation : $AOT40_{période}$ et $AOT40_{site}$. L'$AOT40_{période}$ a été calculé pour chacune des périodes d'exposition de deux semaines afin de comparer les IDF estimés à l'aide des tabacs sensibles et les mesures effectuées à l'aide des tubes à diffusion passive. L'$AOT40_{site}$ a été calculé pour l'ensemble de la saison d'expérimentation soit 54 jours.

4.9.2 Comparaison des sites

Afin de comparer les techniques biologiques et chimique de détermination des niveaux d'ozone, les résultats obtenus à partir de chacune des techniques ont été considérés séparément puis exprimés comme des variations relatives par rapport à un site de référence unique situé à Saint-Alban-des-Hurtières (Saint-Alban-des-Hurtières, SAH – Les Champs).

Partie 3 : Résultats

4.10 Sensibilité et précision des mesures réalisées avec les Tubes à Diffusion passive

Les variations des concentrations moyennes d'ozone mesurées à l'aide des Tubes à Diffusion Passive (TDP) et des analyseurs automatiques UV au cours de la saison expérimentale 2005 sur les trois sites de référence sont présentées sur la Figure 4.9. Pendant chaque période de 2 semaines, une corrélation positive très hautement significative ($p < 0.0001$) a ainsi pu être mise en évidence entre les deux ensembles de données (Régression linéaire : $y = 0.9429x + 2.5$; $R^2 = 0.95$; n=11 ; avec une pente proche de 1:1). Sur chacun des trois sites, les concentrations moyennes d'ozone mesurées par les capteurs passifs présentaient des variations de concentrations de l'ordre de ±2.8 ppb par rapport aux mesures effectuées avec les analyseurs. Au cours des étés 2005 et 2006, les concentrations moyennes d'ozone mesurées avec les TDP sur le site de référence de Saint-Alban-des-Hurtières (SAH ; Les Champs) étaient légèrement plus basses comparativement à celles obtenus à partir des mesures effectuées en continu avec les analyseurs UV. À l'exception de la première période expérimentale de l'été 2005, une tendance similaire a été observée sur le site de référence urbain de Saint-Michel-de-Maurienne.

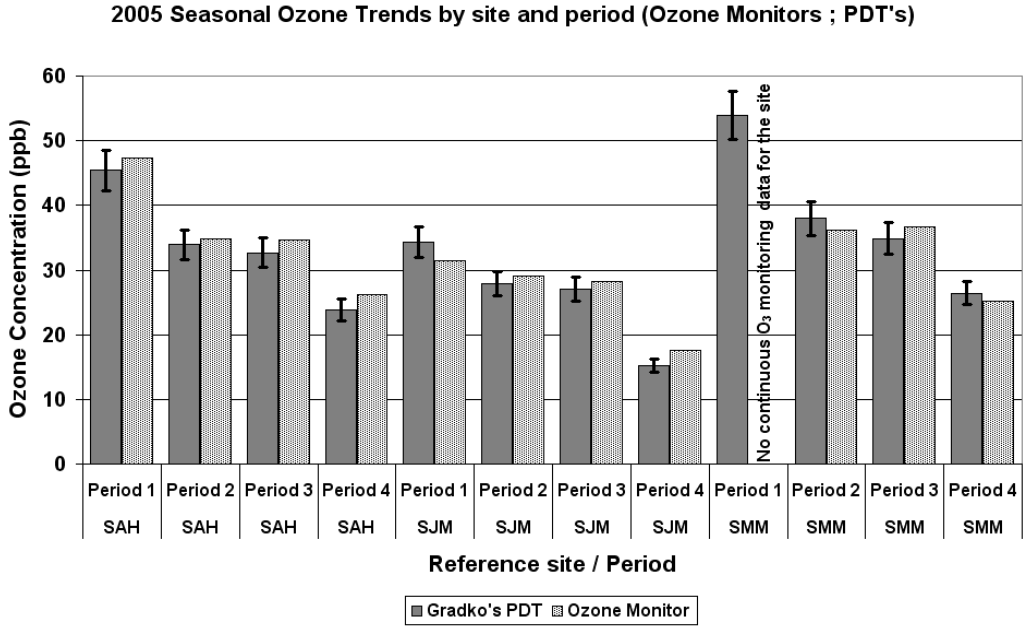


Figure 4.9 : Variations saisonnières de l'ozone (analyseurs automatique UV d'Ozone versus Tubes à Diffusion Passive) sur les sites de référence au cours de l'été 2005. SAH =Saint-Alban-des-Hurtières – Les Champs ; SJM=Saint-Jean-de-Maurienne ; SMM=Saint-Michel-de-Maurienne – La Buffaz.

Des écarts légèrement plus importants ont été enregistrés sur le site de référence de La Buffaz à Saint-Michel-de-Maurienne. Cependant, considérant l'erreur standard sur la mesure fournie par le fabricant GRADKO d'environ 6.9 %, les mesures effectuées à l'aide des capteurs passifs et des analyseurs automatiques était semblables au cours de toutes campagnes expérimentales.

4.11 Comparaison des AOT40 pour la caractérisation des niveaux d'ozone en 2004-2005

Au cours des campagnes estivales 2004 et 2005, les niveaux d'ozone sur le site de référence de SJM dépassaient pendant plusieurs jours consécutifs les seuils critiques : les

concentrations d'ozone mesurées par les analyseurs étaient supérieures à 40 ppb pendant 4 heures par jour et 30 ppb pendant 8 heures pendant plusieurs jours au cours des différentes périodes de mesure des deux saisons expérimentales (Figure 4.10 a-b ; Table 4.2). On considère ces concentrations comme des valeurs-seuils au delà desquelles des le tabac Bel-W3 présente des nécroses (Bell and Cox, 1975).

On peut également remarquer que sur le site de référence de SJM, la variabilité de concentrations moyennes horaires d'ozone a différé légèrement entre les deux années d'expérimentation (Figure 4.10 a-b). Ainsi, au cours de la saison estivale de 2004, les concentrations d'ozone ont atteint un niveau maximal à la fin du mois de juillet alors qu'en 2005, on a constaté une augmentation progressive des niveaux de fond d'ozone. De plus, les courbes moyennes des concentrations d'ozone journalières ainsi que l'AOT40 montrent que les niveaux d'ozone étaient légèrement plus élevés en 2005 qu'en 2004, confirmant des observations précédentes.

Les concentrations d'ozone sur 12h et sur 24h (08:00–20:00) (ppb), le nombre d'heures pendant lesquelles la concentration d'ozone a excédé 30, 40, 50 et 60 ppb sur 54 jours et les concentrations d'O_3 obtenues à partir des analyseurs automatiques, sont présentés dans le Tableau 4.2. Les grandes différences de concentrations d'ozone entre les trois sites ont souligné l'influence de conditions météorologiques de chacun des sites. SJM (conditions urbaines) présentait les niveaux d'ozone les plus bas sur 12h et 24h. L'AOT 40 montre les différences entre sites ruraux et urbains, pouvant atteindre 2255 ppb.h.

4.12 Analyse du VPD

Le VPD moyen a été calculé toutes les 3 heures, 4 fois par jour (Table 4.3). Selon un modèle linéaire, l'AOT40 et le VPD étaient corrélé positivement et ce pour chacune des quatre mesures quotidiennes, en 2005. Pour les mesures effectuées à 12h et 15h00, les pentes étaient respectivement de $0.0004x + 0.9$ ($R^2 = 0.68$ avec n = 11) and $0.0005x + 0.8$ ($R^2 = 0.65$ avec n = 11). Comme attendu, les valeurs de VPD atteignaient un niveau maximal à 12h. Les valeurs de VPD les plus fortes ont ainsi été enregistrées sur les sites de référence situés en Basse et Moyenne Maurienne (LM et MM) alors que les valeurs les plus basses étaient toujours enregistrées sur le site de référence de Haute Maurienne (HM). La valeur moyenne de VPD était d'environ 1 kPa à 12h et 15h00.

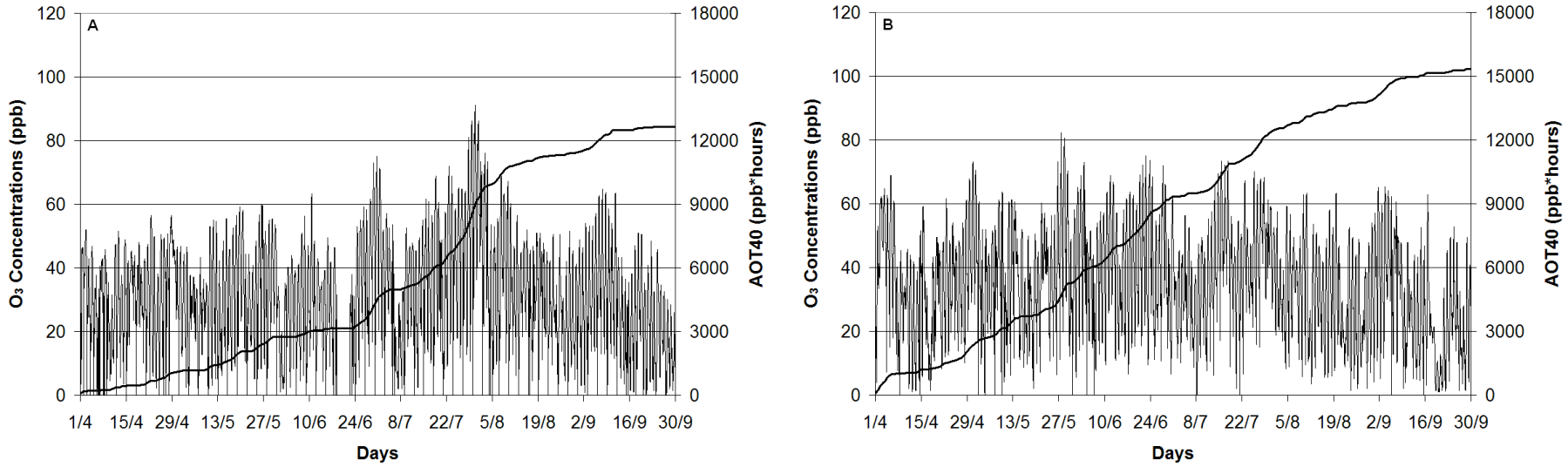


Figure 4.10 a, b : Evolution des concentrations horaires d'ozone enregistrées à Saint-Jean-de-Maurienne (SJM) et AOT40 cumulé calculé pendant les heures présentant des radiations globales > 50 $W.m^{-2}$ en 2004 (3a) et 2005 (3b).

Location	Altitude (m)	Période	Jours	Moyenne		Heures au dessus de					$AOT40_{site}$
				24 h	08:00 - 20:00	30	40	50	60	Total	Daily
SAH - Les Champs	620	08/20 _ 10/12	54	32	34	51.5	24.4	9.6	1.1	1902	35
SMM – La Buffaz	1040	08/20 _ 10/12	54	34	36	56.3	31.5	10.2	0.8	2255	42
SJM	550	08/20 _ 10/12	54	25	30	35.4	17.9	5.8	1.8	1833	34

Tableau 4.2 : Concentrations d'ozone (ppb) et $AOT40_{site}$ (ppb.h) enregistrés à l'aide des analyseurs automatiques UV sur les trois sites de référence au cours de l'été 2005.

Site	Sub-division	Latitude	Longitude	Année	Période	Temperature (T°C)			Pluviométrie (mm)	VPD calculé (kPa)			
						moyenne	min	max		9:00 AM	12:00 AM	3:00 PM	6:00 PM
SAH	BM	45°28’42.80	6°15’53.33	2004	1	23.2	16.7	31.7	13.2	1.5 (±0.6)	2.7 (±1.0)	2.9 (±1.0)	1.7 (±1.0)
					2	18.4	11.7	25.4	87.6	0.9 (±0.6)	1.6 (±0.7)	1.8 (±0.6)	1.2 (±0.7)
					3	19.2	12.7	27.3	5.0	1.0 (±0.2)	1.6 (±0.3)	1.9 (±0.5)	1.1 (±0.3)
				2005	1	17.9	12.4	25.2	19.2	0.9 (±0.4)	1.6 (±0.6)	1.8 (±0.7)	1.1 (±0.5)
					2	19.4	13.9	26.3	28.6	0.9 (±0.4)	1.6 (±0.8)	1.8 (±1.1)	1.0 (±0.6)
					3	16.8	12.4	22.9	50.4	0.7 (±0.5)	1.3 (±0.6)	1.3 (±0.7)	0.7 (±0.5)
					4	13.7	9.6	19.8	21.2	0.5 (±0.2)	1.0 (±0.4)	1.1 (±0.6)	0.5 (±0.3)
SJM	BM	45°16’39.34	6°20’46.06	2004	1	23.9	17.2	32.7	14.8	1.6 (±0.7)	2.7 (±1.0)	3.0 (±1.0)	1.7 (±0.7)
					2	19.0	12.1	26.2	98.1	0.9 (±0.3)	1.6 (±0.3)	1.8 (±0.6)	1.2 (±0.5)
					3	19.8	13.1	28.2	5.5	1.1 (±0.5)	1.7 (±0.6)	2.0 (±0.6)	1.2 (±0.5)
				2005	1	18.5	12.8	25.9	21.5	0.9 (±0.3)	1.6 (±0.7)	1.8 (±0.7)	1.1 (±0.5)
					2	20.0	14.4	27.1	32.0	0.9 (±0.3)	1.5 (±0.6)	1.7 (±0.7)	1.0 (±0.3)
					3	17.4	12.9	23.6	55.6	0.8 (±0.3)	1.3 (±0.3)	1.2 (±0.3)	0.7 (±0.2)
					4	14.2	9.9	20.4	23.4	0.5 (±0.2)	1.0 (±0.3)	1.0 (±0.3)	0.5 (±0.2)
SMM	MM	45°13’00.68	6°29’24.32	2004	1	23.0	16.5	31.6	13.2	1.6 (±0.7)	2.6 (±1.0)	2.9 (±1.0)	1.7 (±0.9)
					2	18.4	11.7	25.4	87.6	0.9 (±0.6)	1.6 (±0.7)	1.8 (±0.6)	1.2 (±0.7)
					3	18.7	11.8	27.0	3.4	1.2 (±0.4)	1.9 (±0.5)	2.0 (±0.5)	0.9 (±0.3)
				2005	1	16.7	10.8	24.2	21.6	1.0 (±0.4)	1.6 (±0.6)	1.6 (±0.7)	1.0 (±0.5)
					2	18.6	13.0	25.4	25.8	1.1 (±0.6)	1.8 (±0.9)	1.8 (±1.0)	1.0 (±0.5)
					3	16.0	11.5	21.7	18.2	0.9 (±0.5)	1.3 (±0.6)	1.2 (±0.6)	0.7 (±0.3)
					4	13.0	8.5	19.0	12.4	0.7 (±0.3)	1.2 (±0.5)	1.0 (±0.5)	0.5 (±0.2)
BRA	HM	45°13’28.08	6°46’33.59	2004	1	17.1	9.0	23.5	19.1	1.0 (±0.5)	1.7 (±0.7)	1.8 (±0.6)	1.2 (±0.6)
					2	13.7	5.0	19.0	47.9	0.7 (±0.3)	1.1 (±0.5)	1.2 (±0.5)	0.8 (±0.4)
					3	14.7	4.9	20.9	9.6	0.8 (±0.3)	1.2 (±0.3)	1.4 (±0.4)	0.7 (±0.2)
				2005	1	13.2	6.1	18.6	11.1	0.8 (±0.2)	1.2 (±0.3)	1.2 (±0.4)	0.9 (±0.3)
					2	14.0	7.0	19.0	51.8	0.7 (±0.3)	1.1 (±0.5)	1.2 (±0.6)	0.6 (±0.3)
					3	10.7	5.0	14.7	46.6	0.6 (±0.2)	0.9 (±0.3)	0.8 (±0.4)	0.5 (±0.2)
					4	8.6	2.4	12.8	12.6	0.5 (±0.2)	0.8 (±0.3)	0.8 (±0.3)	0.4 (±0.1)

Table 4.3 : Caractéristiques géographiques des sites (latitude, longitude, altitude), températures moyenne, pluviométrie et VPD calculé pour les trois sites de référence de la vallée de la Maurienne pour les saisons expérimentales de 2004 et 2005. Le site de Bramans a été utilisé comme référence pour la Haute-Maurienne pour la collecte de données météorologiques.
Légende : SAH, Saint Alban des Hurtières, SJM Saint Jean de Maurienne, SMM, Saint Michel de Maurienne, BRA, Bramans

4.13 Détection biologique de l'ozone

Au cours des deux années d'étude, des nécroses ont été observé sur tous les plants de tabacs Bel-W3 exposés. L'intensité des dégâts foliaires variait selon l'emplacement des biostations et la période d'exposition. Aucune nécrose n'a été observée sur des feuilles des plants de tabac Bel-B simultanément exposés, et ce pour toutes les biostations mises en place pendant les 2 saisons d'expérimentation. Aussi pouvons-nous conclure que les dégâts foliaires observés sur les plants Bel-W3 sensibles étaient liés uniquement à la présence d'ozone et non à une origine biotique (attaque phytopathologique). Les valeurs d'IDF (FII) des étés 2004 et 2005 ont été triées selon des numéros de la biostation et sont présentées sur les Figures 4.4 a, b, c et Figure 4.5 a, b, c, d.

Au cours de la saison estivale 2005, les concentrations d'ozone mesurées au moyen des analyseurs automatiques et les niveaux d'ozone évalués sur la base des observations des dégâts foliaires sur les plants de tabac Bel-W3 sensibles sont fortement corrélées positivement sur les trois sites de référence de la vallée (SAH, SJM et SMM) (régression linéaire : $0.1252x + 2.1$ avec $R^2 = 0.85$; n=9). De plus, au cours de toutes les périodes expérimentales de l'été 2005, une corrélation positive a été observée entre l'AOT40 et les réponses des plants de tabac sensibles (Régression linéaire : $0.0016x + 4.2$ avec $R^2 = 0.80$; n = 11).

4.14 Répartition régionale de l'ozone : Mesure Chimique VS Détection Biologique

Au cours des campagnes 2004 et 2005, les estimations des niveaux d'ozone varient considérablement en fonction de la période et de la localisation des biostations. D'importantes variations spatiales et temporelles des estimations des niveaux d'ozone dans la vallée ont été constatées au cours des périodes d'expositions. Cependant, les IDF estimés et les mesures réalisées à l'aide des Tubes à Diffusions Passives (TDP) effectuées sur un même site ont montré un haut degré de corrélation. Afin d'examiner les tendances des variations spatiales des niveaux d'ozone dans la vallée, la relation entre les concentrations d'ozone et l'altitude a été étudiée sur l'ensemble des sites et selon la localisation géographique de ces derniers (Basse, Moyenne et Haute Maurienne).

Bien qu'il n'y ait pas toujours un haut degré de corrélation entre les dégâts foliaires induits par l'ozone et des concentrations atmosphériques d'ozone, les valeurs estimées à partir des plants de tabac Bel-W3 (IDF en %) sont proches des mesures effectuées à l'aide des TDP (Table 4.4). Les mesures biologiques et chimiques ont ainsi permis de mettre en évidence une augmentation des niveaux d'ozone dans la vallée avec l'accroissement en altitude. Cette corrélation positive O_3/altitude ne s'applique cependant pas à tous les sites étudiés. Ces variations sont liées à une variabilité inter-sites dépendant localement des processus de production et de transport des polluants, associés à la circulation atmosphérique, la topographie et la végétation.

Au cours de toutes les périodes d'exposition de 2 semaines des campagnes estivales 2004 et 2005, dans la sub-division BM, une corrélation forte a été trouvée entre des données obtenues à partir des deux méthodes, biologiques et chimiques. Les niveaux d'ozone estimés à partir des tabacs (IDF) et les concentrations atmosphériques mesurées à l'aide des capteurs passifs (TDP) sont corrélés positivement avec l'altitude comme indiqué dans le Tableau 4.5. Les données du site urbain de Saint-Jean-de-Maurienne (SJM), principale agglomération dans la vallée (9100 habitants), n'ont pas été prises en compte en raison des fortes variations des conditions de pollution environnementales liées au trafic urbain, au chauffage résidentiel, et aux activités industrielles.

Année	Periode d'exposition		Sites de Basse-Maurienne		Sites de Moyenne-Maurienne	Sites de Haute-Maurienne	Moyenne Globale
			Tous les sites	V.E. exclues*			
2004	1	07/29 – 08/12	0.74	-	-	-	0.70
	2	08/12 – 08/27	0.72	-	-	-	0.72
	3	08/27 – 09/09	0.81	-	-	-	0.41
2005	1	08/06 – 08/21	0.76	0.89	0.94	1	0.20
	2	08/21 – 09/04	0.36	0.82	0.77	0.42	0.72
	3	09/04 – 09/19	0.68	0.97	0.88	0.99	0.60
	4	09/19 – 10/03	0.91	0.96	0.69	1.0	0.52

*V. E. = Valeurs exclues correspondant au site urbain de SJM;

Table 4.4 : Coefficient de correlation (R^2) entre l'Indice de Dégâts Foliaires (IDF) des plants de tabacs Bel-W3 et les mesures de concentrations d'ozone réalisées à l'aide des TDP au cours des été 2004 et 2005.

2005		Equations des Droites de Régression					
Periode	Méthode	Basse-Maurienne		Moyenne-Maurienne		Haute-Maurienne	
1	Biologique	Y=0.0791x – 39.3	R^2=0.72	Y=0.0218x - 6.7	R^2=0.66	Y=0.0207x -19.5	R^2=0.97
	Chimique	Y=0.117x - 58.7	R^2=0.64	Y=0.0489x -24	R^2=0.52	Y=0.2035x - 173.8	R^2=0.97
2	Biologique	Y=0.1204x – 68.2	R^2=0.82	Y=0.0325x - 26	R^2=0.73	Y=0.007x -0.92	R^2=0.40
	Chimique	Y=0.1924x - 124.4	R^2=0.90	Y=0.0498x -60.8	R^2=0.51	Y=0.0638x - 68.1	R^2=1
3	Biologique	Y=0.1305x – 92.4	R^2=0.85	Y=0. 0404x - 56.5	R^2=0.77	Y=0.0069x -24.2	R^2=1
	Chimique	Y=0.1215x - 88.2	R^2=0.71	Y=0.0503x -60.9	R^2=0.60	Y=0.0875x - 104.5	R^2=0.99
4	Biologique	Y=0.1011x – 67.757	R^2=0.85	Y=0.048x - 54.3	R^2=0.90	Y=-0.007x - 8.3	R^2=1
	Chimique	Y=0.1578x – 111.7	R^2=0.76	Y=0.0594x -68.3	R^2=0.55	Y=0.114x -109.6	R^2=0.98
5	Biologique	Y=0.1078x – 66.9	R^2=0.52	Y=0.0357x – 35.9	R^2=0.28	Y=-0.0069x - 8.6	R^2=0.02
	Chimique	Y=0.1447x – 93.9	R^2=0.49	Y=0.0521x -53.5	R^2=0.30	Y=-0.1172x - 114	R^2=0.37

Table 4.5 : Effet de l'altitude sur l'estimation des niveaux d'ozone à l'aide des plants de tabacs bio-indicateurs (biologique) et les concentrations mesurées par les TDP (chemique). Les régressions linéaires pour les deux méthodes sont données dans les trois parties de la vallée.

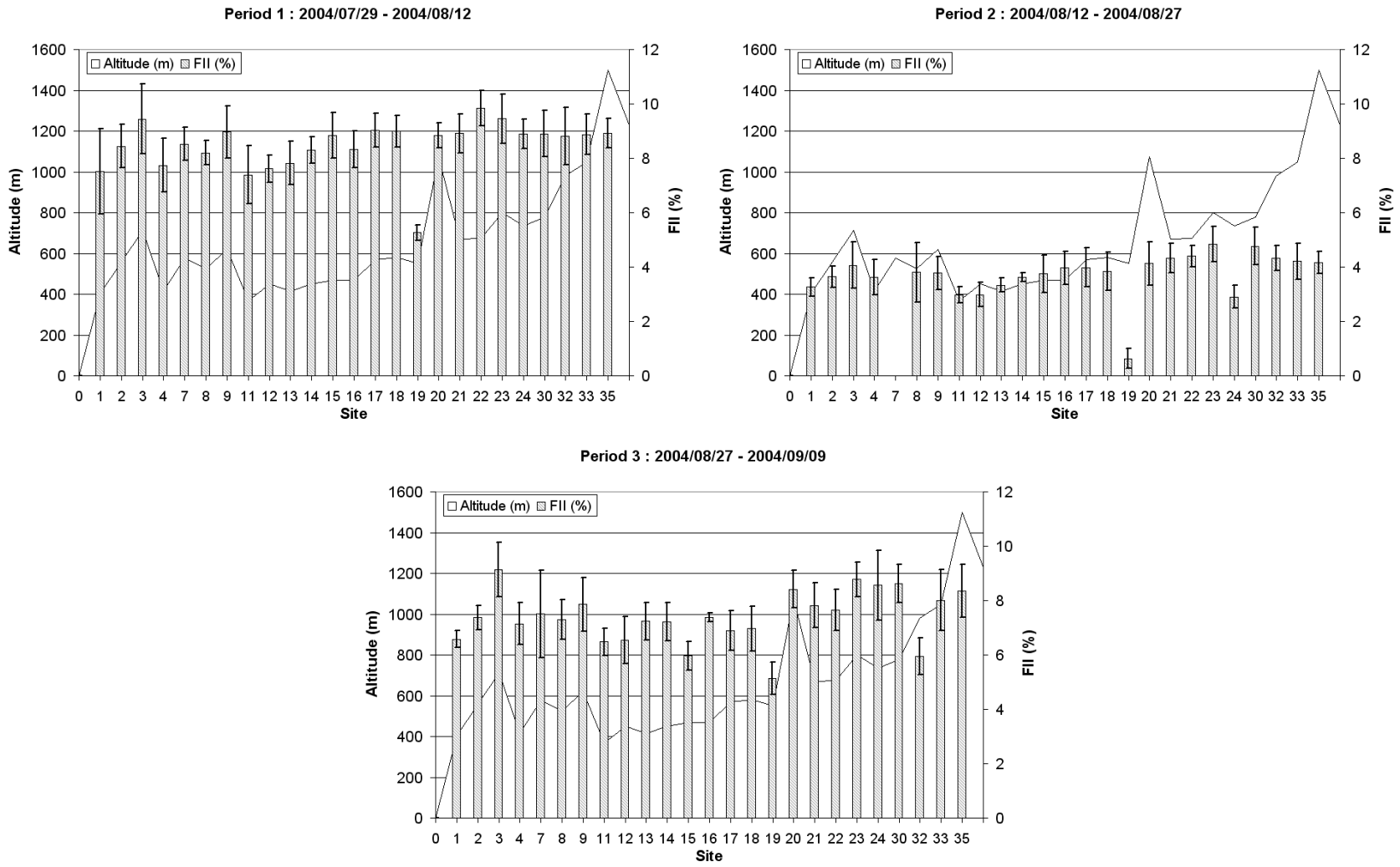


Figure 4.11 a, b, c : Variations des niveaux d'ozone au cours des 3 périodes d'exposition de deux semaines de 2004, en fonction du numéro du site ; 4a=Période 1, 4b=Période 2, 4c=Période 3. L'accroissement en altitude des sites est indiqué par une ligne continue.

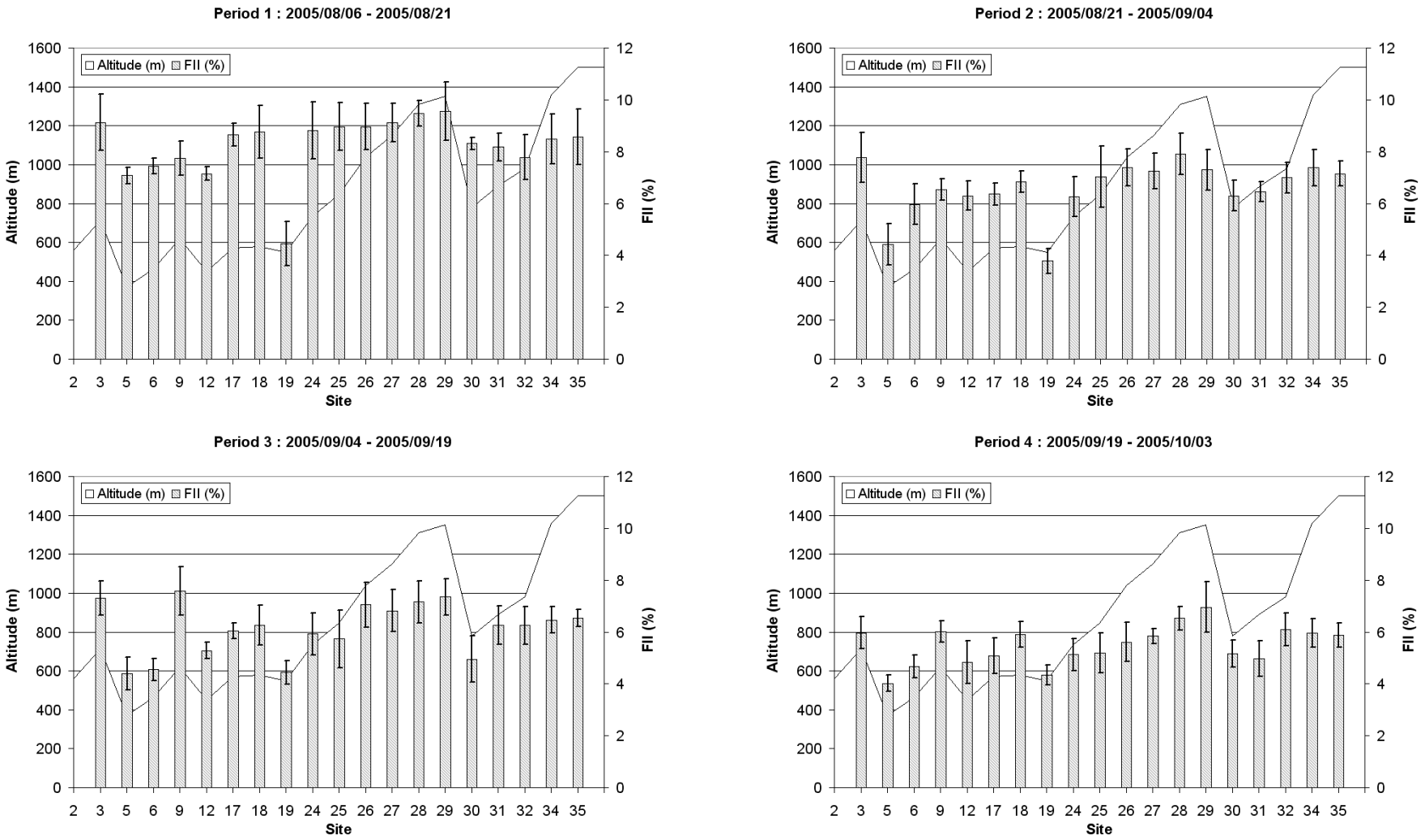


Figure 4.12 a, b, c, d : Variations des niveaux d'ozone au cours des 4 périodes d'exposition de deux semaines de 2005, en fonction du numéro du site ; 5a=Période 1, 5b=Période 2, 5c=Période 3, 5d=Période 4. L'accroissement en altitude des sites est indiqué par une ligne continue.

Pendant les campagnes 2004 et 2005, les IDF les plus bas ont été enregistrés au niveau de la biostation urbaine de Saint-Jean-de-Maurienne correspondant à des niveaux d'ozone inférieurs aux estimations réalisées en milieu rural. On peut aussi noter que les évaluations basées sur les plants de tabac étaient légèrement plus basses que les concentrations moyennes d'ozone enregistrées à l'aide des TDP ou au moyen des analyseurs automatiques d'ozone (données d'Air APS). Indépendamment de la méthode, les modèles linéaires de l'évolution relative des niveaux d'ozone étaient très semblables avec des pentes égales à 0.1447x – 93.9 (R^2 = 0.49; n = 25) pour les mesures chimiques et de 0.1078x – 66.9 (R^2 =0.52; n = 25) pour les estimations biologiques (Table 4.5) et ce, sur l'ensemble des périodes de la campagne 2005.

Le degré de corrélation était plus faible entre les IDF et les mesures réalisées à l'aide des TDP pour la sub-division MM. Lorsque les variations relatives des IDF et des mesures TDP ont été mises en relation avec l'altitude des sites, de légères divergences sont apparues pour les mesures effectuées sur les sites les plus élevés (Figure 4.6).

En Moyenne Maurienne (MM) les modèles linéaires représentant l'évolution relative de niveaux d'ozone pour les deux méthodes étaient semblables, (régression mesures chimiques y = 0.0521x - 53.5 (R^2 = 0.30; n=36) ; régression estimations biologiques y = 0.0357x - 35.9 (R^2=0.28; n=36)).

Dans la partie haute de la vallée (sub-division Haute Maurienne), les différences entres les deux méthodes utilisées mises en évidence pour les sites en altitude influencent significativement le coefficient de corrélation de la relation linéaire (Tableau 4.5). Les TDP ont permis de mesurer une augmentation des niveaux d'ozone avec l'altitude. Les variations relatives des IDF et des mesures réalisées à l'aide des TDP ont montré une différence importante dans la réponse des tabacs même s'il existe une bonne corrélation entre les 2 méthodes. Des modèles linéaires pour des évolutions biologiques ont différé significativement des mesures chimiques avec des pentes égales à 0.0069x - 8.6. Des mesures chimiques avaient une pente égale à 0.1172x – 114 (R^2=0.37; n=12) (Table 5).

Partie 4 : Discussion

4.15 Analyseurs automatiques UV d'ozone versus Tubes à Diffusion Passive

Les données obtenues à partir des analyseurs automatiques d'ozone et des TDP étaient fortement corrélées sur tous les sites de référence. Ces résultats ont démontré l'utilité et l'exactitude de la technique des Tubes à Diffusion Passive pour déterminer des concentrations d'ozone ambiantes dans les conditions spécifiques et variables d'une vallée de montagne tel que la Maurienne (Table 4.2).

4.16 Comparaison des niveaux d'ozone à partir du calcul des AOT40

Les variations des concentrations d'ozone étaient semblables sur les trois sites de référence, avec des valeurs maximales obtenues sur le site de Saint-Michel-de-Maurienne - La Buffaz. Les IDF calculés sur les différents sites de référence étaient bien corrélés avec $AOT40_{période}$ (Table 4.2) et correspondaient au seuil d'atteinte des plants de tabac Bel-W3 de 40 ppb. Ces résultats confortent l'utilité de cette variété de tabac sensible comme bio-indicateur des variations de niveau d'ozone ambiantes.

De plus, l'$AOT40_{site}$ calculé à partir des mesures des analyseurs automatiques pendant toute la période de l'étude pour les 3 sites de référence est en accord avec les observations effectuées sur les tabacs Bel-W3, soulignant des variations de niveau d'ozone d'un site à l'autre. Ainsi, si l'$AOT40_{site}$ calculé ne diffère pas significativement entre SAH - Les Champs (35 $ppb.h^1$) et SJM

(34 ppb.h[1]), en revanche, sur le site de référence plus élevé de SMM – La Buffaz, on constate au cours de la même période de 54 jours un $AOT40_{site}$ plus élevé (42 ppb.h). Cette différence résulte de plus fortes fluctuations quotidiennes des niveaux d'ozone sur les sites de SAH et SJM comparativement aux variations quotidiennes plus progressives de l'ozone (des pics d'ozone durables) sur le site de SMM – La Buffaz.

4.17 Utilité de la biosurveillance avec le tabac Bel-W3

Le long des 100 km de la vallée la Maurienne, l'augmentation des niveaux d'ozone mesurés par les capteurs passifs avec l'altitude, a été enregistrée malgré la variabilité spatiale de l'ozone liée à la circulation atmosphérique ou à la topographie. Ces résultats sont en accord avec des études précédentes réalisées par Winner et al. (1989) et Skelly et al. (2001).

Une différence significative de réponse à l'ozone des plants de tabacs Bel-W3 a été observée sur les différents sites (Figure 4.7 et Table 4.5). Dans la sub-division Basse-Maurienne et Moyenne-Maurienne, les IDF ont montré un haut degré de corrélation avec les mesures d'ozone effectuées à l'aide des TDP. Les niveaux d'ozone étaient légèrement plus bas dans sub-division Moyenne-Maurienne que dans la sub-division Basse-Maurienne. Cette observation est s'explique par la proximité de la ville Saint-Jean-de-Maurienne et de sa banlieue industrielle environnante. En effet, en milieu urbain pollué, les polluants primaires (oxydes d'azote) participent à la destruction de l'ozone.

Dans la sub-division Haute-Maurienne, plus rurale, les mesures réalisées à l'aide des TDP ont permis de détecter une augmentation de niveaux d'ozone. Elle est très certainement induite par l'apport de polluants précurseurs d'ozone émis en fond de vallée et transportés par les vents, ainsi que par l'augmentation des radiations UV avec l'altitude. De plus, on ne peut exclure la possiblité d'une influence du transport transfrontalier de polluants issus du Piemont italien. En effet, la région du Piemont est soumise à de fortes concentrations d'ozone au cours de la saison estivale (Nali et al., 2006). En revanche, les IDF estimés sur les sites les plus élevés dans la sub-division Haute-Maurienne ne permettent pas de confirmer cette augmentation de l'ozone. Les tabacs sensibles ont toujours présenté peu de dégâts foliaires.

La conductance stomatique dépend directement du statut hydrique du continuum de sol/plante ainsi que des conditions atmosphériques, tel que le VPD (Monteith and Unsworth, 1990). Afin d'identifier les facteurs affectant le degré de dégâts foliaires des plants de tabacs sensibles au cours des deux campagnes estivales 2004 et 2005 les valeurs de VPD ont été calculées à partir des données météorologiques. Considérant qu'une augmentation du VPD de 0.5 kPa (de 1 à 1.5 kPa) induit une diminution de la conductance stomatique et limite les pertes de vapeur d'eau et le flux d'ozone (Grünhage et al., 1997), la faible humidité de l'air et les températures plus élevées en milieu de journée (c.a.d une forte variation du VPD) pourraient induire une diminution de la réponse des plants de tabacs à l'ozone. Cependant, aucune variation significative du VPD n'a été observée entre tous les sites de référence. Donc, ce paramètre abiotique n'était pas directement responsable des faibles réponses des plants Bel-W3 à l'ozone en Haute-Maurienne. D'autres facteurs non identifiés modifient la physiologie de plante et menent à une sous-estimation des niveaux d'ozone malgré les fortes concentrations d'ozone mesurées sur les sites en altitude.

Comme ont pu le démontrer Vergé et al. (2001), les caractéristiques et la sensibilité des végétaux bio-indicateurs sont susceptibles d'être modifiées lorsque ces derniers sont soumis à des conditions environnementales différentes. Attendu que le statut hydrique du sol était toujours maintenu à la capacité au champ, ce dernier ne peut pas été impliqué dans le développement de atteintes foliaires. Le faible développement de nécroses chez le tabac Bel-W3 pourrait être lié à

une fermeture stomatique partielle réduisant ainsi l'entrée d'ozone ou à un métabolisme de détoxication efficace (cycle de l'ascorbate) influencé par les conditions de montagne.

D'autres mécanismes, associant probablement le métabolisme qui dépend de la température, sont très probablement impliqués dans la réponse réduite à l'ozone (Castell et al., 2004). De plus, Biondi et al. (1992) ont également démontré une corrélation positive entre la température et les atteintes foliaires chez les plants de tabacs bio-indicateurs sensibles. Aussi, il semble évident que, pour les bio-stations localisées en haute-Maurienne, l'ozone n'a représenté qu'une petite partie de la variabilité des symptômes foliaires.

Il est donc recommandé d'utiliser d'autres moyens de détection biologique de l'ozone pour des sites localisés à des altitudes supérieures à 800 m. L'utilisation de *Trifolium* spp., *Centaurea* spp. et/ou d'espèce locales pourrait permettre une estimation plus précise des niveaux d'ozone comme l'ont montré Vollenweider et al. (2003) en Suisse ou Manning et al. (2002) en Europe centrale. L'espèce locale est mieux adaptée aux conditions de montagneuse et est donc plus tolérante aux variations de température entre le jour et la nuit.

Partie 5 : Conclusion

Cette étude a confirmé la très forte corrélation entre les dispositifs d'échantillonnage passifs (PDT) et les analyseurs automatiques d'ozone. Cette étude a ainsi pu démontrer que l'utilisation de capteurs passifs est à la fois peu coûteuse et précise. De plus, les résultats ont montré que le tabac Bel-W3 est un outil d'estimation des niveaux d'ozone au cours des différentes périodes d'exposition. Dans des régions de plaine et à basses altitudes, les bio-indicateurs et les tubes à diffusions passives étaient tous les deux suffisamment sensibles pour mesurer précisément les niveaux moyen d'ozone. Ils ont permis ainsi de mesurer les niveaux d'ozone (40-50 ppb pendant quatre heures) sur une vaste aire géographique telle qu'une vallée de montagne. Les résultats spatio-temporels sont susceptibles de fournir une aide précieuse quant à la détermination des limites possibles de production des écosystèmes forestiers, une ressource économique importante dans ces secteurs . Cependant, il a été aussi trouvé qu'aux altitudes supérieures à 1000 m, les réponses de tabac ont été fortement réduites et que, par conséquent, des techniques plus fiables tels que les capteurs passifs doivent être préférées. Pour conclure, une combinaison de ces deux méthodes ne nécessitant pas d'apport d'énergie, s'est révélée être une approche fiable pour l'établissement d'un réseau dense de mesure des niveaux d'ozone dans un environnement spécifique de montagne.

Publication :

Estimation of Ozone Concentration in a Valley of the Alps Mountains Based on Bel-W3 Tobacco Leaf Injury

X. Laffray, C. Rose, J.P. Garrec

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de caractériser et de mesurer des polluants atmosphériques spécifiques associés soit au trafic routier et autoroutier soit aux activités industrielles en Maurienne et si possible d'en déterminer la répartition spatio-temporelle.
Cette étude repose sur l'utilisation souvent conjointe de plusieurs techniques afin de mieux caractériser une pollution atmosphérique donnée et d'avoir un maillage assez dense, ce qui ne peut être réalisé avec des appareils lourds en station fixe. Aussi, des modèles prédictifs sont établis à partir de données recueillies sur quelques sites judicieusement choisis comme cela a été réalisé dans le programme POVA pour la répartition de l'ozone.
Cette étude a donc essayé de mieux prendre en compte la variabilité des conditions écologiques qui caractérisent cette vallée en ayant plusieurs points de mesure (7 sites particules et 38 sites ozone).

L'originalité de notre approche a été d'avoir recours à différentes méthodes combinant des capteurs physiques (analyseurs fixes d'ozone) et chimiques (capteurs NO, NO_2, ozone) et la biosurveillance (bioindication, bioaccumulation). Aussi, nous avons fais appel à plusieurs espèces végétales, présentes naturellement sur la zone d'expérimentation, ou transplantées pour les besoins de l'étude. Ces plantes ont servi soit de surfaces collectrices (quantités déposées, analyse de la composition élémentaire des dépôts) soit d'accumulateurs (croissance, dosage de l'azote total et de la composition isotopique) soit de quantification de la pollution oxydante (nécroses foliaires, IDF). La combinaison des données apportées par chaque technique nous a permis de dresser l'état des lieux dans cette vallée.

Au cours de cette thèse, trois grands thèmes ont été abordés afin de caractériser la pollution actuelle : particulaire, liée au trafic et à la remise en suspension de particules émises ou telluriques, gazeuse sous forme d'oxydes d'azote précurseurs de pollution oxydante et d'ozone.

Concernant la pollution particulaire, les résultats obtenus ont permis de montrer que l'analyse des particules retenues sur les aiguilles des résineux permet à la fois de caractériser la source de pollution et d'en suivre les variations spatio-temporelles. Ainsi, sur la commune d'Epierre, l'usine Thermphos, était une source de pollution phosphorée dans un rayon de 3 kilomètres. Elle a également mis en évidence le rôle des vents dominants (et de la balance jour/nuit de ceux-ci) sur l'orientation du panache et sur la diffusion de la pollution phosphorée, modifiant significativement l'aire géographique soumise à celle-ci. Elle a démontré dans un second temps que les efforts entrepris pour limiter la pollution par la mise en place de filtres ont permis de supprimer la quasi-totalité des émissions directes de cette dernière. Ceci montre que notre approche pouvait aider à caractériser une pollution diffuse et effectuer un suivi de son évolution sur plusieurs années.
On peut donc envisager une approche similaire peu onéreuse en terme de capteurs à d'autres sites industriels (centrales thermiques, usines d'incinération). Par contre, cette étude a montré les difficultés de la mise en place d'un maillage dense, de la collecte et de l'analyse des sources d'émissions secondaires participant à la formation du dépôt particulaire foliaire dans un milieu urbain peu dense ou en milieu de montagne.

L'étude des émissions particulaires d'origine véhiculaires sur l'environnement proche des axes de circulation a permis de démontrer dans le cas précis de l'autoroute A43 le rôle majeur des Poids Lourds sur la formation du dépôt foliaire, tant du point de la masse que de la composition chimique en traceurs (Al, Si, Ti et Fe) et celui des Véhicules Légers majoritaires sur la Route Nationale 6 . Sur les zones de transect (Aires de Repos), les variations des dépôts en fonction de la distance à la chaussée montrent que la masse et le contenu chimique des dépôts

sont plus influencés par l'axe de circulation que par la fréquentation des Aires, permettant ainsi une évaluation de la distance d'impact de l'axe sur les milieux environnants. Un modèle de diffusion des particules a été appliqué aux particules fines, et nous a permis de déterminer une distance de diffusion de l'ordre de 300 m dans les conditions spécifiques de cette vallée. Ce travail devra être poursuivi afin de cartographier la diffusion de ces particules et analyser les impacts possibles sur les populations.

Notre approche combinant capteurs végétaux et technique microanalytique peut constituer un complément aux mesures de PM10 et PM2.5 collectées sur filtres. Il serait intéressant d'établir des corrélations entre nos observations sur le long terme et les mesures normalisées de courtes durées faisant appel aux impacteurs et d'analyser, hors carbone qui constitue environ 50% des particules, les caractéristiques bioaccumulatrices des aiguilles. De même, l'accumulation de particules sur les surfaces foliaires est un processus dynamique, et un suivi sur une ou deux stations judicieusement choisies, couplé à un suivi météo strict, permettrait d'affiner nos connaissances sur la formation du dépôt foliaire, son lessivage et sur l'influence des paramètres climatiques.

La seconde étude a établi des corrélations entre circulation automobile, des émissions d'oxydes d'azote et le développement de la Molinie, végétal bioaccumulateur de l'azote. C'est la première étude réalisée avec cette espèce. Là encore, la combinaison des mesures biologiques et chimiques a permis de comparer deux méthodes et de tester les capacités d'accumulation de ce nouveau végétal. Le contenu en azote total et l'enrichissement en isotope 15 de l'azote des plants de Molinie sont corrélés à l'intensité du trafic sur les axes étudiés (RN6 et A43). D'autre part, comme Pleijel et al. en Suède il a été établi que les NO,/NO_2/NO_x atmosphériques, l'azote total et le $\delta^{15}N$ des plants de Molinie décroissaient le long des transects perpendiculaires aux axes routiers et autoroutiers en fonction du logarithme de la distance à la chaussée. Ces relations nous ont permis de déterminer des valeurs d'émissions au niveau de l'axe de la chaussée corrélées au trafic (Tout Type de Véhicules confondus) et aux quantités d'oxydes d'azote émises. Par ailleurs, un suivi spatio-temporel au cours de deux campagnes estivales nous a permis d'établir que les émissions d'oxydes d'azote n'étaient pas significativement différentes entre les axes routiers et autoroutiers, mais essentiellement dépendantes du nombre de véhicules en circulation sur les axes concernés.

La Molinie constitue une alternative intéressante en tant que traceur cumulatif des oxydes d'azote en période estivale. De plus la croissance stimulée des plants de Molinie fournit un exemple des effets fertilisants potentiels des NOx sur les milieux essentiellement forestiers installés sur des milieux pauvres à proximité des voies à grande circulation, pouvant entraîner la modification de compétitions et de biodiversité.

Nous avons également pu montrer le rôle majeur de la topographie sur la distance de diffusion des oxydes d'azote (transect A43, 2004) qui a conduit à une surévaluation des valeurs d'émissions. Ce site constitue un exemple de l'influence de la rugosité du terrain sur la diffusion latérale des polluants gazeux à proximité des axes de circulation et pourrait être analysé et modélisé plus en détail.

Le troisième volet de ce travail troisième porte sur l'étude des variations locales de la pollution oxydante sur des sites plus ou moins éloignés des sources d'émissions de polluants primaires (fixes ou mobiles) mais proches des milieux naturels sensibles de la vallée. Là encore, nous avons recherché une complémentarité de trois techniques, biologique, physique et physico-chimique, pour tester et valider sous différentes conditions (niveaux d'ozone, conditions climatiques, altitude) les 3 méthodes employées. Les résultats de ce dispositif ont permis de montrer sur les trois sites de référence (Saint Alban des Hurtières (SAH) Saint Jean de Maurienne (SJM) et Saint Michel de Maurienne (SMM)), une excellente corrélation des

mesures réalisées à l'aide des capteurs passifs et les mesures effectuées en continu au moyen d'analyseurs UV. Ceci démontre la qualité des mesures cumulatives moyennes d'ozone réalisées par les tubes à diffusion passive. Ces capteurs constituent ainsi une alternative facile, légère et peu onéreuse à l'échelle d'une saison d'expérimentation avec une mesure effectuée sur un pas de temps de 15 jours. Un tel dispositif pourrait être porté à un pas de temps plus court de 1 semaine.

De même, entre mesures chimique et biologique, les corrélations entre capteurs passifs et indices de dommages foliaires sont bonnes pour l'ensemble des sites situés en Basse et Moyenne Maurienne, même si la relation biologique/chimique n'est pas simple en raison des différences d'exposition à l'ozone de ces derniers (Capteurs passifs : fixation chimique en continu de l'ozone ; Tabac Bel-W3 : seuil de 40 ppb.h pour les nécroses, sensibilité accrue aux conditions atmosphériques (température, VPD) intervenant sur l'ouverture stomatique et sur le métabolisme). En revanche, les résultats obtenus au cours des deux saisons d'expérimentation ont démontré que la technique de bioindication montre ses limites pour des altitudes supérieures à 900-1000 m, avec une réduction de la réponse physiologique à l'ozone, qui se traduit par une perte de sensibilité des tabacs et une presque absence de corrélation entre les méthodes utilisées. Ce travail montre que d'autres espèces bioindicatrices mieux adaptées aux conditions d'altitude doivent être mises en place afin de palier à ce problème.

Enfin, l'estimation des niveaux d'ozone à partir de l'observation des nécroses sur les feuilles de la variété sensible de tabac Bel-W3 complétée par des mesures physico-chimiques a permis de démontrer la complexité de l'établissement d'une carte de la répartition de l'ozone dans une vallée de montagne telle que la Maurienne. Cependant cette double approche peut être intéressante en particulier pour sensibiliser les populations, en raison du caractère très visuel des atteintes sur les tabacs.

Pour conclure, les résultats présentés dans ce mémoire complètent des études antérieures tout en apportant des données nouvelles sur les émissions et la diffusion des particules et des précurseurs de la pollution oxydante, soulignant le rôle du trafic, tant routier qu'autoroutier. Nous apportons des éléments de réponse sur la répartition spatio-temporelle.
Cette approche devra se prolonger afin de cibler les zones les plus touchées et analyser les effets induits actuels et à venir par ces polluants sur les milieux naturels suite à l'augmentation prévisible du trafic dans cette vallée.

Bibliographie

Bibliographie Chapitre I

Bonte J (1986) Les composés fluorés atmosphériques et la fructification des arbres fruitiers: Défense des cultures. Phytoma **376:** 14-17

Bonte J, Bonte C, Garrec J-C, De Cormis L (1982) Contribution à l'étude des mécanismes d'action des composés fluorés atmosphériques sur la fructification du fraisier (Fragaria L.). Pollution Atmosphérique **93:** 13-18

Bozon P (1986) Maurienne et Tarentaise. Les destinées des hautes vallées de Savoie. Cahiers de l'Alpe de la société des écrivains dauphinois, Grenoble

Campana M, Li Y, Staehelin J, Prevot ASH, Bonasoni P, H. L, Peters T (2005) The influence of south foehn on the ozone mixing ratios at the high alpine site Arosa. Atmospheric Environment **39:** 2945-2955

De Cormis L (1970) Effet sur les végétaux de la pollution de l'air d'origine industrielle. Annales des Mines **nov. 1970:** 15-20

Deletraz G (2002) Géographie des risques environnementaux liés aux transports routiers en montagne. Thèse de Doctorat de l'Université de pau et des Pays de l'Adour**:** 566

Dequier D (1992) Maurienne, la vallée de l'aluminium ; ISBN 2.908697.39.4. Eds La Fontaine de Siloe**:** 246p

EEA (2001a) Indicators tracking transport and environment integration in the European Union 2001 : ISBN 92-9167-307-2. European Environment Agency**:** 60

EEA (2001b) Environmental signals 2001: ISBN 92-9167-271-8. European Environment Agency**:** 113

Fournier J (1985) Contribution à l'étude des Alpes intermédiaires françaises : la moyenne Maurienne. Bioclimatologie, groupements végétaux forestiers et impacts humains. Thèse 3ème cycle. Doc. Univ. Sc Med. Grenoble 1**:** 88p

Fournier J, Peltier JP (1987) Les secteurs biogéographiques de la Maurienne (Savoie) : leur délimitation par l'étude des précipitations et des groupements végétaux forestiers. Documents de cartographie écologique **OZENDA P., Grenoble:** 3-24

Garrec J-P, Morlevat J-P, Jolivet J, Lhoste A, Fourcy A (1974) Etude, par microsonde électronique, de la distribution interne du fluor dans les aiguilles polluées d'Abies alba. Relation avec les effets histologiques observés. C.R. Acad. Sci. (Paris) 4 **279:** 61-66

Garrec J-P, Plebin R (1986) Perméabilité au fluorure d'hydrogène (HF) des cuticules avec ou sans stomates de feuilles: influence de la présence de stomates et comparaisons avec la perméabilité à l'eau. Environ. Exp. Bot. **26:** 299-308

Garrec J-P, Plebin R, Lhoste AM (1977) Influence du fluor sur la composition minérale d'aiguilles polluées de sapin (Abies alba Mill). Environ. Pollut. **137:** 159-167

Garrec JP, Vavasseur A (1978) Distribution du fluor chez Populus nigra L. en zone polluée. Mise en évidence d'une accumulation radiculaire. European Journal of Forest Pathology **8:** 37-43

Marcoux N (1999) Les effets du climat et de la pollution automobile sur la croissance des conifères de la vallée de Chamonix, France Thèse en co-tutelle franco-québécoise**:** 162

Richard M, Pautou G (1982) Cartes de la végétation de la France au 1/200000, Alpes du Nord et Jura méridional. Eds CNRS, Paris**:** 315p

Riederer M, Kurbasik K, Steinbrecher R, Voss A (1988) Surface areas, lengths and volumes of Picea abies (L.) Karst. needles: determination, biological variability and effect of environmental factors. Trees - Structure and Function **2:** 165-172

Wotawa G, Kröger H, Stohl A (2000) Transport of ozone towards the Alps -resultes from trajectory analyses and photochemical model studies. Atmospheric Environment **34:** 1367-1377

Bibliographie Chapitre II Partie 1

Abbott P, Hartley S, Hickman A, Layfield R, McCrae I, Nelson P, Phillips S, Wilson J (1995) The environmental assessment of traffic management schemes. Transport Research Laboratory, Crowthorne**:** 14

Areskoug H, Johannson C, Alesand T, Hedberg E, Ekengena T, Vesely V, Widequist U, Hansson HC (2004) Concentrations and sources of PM10 and PM2.5 in Sweden. . ITM report 110. Institute of Applied Environmental Research, Stockholm University, ISSN 1103-341X

Baladès J, Peybernard J, Pilloy J (1984) La pollution chronique des eaux de ruissellement d'autoroutes interurbaines. LCPC-Scetautoroute SETRA**:** 15p

Barefoot R (1997) Determination of platinum at trace levels in environmental and biological materials. Environmental Science and Technology **31:** 309-314

Beckett KP, Freer-Smith PH, Taylor G (2000) Particulate pollution capture by urban trees : effects of species and windspeed. Global Change Biology **6:** 995-1003

Brewer P (1997) Vehicles as a source of heavy metal contamination in the environment. Thesis. University of Reading, Berkshire, UK.

Cercasov V (1985) Investigation of the atmospheric particulates deposited on leaves using instrumental neutron activation analysis. Atmospheric Environment (1967) **19:** 681-683

Choupas M, Ranchet J, Biaud D, Valin M, Legrand J, Campbell E (1995) Rehabilitation de l'assainissement des voies rapides urbaines. Qualité en Environnement des VRU.

Colandini V (1997) Effets des structures réservoir à revêtement poreux sur les eaux pluviales : Qualité des eaux et devenir des métaux lourds. Thèse de Doctorat de l'Université de pau et des Pays de l'Adour**:** 162 pages

Das AG, Panda PC, Das P (1989) Heavy metals in some schrubs and herbs along a major urban highway. Journal of Agricultural Research **2:** 151-155

Eller BM (1984) Road dust induced increase of leaf temperature. Environment Pollution **13:** 99-107

Farmer AM (1993) The effect of dust on vegetation- a review. Environmental pollution **79:** 63-75

Freer-Smith PH, El-Khatib AA, Taylor G (2004) Capture of particulate pollution by trees: a comparison of species typical of semi-arid areas (Ficus nitida and Eucalyptus globulus) with european and north american species. Water Air and Soil Pollution **155:** 173-187

Gaber J (1993) L'eau et la route. Les atteintes aux milieux aquatiques. SETRA, Ministère de l'Equipement, des Transports et du Logement **Volume 4**

Gabet M (1991) Pollution des eaux de lavage des tunnels routiers. Revue générale des routes et des aérodromes **687:** 57-64

Garben M, Wiegand G, Liwicki M, Eulitz S (1977) Emissionskataster Kfraftfahrzeugverkehr Berlin 1993. IVU GmbH Berlin, Gutachten in Auftrag der Senatsverwaltung für Stadtenwicklung, Umweltschutz und Technologie, Berlin.

Garrec JP, Kerfourn C (1989) Effets des pluies acides et de l'ozone sur la permeabilite a l'eau et aux ions de cuticules isolees. Implication dans le phenomene de deperissement des forets. Environmental and Experimental Botany **29:** 215-228

Gaudioso D, Trozzi C, Vaccaro R, Cirillo MC (1994) Sensitivity analysis of evaporative emission estimates from gazoline passengers cars. The Science of the Total Environment **146/147:** 325-332

Griffond O (1993) L'eau et les grandes infrastructures de transport en zone non urbaine. Mémoire de fin d'études, ENTPE

Gromaire-Mertz M-C (1998) La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines. Thèse de Doctorat, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

Haupais A (1992) Techniques de l'Ingénieur. **B2700**

Hedley G, Lockley JC (1975) Quality of water discharged from an urban motorway. Water Pollution Control**:** 659-674

Hewitt CN, Rashed MB (1990) An integrated budget for selected pollutants for a major rural highway. Science of the Total Environment **39, International Symposium on highway pollution:** 375-384

Hildemann LM, Markowski JR, Cass GR (1991) Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. Environmental Science and Technology **25:** 744-759

Igwebe AO, Belhaj HM, Hassan TM, Gibali AS (1992) Effect of highway's traffic on the level of lead and cadmium in fruits and vegetable grown along the roadsides. Journal of Food Safety **13**

INERIS (2005) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS-DRC-00-25590-01DR090.doc ; version N°2-1, juin 2005

Jaecker-Voirol A, Pelt P (2000) PM10 emission inventory in Ile de France for transport and industrial sources: PM10 re-suspension, a key factor for air quality. Environmnetal Modelling and Software **15:** 575-581

Jeffree CE (2006) The fine structure of the plant cuticule. Biology of the plant cuticule, Annual Plant Review. M. Riederer & C. Müller eds **23:** 11-125

Jetter R, Riederer M, Lendzian KJ (1996) The effects of dry O3, SO2 and NO2 on reconstituted epicuticular wax tubules. . New Phytologist **133:** 207-216

Johanson C (2002) Sources contributions of PM in Sweden - Implication of abatement strategies. Institute of Applied Environmental research (ITM). Stockholm. Particles in the size of 2.5 to 10 microns in urban areas Worshop, in support of the Clean Air for Europe (CAFE) program of DG DG ENV in Berlin, Germany, November 4-6, 2002

König H, Hertel R, Koch W, Rosner G (1992) Determination of platinum emmissions from a three-way catalyst-equipped gazoline engine. Atmospheric Environment **26A:** 741-745

Kovar P, Mejstrik V (1987) Interception and retention of atmospheric particles by stands of alfalfa and maize. The Science of The Total Environment **65:** 215-225

Legret M, Pagotto C (1999) Evaluation of pollutant loadings in the run off waters from a major rural highway. Science of the Total Environment **235:** 143-150

Lygren E, Gjessing E, Berglind L (1984) Pollution transport from a highway. Science of The Total Environment Highway Pollution **33:** 147-159

Malmqvist P (1978) Atmospheric fallout and street cleaning - effect on urban strom water and snow. Progress in Water Technology **10:** 495-505

Mushack W (1990) Pollution of street runoff by traffic and local conditions. The Science of the Total Environment **93:** 419-431

Ndiokwere CL (1984) A study of heavy metal pollution from motor vehicle emissions and its effect on roadside soil, vegetation and crops in Nigeria. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical **7:** 35-42

OMS (1991) IPCS, Environmental Health Criteria N°125 : Platinum. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety. http://www.inchem.org/fullist.htm. .

Pagotto C (1999) Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers**:** 316 pages

Quillet (1983) Encyclopédie des sciences industrielles :Mécanique - Application transports. Editions librairie Quillet. Editions librairie Quillet

Rauterberg-Wulf A (1999) Determination of emission factors for tyres wera particles up to 1O microns by tunnel measurements. Proceedings of the 8th International Symposium 'Transport and air pollution', Graz, Austria, 31 may-2 june 1999. Technical University Graz. Institute for Internal Combustion Engines and thermodynamics

Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR (1993) Sources of fine organic aerosol. 3-Road dust, tyre debris, and organometallic brakes lining dust : roads of sources ans sinks. Environmental Science and Technology **27:** 1892-1904

Schreiber L, Kirsch T, Riederer M (1996) Diffusion through cuticles: principles and models. In : Plant cuticles. An integrated functional approach**:** 109-120

SETRA (1993) L'eau et la route : la gestion de la route. **3:** 37

SETRA (1995) Pollution de proximité par voie aérienne : constat et perspectives. Rapport SETRA, Eds SETRA, Bagneux France **48:** 4

Shaheen DG (1975) Contribution of urban roadway usage to water pollution. Rapport EPA, Wasinghton, USA **EPA-600/2-75-004:** 118

Stotz G (1987) Investigations of the properties of the surface water run-off from highways in the FRG. The Science of the Total Environment **59:** 329-337

Stotz G, Krauth K (1994) The pollution of effluents from pervious pavements of an experimental highway section : first results. The Science of the Total Environment **146-147:** 465-470

Tammet H, Kimmel V, Israelsson S (2001) Effect of atmospheric electricity on dry deposition of airborne particles from atmosphere. Atmospheric Environment **35:** 3413-3419

Thompson JR, Mueller PW, Fluckiger W, Rutter AJ (1984) The effect of dust on photosynthesis and its significance for roadside plants. Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological **34:** 171-190

Tobler L, Bajo S, Wyttenbach A (1992) Influence of geological setting and exposure age on aerosol on the surface of spruce needles Journal of Aerosol Science **22:** 5561-5564

Trimble JL, Skelly JM, Tolin SA, Orcutt DM (1982) Chemical and structural characterization of the needle epicuticular wax of two clones of Pinus strobus differing in sensitivity to ozone. Phytopathology **72:** 652-656

Valiron F, Tabuchi JP (1992) Maîtrise de la polution urbaine par temps de pluie. Editions Lavoisier. 564p

Van Setten B, Makkee M, Moulijn JA (2001) Science and technology of catalytic diesel particulate filters. Catalysis Reviews **43:** 489-564

Ward NI (1990) Lead contamination of the London orbital (M25) motorway (since its opening in 1986). Science of The Total Environment **93:** 277-284

Westerlund K-G (2001) Metal emissionsfrom Stockholm traffic - wear of brake linings. . The Stockholm Environment and Health protection Administration, 10064, Stockholm, Sweden

Bibliographie Chapitre II Partie 4

Abdullah MU, Iqbal MZ (1991) Responses of automobile stone and cement particulate matter on stomatal clogging of plants. Geobios **18:** 196-202

Alonso R, Bytnerowicz A, Boarman WI (2005) Atmospheric dry deposition in the vicinity of the Salton Sea, California--I: Air pollution and deposition in a desert environment. Atmospheric Environment **39:** 4671-4679

Bacic T, Lynch AH, Cutler D (1999) Reactions to cement factory dust contamination by Pinus halepensis needles. Environmental and Experimental Botany **41:** 155-166

Chabas A, Lefèvre RA (1999) Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclade- Greece). Atmospheric Environment **34:** 225-238

Dolske DA (1988) Dry deposition of airborne sulfate and nitrate to soybeans. Environmental Pollution **53:** 1-12

Flanagan JT, Wade KJ, Currie A, Curtis DJ (1980) The deposition of lead and zinc from traffic pollution on two roadside shrubs. Environmental Pollution (series B) **1:** 71-78

Fruin S, Westerdahl D, Sax T, Sioutas C, Fine PM (2008) Measurements and predictors of on-road ultrafine particle concentrations and associated pollutants in Los Angeles. Atmospheric Environment **42:** 207-219

Gramotnev G, Ristovski ZD, Brown RJ, Madl P (2004) New methods of determination of average particle emission factors for two groups of vehicles on a busy road. Atmospheric Environment **38:** 2607-2610

Hanesch M, Scholger R, Rey D (2003) Mapping dust distribution around an industrial site by measuring magnetic parameters of tree leaves. Atmospheric Environment **37:** 5125-5133

Hochadel M, Heinrich J, Gehring U, Morgenstern V, Kuhlbusch T, Link E, Wichmann H-E, Kramer U (2006) Predicting long-term average concentrations of traffic-related air pollutants using GIS-based information. Atmospheric Environment **40:** 542-553

Imhof D, Weingartner E, Vogt U, Dreiseidler A, Rosenbohm E, Scheer V, Vogt R, Nielsen OJ, Kurtenbach R, Corsmeier U, Kohler M, Baltensperger U (2005) Vertical distribution of aerosol particles and NOx close to a motorway. Atmospheric Environment The Karlsruhe Autobahn-Campaign BAB II: Validation of Emission Data **39:** 5710-5721

Janssen NAH, van Vliet PHN, Aarts F, Harssema H, Brunekreef B (2001) Assessment of exposure to traffic related air pollution of children attending schools near motorways. Atmospheric Environment **35:** 3875-3884

Lehndorff E, Urbat M, Schwark L (2006) Accumulation histories of magnetic particles on pine needles as function of air quality. Atmospheric Environment **40:** 7082-7096

McCartney HA, Aylor DE (1987) Relative contributions of sedimentation and impaction to deposition of particles in a crop canopy. Agricultural and Forest Meteorology **40:** 343-358

Morawska L, Thomas S, Gilbert D, Greenaway C, Rijnders E (1999) A study of the horizontal and vertical profile of submicrometer particles in relation to a busy road. Atmospheric Environment **33:** 1261-1274

Peters K, Eiden R (1992) Modelling the dry deposition velocity of aerosols particles to a spruce forest. Atmospheric Environment **26:** 2555-2564

Rautio P, Huttunen S, Kukkola E, Peura R, Lamppu J (1998) Deposited particles, element concentrations and needle injuries on Scots pines along an industrial pollution transect in northern Europe. Environmental Pollution **103:** 81-89

Shaw G, Farrington-Smith JG, Kinnersley RP, Minski MJ (1994) Dry deposition of aerosol particles within model spruce canopies. The Science of The Total Environment **157:** 17-23

Shaw GF-S, J. G. Kinnersley, R. P. Minski, M.J. (1994) Dry deposition of aerosol particles within model spruce canopies. The Science of The Total Environment **157:** 17-23

Trimbacher C, Weiss P (1999) Needle surface characteristics and element contents of Norway spruce in relation to the distance of emission sources. Environmental Pollution **105:** 111-119

Trimbacher CW, P. (1999) Needle surface characteristics and element contents of Norway spruce in relation to the distance of emission sources. Environmental pollution **105:** 111-119

Urbat M, Lehndorff E, Schwark L (2004) Biomonitoring of air quality in the Cologne conurbation using pine needles as a passive sampler--Part I: magnetic properties. Atmospheric Environment **38:** 3781-3792

Wahlin P, berkowicz R, Palmgren F (2006) Characterization of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. Atmospheric Environment **40:** 2151-2159

Zechmeister HG, Hagendorfer H, Hohenwallner D, Hanus-Illnar A, Riss A (2006) Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria. Atmospheric Environment **40:** 7720-7732

Zechmeister HGH, H. Hohenwallner, D. Hanus-Illnar, A. Riss, A. (2006) Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria. Atmospheric Environment **40:** 7720-7732

Bibliographie Chapitre III

Ammann M, Siegwolf R, Pichlmayer F, Suter M, Saurer M, Brunold C (1999) Estimating the uptake of traffic-derived NO2 from 15N abundance in Norway spruce needles. Oecologia **118:** 124-131

Badsha KS, Badsha SJ (1988) Factors affecting the seasonal heavy metal concentrations in upmoorland grass, Molinia caerulea and Deschampsia flexuosa. Chemosphere **17:** 451-458

Ballmoos Pv, Ammann M, Egger A, Suter M, Brunold C (1998) NO2-induced nitrate reductase activity in needles of Norway spruce (Picea abies (L.) Karst) under laboratory and field conditions. Plan Physiology **102:** 596-604

Bey I (1997) Contribution des processus nocturnes à la chimie troposphérique : modélisation des flux de radicaux et transformation de sprécurseurs d'ozone (COV, NOx). Chimie d ela pollution atmosphérique. Thèse de Doctorat de l'Université Paris12-Val de Marne**:** 353p

Bobbink R (1991) Effects of nutrient enrichment in Dutch chalk grassland. Journal of Applied Ecology **28:** 28-41

Bobbink R, Boxman D, Fremstad E, Heil G, Houdijk A, Roelofs J (1992) Critical loads of nitrogen eutrophication of terrestrial and wetland ecosystems based upon changes in vegetation and fauna. in : Grennfelt P., Thörnelöf E. eds, Critical Loads for Nitrogen. Nord (MILJôrapport). Copenhagen : Nordic Council of Ministers **41:** 115-159

Buchmann N, Schulze E-D, Gebauer G (1995) 15N-ammonium and 15N nitrate uptake of 15-years old Picea abies plantation. Oecologia **102:** 361-370

Burkhardt J, Koch K, Kaiser H (2001) Deliquescence of deposited atmospheric particles on leaves surfaces. Water Air and Soil Pollution **Focus 1:** 313-321

Cadle SH, Marshall JD, Mulawa PA (1991) A laboratory investigation of the routes of HNO3 dry deposition to coniferous seedlings. Environmental Pollution **72:** 287-305

Cape JN, Tang YS, van Dijk N, Love L, Sutton MA, Palmer SCF (2004) Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition. Environmental Pollution **132:** 469-478

Chwastek M (1965) The effect of pH variation on Molinia caerulea. Ecologia Polska-Seria **A 13:** 39-43.

Conti ME, Cecchetti G (2001) Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment-a review. Environmental pollution **114:** 471-492

Crawford NM, Guo F-Q (2006) New insight into nitric oxide metabolism and regulatory function. Trends in Plant Science **10**

Deletraz G (2002) Géographie des risques environnementaux liés aux transports routiers en montagne. Thèse de Doctorat de l'Université de pau et des Pays de l'Adour**:** 566

Durka W, Schulze E-D, Gebauer G, Voerkelius S (1994) Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from 15N and 18O measurements. Nature **372:** 765-767

Duyser JH, Fowler D (1994) Modelling land surface exchanges of gaseous oxides of nitrogen in Europe. Tellus **46B:** 353-372

Duyzer J, Fowler D (1994) Modelling land atmosphere exchange of gaseous oxides of nitrogen in Europe. Tellus **43B:** 30-44

Eiden R, Burkhardt J, Burkhardt O (1994) Atmospheric aerosol particles and their role in the formation of dew on the surface of plant leaves. Journal of Aerosol Science **25:** 367-376

Eilers G, Brumme R, Matzner E (1992) Above-ground N_uptakefrom wet deposition by Norway spruce (Picea abies Karst). Forest Ecology and Management **51:** 239-249

Erisman JW, Vermeulen A, Hensen A, Flechard C, Dämmgen U, Fowler D, Sutton MA, Grünhage L, Tuovinen JP (2005) Monitoring and modelling of biosphere/atmosphere exchange of gases and aerosols in Europe. Environmental pollution **133:** 403-413

ESQUIF (2001) Etude et simulation de la qualité de l'air en Ile de France. Rapport Final

Fenneteaux I (1998) Etude de l'évolution des composés atmosphériques en trace (HCNM, O3, PAN & NOx) dans la troposphère à la frontière océan-continent Européen. Thèse de Doctorat de l'Université Paris12-Val de Marne**:** 280p

Franzaring J, Tonneijck AEG, Kooijman AWN, Dueck TA (2000) Growth responses to ozone in plant species from wetlands. Environmental and Experimental Botany **44:** 39-48

Freyer HD (1991) Seasonal variation of 15N/14N ratios in atmospheric nitrate species. Tellus **43B:** 30-44

Garrec JP, Van Haluwyn C (2002) Biosurveillance végétale de la qualité de l'air. Tec & Doc, Paris. 117 pages.

Gebauer G, Giesemann A, Schulze E-D, Jäger HJ (1994) Isotope ratios and concentrations of sulphur and nitrogen in needles and soils of Picea abies stands as influenes by atmospheric deposition of sulphur and nitrogen compounds. Plant Soil **164:** 267-281

Gebauer G, Schulze ED (1991) Carbon and nitrogen ratios in different compartments of a healthy and a declining Picea abies forest in the Fichtelgebirge, NE Bavaria. Oecologia **87:** 198–207

Gilbert NL, Goldberg MS, Beckerman B, Brook JR, Jerrett M (2005) Assessing the spatial variability of ambient nitrogen dioxide in Montréal, Canada, with a land use regression model. Journal of the Air and Waste Management Association **55:** 1059-1063

Gilbert NL, Goldberg MS, Brook JR, Jerrett M (2007) The influence of highway traffic on ambient nitrogen dioxide concentrations beyond the immediate vicinity of highways. Atmospheric Environment **41:** 2670-2673

Gilbert NL, Woodhouse, tieb DM, Brook JR (2003) Ambient nitrogen dioxide and distance from a major highway. The science of the total environment **312:** 43-46

Gilbert NL, Woodhouse S, Stieb DM, Brook JR (2003) Ambient nitrogen dioxide and distance fom a major highway. Science of the Total Environment **312:** 43-46

Gombert S, Asta J, Seaward MRD (2006) Lichens and tobacco plants as complementary biomonitors of air pollution in the Grenoble area (Isere, southeast France). Ecological Indicators **6:** 429-443

Grime JP, Hodgson G, Hunt R (1988) Comparative plant ecology, a functional approach to common British species. London: Unwin Hym.

Hanson PJ, Garten CT (1992) Deposition of H15NO3 vapour to white oak, red maple and lobolly pine foliage: experimental observations and a generalzed model. New Phytol **122:** 329-337

Hanson PJ, Lindberg SE (1991) Dry deposition of reactive nitrogen compounds : a review of leaf, canopy and non-foliar measurements. Atmospheric Environment **25A:** 1615-1634

Heaton THE (1987) 15N/14N ratios of nitrate and ammonium in rain in Pretoria, South Africa. Atmospheric Environment **21:** 843-852

Heaton THE (1990) 15N/14N ratio of NOx from vehicle engines and coal-fired power stations. Tellus **42B:** 304-307

Högberg P (1997) 15N natural abundance in soil-plant systems. Tansley review no. 95. New Phytol **137:** 179–203

Högberg P, Johannison C, Högberg M, Högbom L, Näsholm T, Hällgren J-E (1995) Measurements of abundances of 15N and 13C as tools in retrospectve studies of N bamances and water stress in forests: a discussion of preliminary results. Plant and soil **168-169:** 125-133

Högberg P, Johannisson C (1993) 15N abundance of forests is correlated with losses of nitrogen. Plant Soil **157:** 147-150

Hubbard CE (1984) Grasses. Harmondsworth, UK: Penguin Books Ltd.**:** 462

Imhof D, Weingartner E, Vogt U, Dreiseidler A, Rosenbohm E, Scheer V, Vogt R, Nielsen OJ, Kurtenbach R, Corsmeier U, Kohler M, Baltensperger U (2005) Vertical distribution of aerosol particles and NOx close to a motorway. Atmospheric Environment The Karlsruhe Autobahn-Campaign BAB II: Validation of Emission Data **39:** 5710-5721

James D (1962) Factors affecting the growth of Molinia caerulea on a calcareous soil. Journal of Ecology **50:** 521-527

Jefferies TA (1915) Ecology of the purple heath grass (Molinia caerulea). Journal of Ecology **3:** 93-109.

Jerrett M, Arain MA, Kanaroglou P, Beckerman B, Crouse D, Gilbert NL, Filkelstein N (2007) Modelling intra-urban variability of ambient trfafic pollution in Toronto, Canada. Journal of Toxicology and Environmental Health **70:** 200-212

Joumard R (1993) Evolution des émissions de polluants par les transport en France de 1970 à 2010. The Science of the Total Environment **134:** 237-249

Jussy JH (1998) Minéralisation de l'azote, nitrification et prélèvements radiculaires dans différents écosystèmes forestiers sur sols acides. Effets de l'essence, du stade de développement du peuplement et de l'usage ancien des sols. Université Henri Poincaré-Nancy I, France**:** 150p

Lendzian KJ, Kerstiens G (1988) Interactions between plant cuticles and gaseous air pollutants. Aspect of Applied Biology **17:** 97-104

Lendzian KJ, Kerstiens G (1991) Sorption and transport of gases and vapors in pant cuticles. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology **121:** 65-128

Lövblad G, Erisman JW (1992) Deposition of nitrogen in Europe. . in : Grennfelt P., Thörnelöf E. eds, Critical Loads for Nitrogen. Nord (MILJôrapport). Copenhagen : Nordic Council of Ministers **92:** 239-286

Manderscheid R, Jäger HJ (1993) Seasonal changes in nitrogen metabolism of spruce needles (Picea abies (L.) Karst.) as affected by water stress and ambient air pollutants. Journal of Plant Physiology **141:** 494-501

Moore H (1977) The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. Atmospheric Environment **11:** 1239-1243

Nadelhoffer KJ, Fry B (1994) Nitrogen isotope studies in forest ecosystems. In: Lajtha K, Michener R (eds) Stable isotopes in ecology and environmental science. Blackwell, Oxford 22–44

Nussbaum S, Von Ballmoos P, Gfeller H, Schlunegger UP, Furher J, Rhodes D, Brunold C (1993) Incorporation of atmospheric 15NO2-nitrogen into free aminoacids by norway spruce Picea abies(L.) Karst. Oecologia **94:** 408-414

Palmes ED, Gunnison AF, Dimattio PDJ, Tomczyk C (1976) Personal samplers for nitrogen dioxide. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **37:** 570-577

Pleijel H, Karlsson GP, Gerdin EB (2004) On the logarithmic relationship between NO2 concentration and the distance from a highroad. Science of the Total Environment **332:** 261-264

Pleijel H, Pihl Karlsson G, Binsell Gerdin E (2004) On the logarithmic relationship between NO2 concentration and the distance from a highroad. Science of the Total Environment **332:** 261-264

Powlson DS, Barraclough D (1993) Mineralization and assimilation in soil-plant systems. . *In* Nitrogen Isotope Techniques. Eds R. Knowles and T.H. Blackburn. 209-242. Academic Press, Inc.

Robinson D (2001) delta 15N as an integrator of the nitrogen cycle. Trends in Ecology & Evolution **16:** 153-162

Rodes CE, Holland DM (1981) Variation of NO, NO2 and O3 concentrations downwind of a Los Angeles freeway. Atmospheric Environment **15:** 243-250

Roorda-Knape MC, Janssen NAH, De Hartog J, van Vliet PHN, Harssema H, Brunekreef B (1999) Traffic related air pollution in city districts near motorways The Science of the Total Environment **235:** 339-341

Rowland AJ, Drew MC, Wellburn AR (1987) Foliar entry and incorporation of atmospheric nitrogen dioxide into barley plants of different nitrogen status. New Phytologist **107:** 357-371

Salim KA, Carter PL, Shaw S, Smith CA (1988) Leaf abscission zones in Molinia caerulea (L.) Moench, the purple moor grass. Annals of Botany 62 **62:** 429-434

Samaras Z, Zierock KH (1992) Evolution of road traffic emissions in urban areas of the European community. The Science of the Total Environment **146-147:** 253-261

Saurer M, Cherubini P, Amman M, De Cinti B, Siegwolf R (2004) First dtection of nitrogen from NO_x in tree rings : a $^{15}N/^{14}N$ study near a motorway. Atmospheric Environment **38:** 2779-2787

Seith B, Setzer B, Flaig H, Mohr H (1994) Appearance of nitrate reductase, nitrite reductase and glutamine synthetase in different organs of the Scots pine (Pinus sylvestris) seedling as affected by light, nitrate and ammonium. Physiol Plant **91:** 419-426

Sorensen P, Jensen ES, Neilsen NE (1994) Labelling of animal manure nitrogen with ^{15}N Plant and Soil **162:** 31-37

Stulen I, Perez-Soba M, De Kok LJ, Van der Eerden L (1998) Impact of gazeous nitrogen deposition on plant functioning. New Phytologist **139:** 61-70

Tansley AG (1939) The British Islands and their vegetation. Cambridge, UK: Cambridge University Press.

Taylor K, Rowland A, Jones HE (2001) Molinia caerulea (L.) Moench. The Journal of Ecology 89: 12 **89:** 126-144

Taylor K, Rowland AP, Jones HE (2001) Molinia caerulea (L.) Moench. The Journal of Ecology **89:** 126-144

Thoene B, Schröder P, Papen H, Egger A, Rennenberg H (1991) Absorption of atmospheric NO2 by spruce (Picea abies (L) Karst) trees. I. NO2 influx and its correlation with nitrate reduction. New Phytol **117:** 575-585

Thornton B, Lemaire GP, Millard P, Duff EI (1999) Relationships Between Nitrogen and Water Concentration in Shoot Tissue ofMolinia caeruleaDuring Shoot Development. Annals of Botany **83:** 631-636

Thornton B, Millard P (1993) The effects of nitrogen supply and defoliation on the seasonal internal cycling of nitrogen in Molinia caerulea. Journal of Experimental Botany **44:** 531-536

Truscott AM, Palmer SCF, McGowan GM, Cape JN, Smart S (2005) Vegetation composition of roadside verges in Scotland: the effects of nitrogen deposition, disturbance and management. Environmental Pollution **136:** 109-118

Wellburn AR (1990) Why are atmospheric oxides of nitrogen usually phytotoxic and not alternative fertilizers? Tansley Review No. 24. New Phytologist **115:** 395–429

Werner RA, Schmidt H-L (2002) The in vivo nitrogen isotope discrimination among organic plant compounds. Phytochemistry **61:** 464-484

Widory W (1999) Etude de la pollution urbaine à l'aide des isotopes du carbone et de l'azote. Thèse de Doctorat de l'Université Paris7 Denis Diderot, IPGP**:** 290p

Widory W (2007) Nitrogen isotopes : tracers of origin and processes affecting PM10 in the atmosphere of Paris. Atmospheric Environment **41:** 2382-2390

Wilson EJ, Skefington RA (1994) The effects of excess nitrogen deposition on young norway spruce trees. Part 1. The soil. Environmental Pollution **86**

Yoneyama T, Hashimoto A, Totsuka T (1980) Absorption of atmospheric NO2 by plants and soils : direct incorporation into aerial plant partys and uptake by roots after absorption into the soil. Soil Science Plant Nutrition **26:** 1-7

Bibliographie Chapitre 4

ADEME (2001) Rapport 2001. Air et transport, Emission en Lorraine. Adresse URL : http://www.ademe.fr: lorraine/air_trea/emi-lor.html.

Arey J, Crowley DE, Crowley M, Resketo M, Lester J (1995) Hydrocarbon emissions from natural vegetation in California's South Coast Air Basin. Atmospheric Environment A and WMA International Specialty Conference on Regional Photochemical Measurements and Modeling **29:** 2977-2988

Ashmore MR (2002) Surface ozone effects on vegetation. In: Encyclopedia of Atmospheric Science (JR Holton, J Pyle and JA Curry, eds), Academic Press, London 1663-1671

Asta J, Ehrhardt W, Ferretti M, Fornasier F, Kirschbaum U, Nimis PL, Pirintsos S, Purvis OW, Scheidegger C, Van Haluwyn C, Wirth V (2002) Mapping lichen fiversity as an indicator of environmental quality. IN : Monitoring with lichens - monitoring lichens. Eds PL Nimis, C Scheidegger, and PA Wolseley. Nato Sciences Series IV, 7, Kluwer, Dordrecht**:** 273-279

Bacci P, Sandroni S, Ventura A (1990) Patterns of tropospheric ozone in pre-alpine region. The Science of the Total Environment **96:** 297-312

Ballaman R (1993) Les transports et la pollution par l'ozone en Suisse. The Science of The Total Environment **134:** 103-115

Barnes JD, Maddison J, Zheng Y, Lyons TM (2001) Does ascorbate play a key role in determining the resistance of plants to ozone? Prospects for Improving Air pollution Resistance. **K. Omasa Eds, Springer Verlag, Tokyo**

Bell JNB, Cox RA (1975) Atmospheric ozone and plant damage in the United Kingdom. Environmental Pollution (1970) **8:** 163-170

Bohler S, Bagard M, Oufir M, Planchon S, Hoffmann L, Jolivet Y, Hausman JF, Dizengremel P, Renaut J (2007) A DIGE analysis of developing poplar leaves subjected to ozone reveals major changes in carbon metabolism. Proteomics **7:** 1584-1599

Bohler S, Bagard M, Oufir M, Planchon S, Hofmann L, Jolivet Y, Hauschman JF, Dizengremel P, Renaut J (2007) A DIGE analysis of developing poplar leaves subjected to ozone reveals major changes in carbon metabolism. Proteomics **7:** 1584-1599

Brantley EA, Anderson RL, Smith GC (1994) How to indentify ozone injury on estern forest bioindicator plants. Forest Health, Southern Region, USDA Forest Service, Asheville, NC28802**:** 6p

Bytnerowicz A, Omasa K, Paoletti E (2006) Integrated effects of air pollution and climate change on forests: A northern hemisphere perspective. Environmental Pollution **In Press, Corrected Proof**

Cabané M, Pireaux JC, Léger E, Weber E, Dizengremel P, Pollet B, Lapierre C (2004) Condensed lignins are synthesized in polar leaves exposed to ozone. Plant Physiology**:** 586-594

Cabane MP, J.C. Leger, E. Weber, E. Dizengremel, P. Pollet, B. Lapierre, C. (2004) Condensed lignins are synthesized in poplar leaves exposed to ozone. Plan Physiology **134:** 586-594

Calatayud A, Iglesias DJ, Talon M, Barreno E (2003) Effects of 2-month ozone exposure in spinach leaves on photosynthesis, antioxydant systems and lipid peroxidation. Plant Physiology and Biochemistry **41:** 839-845

Castell JF (2000) Détection de l'ozone troposphérique au moyen de bioindicateurs végétaux. www.planetsciences.org/enviro/ubppa/pédagogie/bioindication_ozone.pdf**:** 2 pages

Castell JF, Lebard S (2003) Estimation des impacts potentiels de la pollution par l'ozone sur le rendement du blé en Ile de France. Pollution Atmosphérique **179:** 405-418

Castillo FJ, Greppin H (1988) Extracellular ascorbic acid and enzyme activities related to ascorbic acid metabolism in Sedum album L. leaves after ozone exposure. Environmental and Experimental Botany **28:** 231-238

Cieslik SA (2004) Ozone uptake by various surface types: a comparison between dose and exposure. Atmospheric Environment New methods of risk assessment for ozone impacts on vegetation **38:** 2409-2420

Collins WJ, Stevenson DS, Johnson CE, Derwent RG (2000) The European regional ozone distribution and its links with the global scale for the years 1992 and 2015. Atmospheric Environment **34:** 255-267

Conseil supérieur d'hygiène publique (1996)

Cuny D, Davranche L, Van Haluwyn C, Plaisance H, Caron B, Malrieu V (2004) Monitoring ozone by using tobacco, automated network and passive samplers in an industrial area in France. In: Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G. Eds. Urban air pollution, Bioindication and Environmental awareness. Cuvillier Verlag, Göttingen**:** 97-108

D'Amato G, Liccardi G, D'Amato M, Cazzola M (2001) The role of outdoor air pollution and climatic changes on the rising trends in respiratory allergy. Respiratory Medicine **95:** 606-611

Davison AW, Barnes JD (1998) Effects of ozone on wild plants. New Phytologist **139:** 135-151

Dixon M, Le Thiec D, Garrec JP (1998) Reactions of Norway spruce and beech trees to 2 years of ozone exposure and episodic drought. Environmental and Experimental Botany **40:** 77-91

Dizengremel P (2001) Effects of ozone on the carbon metabolism of forest trees. Plant Physiology and Biochemistry **39:** 729-742

Emberson LD, Ashmore MR, Murray AW (2003) Air Pollution Impacts on Crops and Forests. Imperial College Press, London

Emberson LD, Ashmore MR, Karlsson PEP, H. (2004) New methods of risks assessment for ozone impacts on vegetation. Atmospheric Environment, special issue

Emberson LD, Ashmore MR, Murray FK, J.C.I. Percy K.E. Izuta, T. Zheng, Y. Shimizu, H. Cheu, B.H. Liu, C.P. Agrawal, M. Wahid, A. Abdell-Latif, N.M. Van Tienhoven, M. De Bauer, L.I. Domingos, M. (2001) Impacts of air pollutants on vegetation in developping countries. Water Air and Soil Pollution **130:** 107-118

Felzer BS, Cronin t, Reilly JM, Mellilo JM, Wang X (2007) Impact of ozone on trees and crops. Comptes Rendus Geosciences **339:** 784-798

Filella I, Penuelas J, Ribas A (2005) Using plant biomonitors and flux modelling to develop O3 dose-response relationships in Catalonia. Environmental Pollution **134:** 145-151

Fiscus EL, Booker FL, Burkey KO (2005) Crop responses to ozone: uptake, modes of action, carbon assimilation and partitioning. Plant, Cell and environment **28:** 997-1011

Fuhrer J (2003) Agroecosystem responses to combinations of elevated CO2, ozone and global climate change. . Agriculture, ecosystems and environment **97:** 1-20

Fuhrer J, Booker F (2003) Ecological issues related to ozone : Agricultural issues. Environment international **29:** 141-154.

Fuhrer J, Booker FL (2003) Ecological issues related to ozone: agricultural issues. Environment International Future Directions in Air Quality Research : Ecological,Atmospheric,Regulatory/Policy/Economic, and Educational Issues **29:** 141-154

Garrec JP, Kerfourn C (1989) Effets des pluies acides et de l'ozone sur la permeabilite a l'eau et aux ions de cuticules isolees. Implication dans le phenomene de deperissement des forets. Environmental and Experimental Botany **29:** 215-228

Garrec JP, Livertoux MH (1997) Bioindication végétale de l'ozone dans l'agglomération nancéenne durant l'été 1996. Pollution Atmosphérique**:** 78-87

Garrec JP, Van Haluwyn C (2002) Biosurveillance végétale de la qualité de l'air. Tec & Doc, Paris. 117 pages.

Gerosa G, Vitale M, Finco A, Manes F, Denti AB, Cieslik SA (2005) Ozone uptake by an evergreen Mediterranean Forest (Quercus ilex) in Italy. Part I: Micrometeorological flux measurements and flux partitioning. Atmospheric Environment **39:** 3255-3266

Grantz DA, Zhang XJ, Massman WJ, Den Hartog G, Neumann HH, Pederson JR (1995) Effects of stomatal conductance and surface wetness on ozone deposition in field-grown grape. Atmospheric Environment A and WMA International Specialty Conference on Regional Photochemical Measurements and Modeling **29:** 3189-3198

Grunhage L, Haenel H-D, Jager H-J (2000) The exchange of ozone between vegetation and atmosphere: micrometeorological measurement techniques and models. Environmental Pollution **109:** 373-392

Guderian R, Tingey DT, Rake R (1985) Effects of photochemical oxidants on plants. In: Air pollution by photochemical oxidants. Guderian (eds). Springer-Verlag, New-York.

Guderian R, Tinguey DT, Rabe R (1985) Effects of photochemical oxidants on plants. In : Air pollution by photochemical oxidants. Formation, transport, control and effects on plants. Guderian R. eds, Springer verlag, berlin Heidelberg, New York Tokyo,1985**:** 129-295

Guicherit R, Roemer M (2000) Tropospheric ozone trends. Chemosphere - Global Change Science **2:** 167-183

Guidi L, Tonini M, Soldatini GF (2000) Effects of high light and ozone fumigation on photosynthesis in *Phaseolus vulgaris*. Plant Physiology and Biochemistry, **38:** 717-725

Harwood JL, Jones AVHM, Thomas H (1982) Leaf senescence in a non yellowing mutant of Festuca pratensis. Planta **156:** 152-157

Heath RL (1994) Possible mechanisms for the inhibition of photosynthesis by ozone. Photosynthetis research **39:** 439-451

Heath RL (1996) The modification of photosynthesis capacity induced by ozone exposure. In : Photosynthesis and the Environment (Neil, R.B. eds), pp. 409-433, Kluwer Acad. Publishers, The Netherlands**:** 409-433

Hewitt CN, Rashed MB (1990) An integrated budget for selected pollutants for a major rural highway. Science of the Total Environment **39, International Symposium on highway pollution:** 375-384

Hewitt CN, Rashed MB (1990) An integrated budget for selected pollutants for a major rural highway. Science of the Total Environment **39, International Symposium on highway pollution:** 375-384

Hewitt CN, Rashed MB (1991) The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway. Atmospheric Environment **25A:** 979-983

Innes JL, Skelly JM (1995) Effects of ambient concentrations of ozone on visible symptom development of *Prunus serotina* in Southern Switzerland. Project. Rept., Swiss Fed. Inst. Forest, Snow, Landscape Res. Birmendorf

Jenkin ME, Clemittshaw KC (2000) Ozone and other secondary photochemical pollutants : chemical process governing their formation in the planetary boundary layer. Atmospheric Environment **34:** 2499-2527

Junqua M, Biolley J-P, Pie S, Kanoun M, Duran R, Goulas P (2000) In vivo occurrence of carbonyl residues in Phaseolus vulgaris proteins as a direct consequence of a chronic ozone stress. Plant Physiology and Biochemistry **38:** 853-861

Kangasjärvi J, Talvinen J, Utriainen M, Karjalinen R (1994) Plant defense systems induced by ozone. Plant Cell Environment **17:** 783-794

Karlsson PE, Pleijel H, Pihl Karlsson G, Medin EL, Skarby L (2000) Simulations of stomatal conductance and ozone uptake to Norway spruce saplings in open-top chambers. Environmental Pollution **109:** 443-451

Karlsson PE, Sellden G, Pleijel H (2003) Establishing ozone critical levels 2 : UNECE workshop report. Goteborg, Sweden : IVL Swedish environnmental research institute. 211-217

King DA (1987) A model for predicting the influence of moisture stress on crop losses caused by ozone. Ecological Modelling **35:** 29-44

King DA (1988) Modeling the impact of ozone x drought interactions on regional crop yields. Environmental Pollution **53:** 351-364

King DA, Heagle AS, Flagler RB (1988) Evaluation of an ozone x moisture stress interaction model for soybean. Ecological Modelling **41:** 269-279

Krupa S, Nosal M, Ferdinand JA, Stevenson RE, Skelly JM (2003) A multi-variate statistical model integrating passive sampler and meteorology data to predict the frequency distributions of hourly ambient ozone (O3) concentrations. Environmental pollution **124:** 173-178

Laisk A, Kull O, Moldau H (1989) Ozone concentration in leaf intercellular air spaces is close to zero. Plant Physiology **90:** 1163-1167

Le Thiec D, Manninen S (2003) Ozone and water deficit reduced growth of Aleppo pine seedlings. Plant Physiology and Biochemistry **41:** 55-63

Lovett GM, Kinsman JD (1990) Atmospheric pollutant deposition to high-elevation ecosystems. Atmospheric Environment. Part A. General Topics **24:** 2767-2786

Manning WJ, Godzik B, Musselman R (2002) Potential bioindicator plant species for ambient ozone in forested mountain areas of central Europe. Environmental pollution **119:** 283-290

Martiny M, Petit L (2002) Impact du réseau routier et autoroutier sur l'environnement. Rapport TER Université de Metz**:** 48 pages

Massman WJ, Musselman RC, Lefohn AS (2000) A conceptual ozone dose-response model to develop a standard to protect vegetation. Atmospheric Environment **34:** 745-759

Matsuyama T, Tamaoki M, Nakajima N, Aono M, Kubo A, Moriya S, Ichihara T, Suzuki O, Saji H (2002) cDNA microarray assessment for ozone-stressed Arabidopsis thaliana. Environmental Pollution **117:** 191-194

Mégie G (1996) Ozone et propiétés oxydantes de la troposphère. Météorologie **8eme série:** 11-28

Morgan P, Ainsworth EA, Long SP (2003) How does elevated ozone impact soybean? A meta-analysis of photosynthesis, growth and yield. Plant Cell Environment **26:** 1317-1328

Morgan P, Bernacchi CJ, Ort DR, Long SP (2004) An in vivo analysis of the effect of season-long open-air elevation of ozone to anticipated 2050 levels on photosynthesis. Plant Physiology **135:** 2348-2357

Mudway IS, Kelly FJ (2000) Ozone and the lung: a sensitive tissue. Molecular Aspects of Medicine **21:** 1-48

Nikolov N, Zeller KF (2003) Modeling coupled interactions of carbon, water, and ozone exchange between terrestrial ecosystems and the atmosphere. I: Model description. Environmental Pollution **124:** 231-246

Nunn AJ, Kozovits AR, Reiter IM, Heerdt C, Leuchner M, Lutz C, Liu X, Lo[dieresis]w M, Winkler JB, Grams TEE (2005) Comparison of ozone uptake and sensitivity between a phytotron study with young beech and a field experiment with adult beech (Fagus sylvatica). Environmental Pollution Forests Under Changing Climate, Enhanced UV and Air Pollution **137:** 494-506

Pääkkönen E, Vahala J, Holopainen T, Karenlampi L (1998) Physiological and ultrastructural responses of birch clones exposed to ozone and drought stress. Chemosphere Stress Factors and Air Pollution **36:** 679-684

Pandis SN, Paulson SE, Seinfeld JH, Flagan RC (1991) Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and [beta]-pinene. Atmospheric Environment. Part A. General Topics **25:** 997-1008

Parmentier C, Garrec JP (1994) Impact de la pollution atmosphérique le long des routes et autoroutes sur la végétation environnante - utilisation de la bioindication végétale - Syntèse bibliographique INRA Nancy Laboratoire d'Etude de la Pollution atmosphérique**:** 84 pages

Pasqualini S, Piccioni C, Reale L, Ederli L, Della torre G, Ferranti F (2003) Ozone-induced cell death in tobacco cultivar Bell W3 plants. The role of programmed cell death in lesion formation. Plan Physiology **133:** 1122-1134

Paul E (2002) Caractérisation de la pollution par les oxydes d'azote d'origine automobile dans les vallées de la Maurienne et de Chamonix. Thèse de Doctorat UJF Grenoble1. 210 p.

Pell EJ, Dann MS (1991) Multiple stress-induced foliar senescence and implications for whole-plant longevity. In : Mooney H.A. Winner W.E. Bell E.J. eds Responses of plants to multiple stress, Academic Press, San Diego**:** 189-204

Pell EJ, Schlaghaufer CD, Arteca RN (1997) Ozone-induced oxidative stress :mechanisms of action and reaction. physiologia Plantarum **100:** 264-273

Pelloux J, Jolivet Y, Fontaine V, Banvoy J, Dizengremel P (2001) Changes in RUBISCO and RUBISCO activase genes expression and polypeptide conten in Pinus halepensis M. subjected to ozone and drought. PLANT cell Environment **24:** 123-131

Pleijel H, Danielsson H, Emberson L, Ashmore MR, Mills G (2007) Ozone risk assessment for agricultural crops in Europe: Further developement of stomatal flux and flux response relationship for European wheat and potatao Atmospheric Environment **41:** 3022-3040

Pleijel H, Danielsson H, Emberson LD, Ashmore MR, Mills G (2007) Ozone risk assessment for agricultural crops in Europe: Further development of stomatal flux and flux response relationship for European wheat and potato. Atmospheric Environment **41:** 3022-3040

Promeyrat-Qotbi S (2001) Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique autoroutière : caractérisation des flux de déposition et de la contamination métallique d el'environnement de proximité. Thèse Université de Metz

Rao MV, Davis RD (1999) Ozone-induced cell death occurs via two distinct mechanisms in Arabidopsis : the role of salicylic acid. Plant Journal **17:** 603-614

Reich PB (1987) Quantifying plant response to ozone : a unifying theory. Tree Physiology **3:** 63-91

Rudorff BFT, Mulchi CL, Daughtry CST, Lee EH (1996) Growth, radiation use efficiency, and canopy reflectance of wheat and corn grown under elevated ozone and carbon dioxide atmospheres. Remote Sensing of Environment **55:** 163-173

Salter L, Hewitt CN (1992) Ozone-hydrocarbon interactions in plants. Phytochemistry **31:** 4045-4050

Sanderman H, Ernst DJ, Heller W, Langebartels C (1998) Ozone : an abiotic elicitor of plant defense reactions. Trends in Plant Science **3:** 47-50

Saxe H (2002) Physiological responses of trees to ozone- interactions and mechanisms. Current Topics In Plant Biology **3:** 27-55

Sharkey TD, Bernacchi CJ, Farquhar GD, Singsaas EL (2007) Fitting photosynthetic carbon dioxid eresponse curves for C3 leaves. Plant cell Environment **30:** 1035-1040

Sharkey TD, Yeh S (2001) Isoprene emission from plants. Annual review of Plant Physiology and plant Molecular Biology **52:** 407-436

Sharma YK, Davis KR (1994) Ozone-induces expression of stress-related genes in Arabidopsis thaliana. Plant Physiology and Biochemistry **105:** 1089-1096

Skiba U, Hargreaves KJ, Fowler D, Smith KA (1992) Fluxes of nitric and nitrous oxides from agricultural soils in a cool temperate climate. Atmospheric Environment. Part A. General Topics **26:** 2477-2488

Soda C, Bussotti F, Grossoni P, Barnes JD, Mori B, Tani C (2000) Impacts of urban levels of ozone on Pinus halepensis foliage. Environmental and Experimental Botany **44:** 69-82

Sylvestre I, Paulin A (1987) Accelerated ethylene production as related to changes in lipids and electrolyte leakage during senescence of petals of cut carnations *(Dianthus caryophyllus).* Physiologia Plantarum **70:** 530-536

Taylor J, G. E. (2001) Risk Assessment of Tropospheric Ozone: Human Health, Natural Resources, and Ecology. Human and Ecological Risk Assessment **7:** 1183-1193

Temple PJ, Kupper RS, Lennox RL, Rohr K (1988) Physiological and growth responses of differentially irrigated cotton to ozone. Environmental Pollution **53:** 255-263

Treshow Ml (1970) Ozone damage to plants. Environmental Pollution (1970) **1:** 155-161

Tuovinen J-P, Ashmore MR, Emberson LD, Simpson D (2004) Testing and improving the EMEP ozone deposition module. Atmospheric Environment New methods of risk assessment for ozone impacts on vegetation **38:** 2373-2385

UNECE (1993) Workshop on critical levels for ozone, In: Fuhrer J. Achermann B. (Eds) UNECE Workshop Report. FAC Report no.16, Swiss Federal Research Station for Agricultural Chemistry and Environmental Hygiene, CH-3097 Liebefeld, Switzerland

UNECE (1994) Critical levels for ozone in Europe, In: Fuhrer J. Achermann B. (Eds), UNECE Workshop Report, Swiss Federal Research Station for Agricultural Chemistry and Environmenral Hygiene, CH-3097 Liebefeld, Switzerland

UNECE (2000) Air Pollution and Vegetation. Annual Report 1999/2000. ICP-Vegetation Coordination Centre, CEH Bangor, University of Wales, Bangor, UK.

Van Oijen M, Dreccer MF, Firsching K-H, Schnieders BJ (2004) Simple equations for dynamic models of the effects of CO2 and O3 on light-use efficiency and growth of crops. Ecological Modelling **179:** 39-60

Von Caemmerer S, Farquhar GD (1981) Some relationships between the biochemistry of photosynthesis and the gas exchange of leaves. Planta **153:** 376-387

Wieser G, Manning WJ, Tausz M, Bytnerowicz A (2006) Evidence for potential impacts of ozone on Pinus cembra L. at mountain sites in Europe: An overview. Environmental Pollution **139:** 53-58

Winner WE, Atkinson CJ (1986) Absorption of air pollution by plants, and consequences for growth. Trends in Ecology & Evolution **1:** 15-18

Wittig WE, Ainsworth EA, Long SP (2007) To what extend do current and projected increases in surface ozone affect photosynthesis and stomatal conductancE of trees? A metaanalytic review of the last 3 decades of experiments. Plant Cell Environment **30:** 1150-1162

Wollenveiller PO, M. Günthardt-Goerg, M.S. (2003) Validation of leaf ozone symptoms in natural vegetation using microscopical methods. Environmental pollution **124:** 101-118

Zeller K, Donev E, Bojinov H, Nikolov NT (1997) Air Pollution Status of the Bulgarian Govedartsi Ecosystem. Environmental Pollution **98:** 281-289

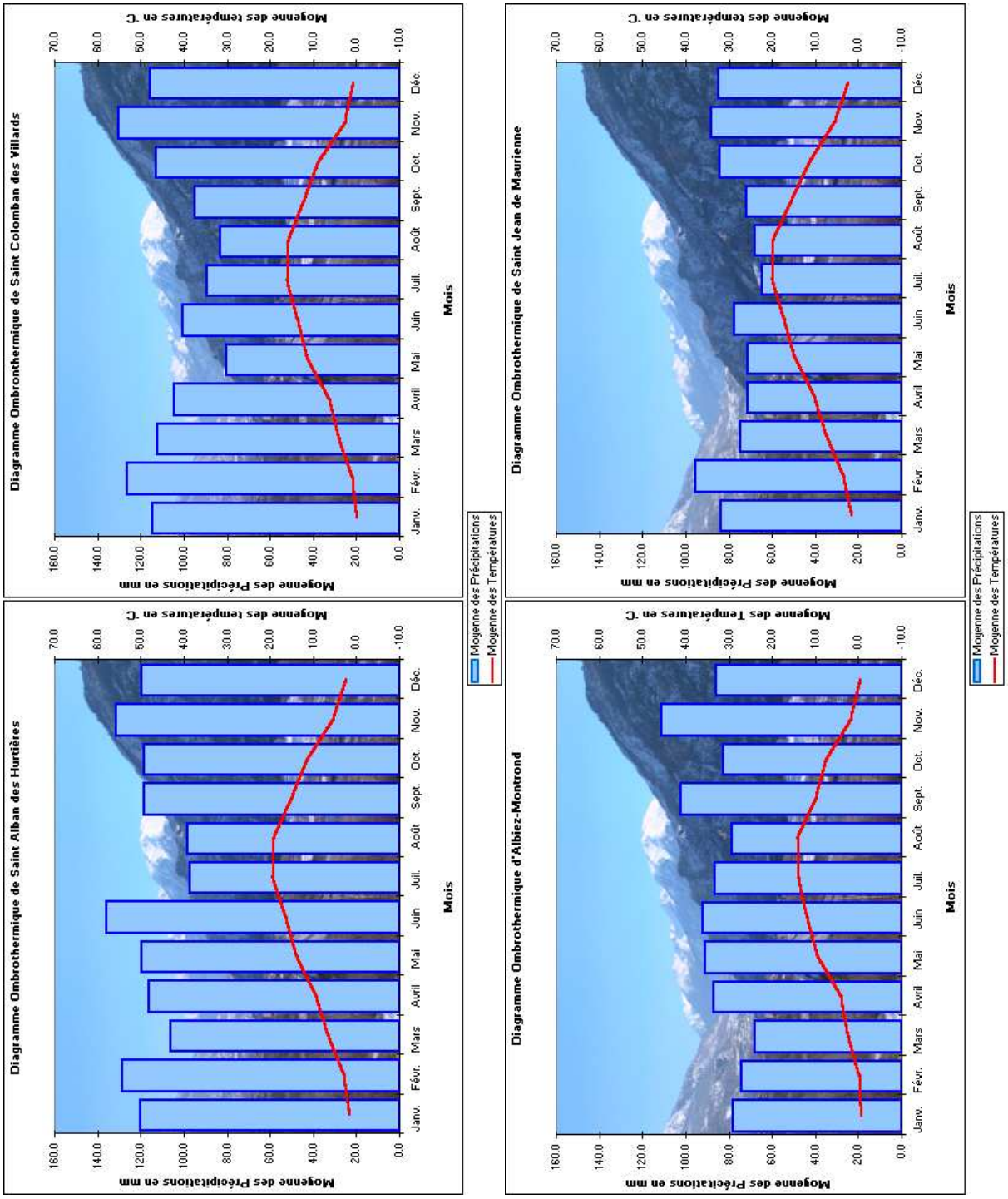
Zeller KF, Nikolov NT (2000) Quantifying simultaneous fluxes of ozone, carbon dioxide and water vapor above a subalpine forest ecosystem. Environmental Pollution **107:** 1-20

Zheng Y, Lyons T, Ollerenshaw JH, Barnes JD (2000) Ascorbate in the leaf apoplast is a factor mediating ozone resistance in Plantago major. Plant Physiology and Biochemistry **38:** 403-411

Annexes

Annexes Chapitre 1

Annexe 1.1 : Diagrammes ombrothermiques de douze stations météorologiques représentatives des variations climatiques en Maurienne



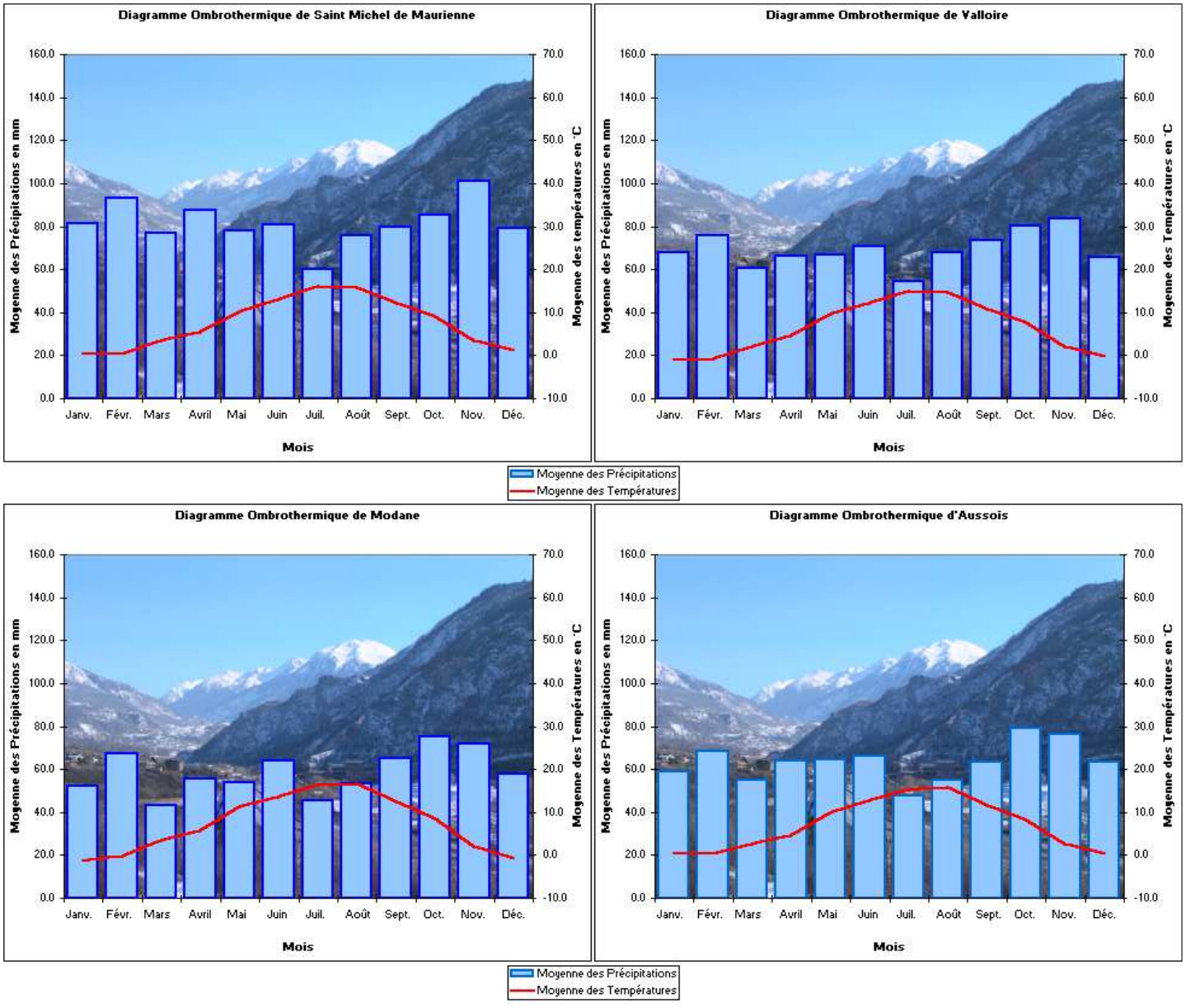


Diagramme Ombrothermique de Saint Michel de Maurienne
Diagramme Ombrothermique de Valloire
Diagramme Ombrothermique de Modane
Diagramme Ombrothermique d'Aussois
Moyenne des Précipitations en mm
Moyenne des Températures en °C
Mois
Janv. Févr. Mars Avril Mai Juin Juil. Août Sept. Oct. Nov. Déc.
0.0 20.0 40.0 60.0 80.0 100.0 120.0 140.0 160.0
-10.0 0.0 10.0 20.0 30.0 40.0 50.0 60.0 70.0
Moyenne des Précipitations
Moyenne des Températures

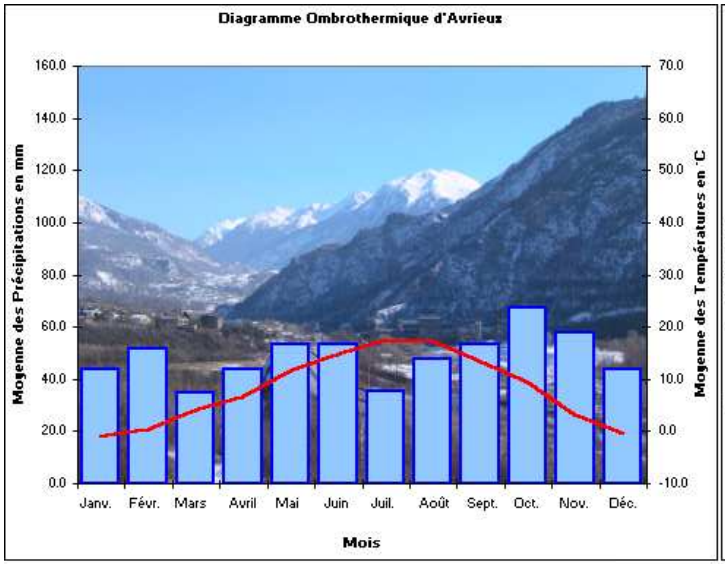


Diagramme Ombrothermique d'Avrieux
Moyenne des Précipitations en mm
Moyenne des Températures en °C
Janv. Févr. Mars Avril Mai Juin Juil. Août Sept. Oct. Nov. Déc.
Mois

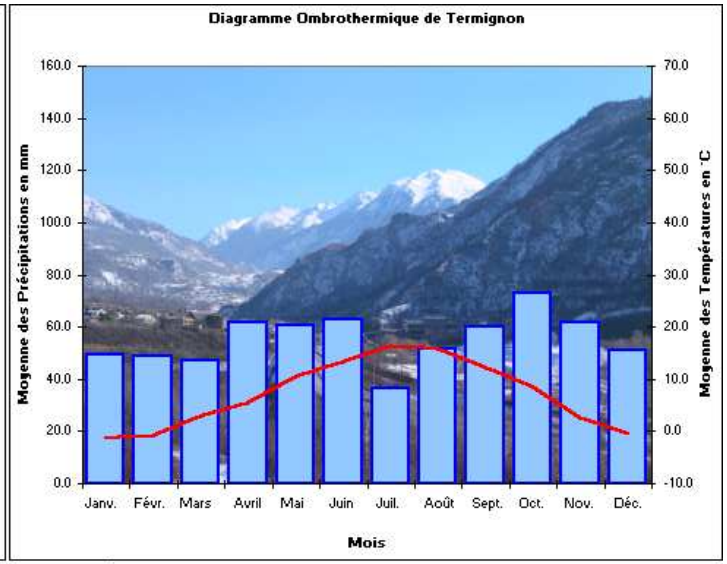


Diagramme Ombrothermique de Termignon
Moyenne des Précipitations en mm
Moyenne des Températures en °C
Janv. Févr. Mars Avril Mai Juin Juil. Août Sept. Oct. Nov. Déc.
Mois

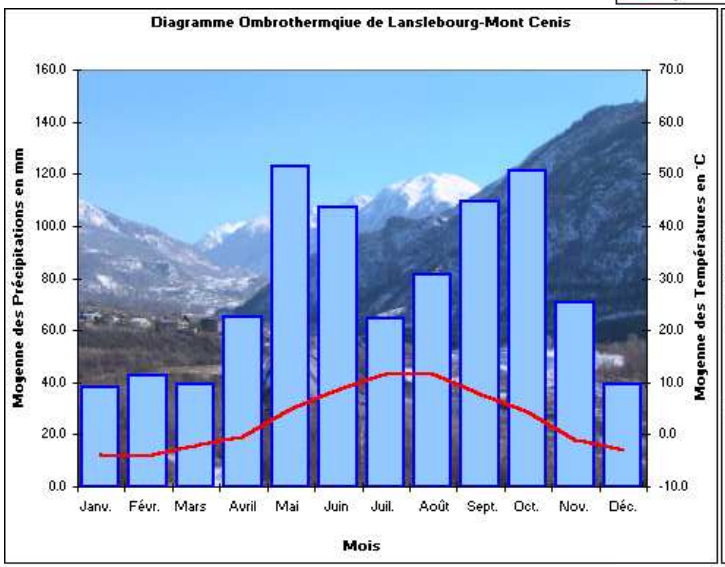


Diagramme Ombrothermqiue de Lanslebourg-Mont Cenis
Moyenne des Précipitations en mm
Moyenne des Températures en °C
Janv. Févr. Mars Avril Mai Juin Juil. Août Sept. Oct. Nov. Déc.
Mois

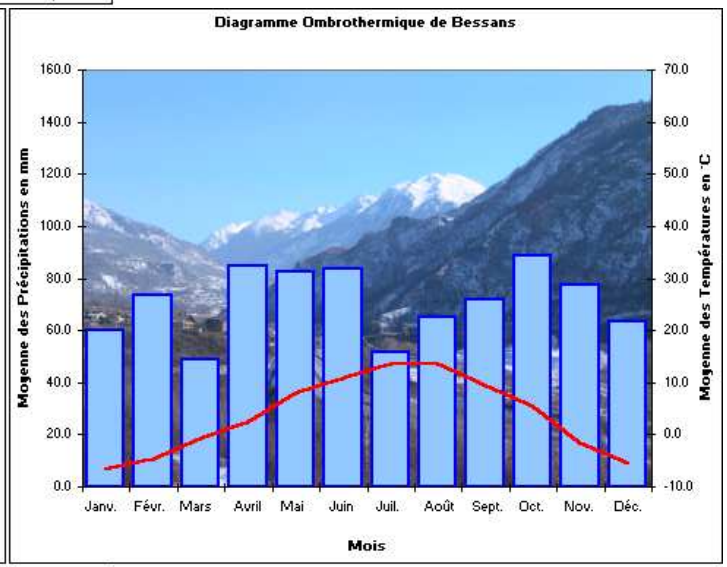
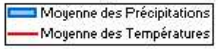
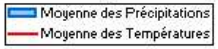


Diagramme Ombrothermique de Bessans
Moyenne des Précipitations en mm
Moyenne des Températures en °C
Janv. Févr. Mars Avril Mai Juin Juil. Août Sept. Oct. Nov. Déc.
Mois


Moyenne des Précipitations
Moyenne des Températures


Moyenne des Précipitations
Moyenne des Températures

Annexes Chapitre 2 Partie 1

	CO ($g.km^{-1}$)	HC+NOx ($g.km^{-1}$)	NOx ($g.km^{-1}$)	Particules ($g.km^{-1}$)
Euro 1 (1993)	2,72	0,97		0,14
Euro 2 (1996)	1	0,90		0,10
Euro 3 (2000)	0,64	0,56	0,50	0,05
Euro 4 (2005)	0,5	0,30	0,25	0,025

Légende : CO, oxyde de carbone ; HC, hydrocarbures ; NOx, oxydes d'azote

Annexe 2.1 : Les normes Euro : Moteur diesel

	CO ($g.km^{-1}$)	HC+NOx ($g.km^{-1}$)	NOx ($g.km^{-1}$)	Teneur en Soufre
Euro 1 (1993)	2,72 (4,05)	< 0,97	-	0,05%
Euro 2 (1996)	2,20 (3,28)	< 0,50	-	0,05%
Euro 3 (2000)	2,30	0,20	0,15	0,015%
Euro 4 (2005)	1	0,10	0,08	0,005%

Annexe 2.2 : Les normes Euro : Moteur essence

NB : les conditions de mesures ayant changé à compter des normes Euro 3 (mesures moteur froid et non à chaud), les chiffres indiqués pour les nomes Euro 1 et 2 correspondent à des valeurs extrapolées plus directement comparables aux normes actuelles.

	CO ($g.km^{-1}$)	HC+NOx($g.km^{-1}$)	NOx ($g.km^{-1}$)	Particules ($g.km^{-1}$)
Euro 0 (1990)	11,2	2,40	14,4	-
Euro 1 (1993)	4,9	1,23	9,0	0,4
Euro 2 (1996)	4,0	1,10	7,0	0,15
Euro 3 (2000)	2,1	0,66	5,0	0,10
Euro 4 (2005)	1,5	0,46	3,5	0,02
Euro 5 (2009)	1,5	0,25	2,0	0,02

Annexe 2.3 : Les normes Euro : Moteur Diesel Poids Lourd, bus et cars

Elément	(Hedley and Lockley, 1975)	(Stotz, 1987; Stotz and Krauth, 1994)	(Pagotto, 1999)
Cadmium	/	0,2	0,1
Chrome	4,7	2	/
Nickel	12	/	/
Cuivre	/	2	0,6
Plomb	8,7	4	1,6
Zinc	8,7	< 10	< 0,3

Annexe 2.4 : Teneurs en métaux lourds dans les sels de déneigement relevées dans la littérature, en $mg.kg^{-1}$

Elément	**Concentrations mesurées (mg/kg)**	**Elément**	**Concentration mesurées (mg/kg)**
Ag	0,08	Mg	32-106
As	0,8	Mn	2
Al	81-420	Mo	2,8
Ba	0,9-4,1	Na	610
Ca	113-562	Ni	0,9-50
Cd	0,28-4,96	Pb	1-160
Co	0,88-24,78	Sb	2
Cr	0,4—6,73	Se	20
Cu	1,8-29,3	Sr	0,16-3,13
Fe	2,12-533	Ti	195
K	180	V	1
Li	0,23-2,3	Zn	8378-13 494

Annexe 2.5 : Récapitulatif des teneurs en éléments mesurées dans la gomme des pneumatiques. (Malmqvist, 1978)

Eléments / Véhicule	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Léger	0,17	0,03	0,13	0,06	0,50	730
Poids Lourd	0,34	0,06	0,26	0,12	1,00	1460

Annexe 2.6 : Estimation des émissions unitaires provenant de l'usure des pneumatiques en µg.véhicule^{-1}.km^{-1}. (Legret et Pagotto, 1999)

Elément	Brewer (1997)	Legret et Pagotto (1999)	Kennedy et Gadd (2000)
Al	*3 765*	-	-
As	-	-	<2-18
Ba	*2 638*	-	-
Ca	*14 300*	-	-
Cd	*29,9*	1,8-3,7	0,1-1,8
Co	*6,43*	-	11,6-45,8
Cr	325	160-165	39-411
Cu	*15 100*	103 900-180 375	*11-39 000*
Fe (%)	39,9	-	1,17-63,7
Hg	-	-	<0,1-03
K	*857*	-	-
Li	55,6	-	-
Mg	6 140	-	-
Mn	3 220	-	181-1 920
Mo	-	-	0,4-215
Na	15 400	-	-
Ni	210	285-1 420	44-660
Pb	1 960	2145-5 600	1,28-873
Rb	-	-	-
Sb	-	-	0,07-201
Se	-	-	-
Sn	-	-	<1-15
Sr	81,4	-	-
Ti	-	-	-
V	-	-	-
Zn	3 300	6 920-36 610	25-34 500
Zr	-	-	-

Annexe 2.7 : Eléments présents dans les garnitures de frein (mg.kg^{-1}). (Brewer, 1997; Legret and Pagotto, 1999; Kennedy and Gadd, 2000)

Type de véhicules	Freins à disques	Freins mixtes
Véhicule de tourisme	16,9	22,9
Véhicule Utilitaire Léger	24,2	33,3
Poids Lourd	-	47,2

Annexe 2.8 : Estimation des émissions de matériaux liées à l'usure des garnitures de freins (mg.km^{-1}). (Rogge et al., 1993)

Elément	V. Tourisme		V. Utilitaires légers		V. industriels	
	Disques	mixte	Disques	Mixte	Disques	Mixte
Cd	0,05	0,06	0,07	0,09	-	0,13
Cr	2,74	3,71	3,92	5,39	-	7,65
Cu	2402	3255	3439	4733	-	6709
Ni	14,3	19,4	20,5	28,3	-	40,1
Pb	65,4	88,6	93,6	128,8	-	182,6

Annexe 2.9 : Estimation des quantités d'éléments émises par usure des garnitures de frein, en µg.véhicule^{-1}.km^{-1} (Brewer 1997; VROM 1997; Legret et Pagotto 1999 ; Kennedy et Gadd (2000))

Elément	Concentrations, mg.kg^{-1}		
	Pot d'échappement	Peintures	Structure
Ag	3,13-5,48	559	2,8-3,2
Al	503-2 986	460-14 700	54,1-517
Ba	21,6-88,8	6 320-50 900	29,0-44,5
Ca	16,2-33 790	78 300	1,31-9,71
Cd	2,2-14,9	0,08	0,10-1,44
Co	-	15,3-352	-
Cr	250-337	18,0-4 060	116-832
Cu	157-1 521	63,6	236-978
Fe	4,74-9,18x10^{5}	5 790-218 000	0,69-1,00x10^{6}
K	392	129	-
Li	0,54-1,12	8,9-13,8	0,42-0,98
Mg	11,1-7 350	787-1 990	14,67-53,38
Mn	1 180-2 160	85-410	2 130-3 140
Na	2 680	-	-
Ni	108-222	0,67-71,64	215-668
Pb	121-7 350	41,7-30 900	111-184
Sr	0,19-37,7	206-800	0,45-3,46
Zn	80,3-14 884	6 820-7 148	150-10 500

Annexe 2.10 : Quantités d'éléments émis par les revêtements et les structures des véhicules ainsi que les émissions par les gaz d'échappement (mg.kg^{-1}) (Brewer, 1997)

Polluants	Taux d'émissions (g.km^{-1})	
	Motorisation	
	Essence	**Diesel**
Oxyde d'azote	2	0,80
Hydrocarbures	4	0,30
Monoxyde de carbone	40	1
Méthane	0,10	0,03
Dioxyde de soufre	0,10	0,20
Plomb	0,02	/
MES	0,02	0,50

Tableau 2.11 : Comparaison du taux d'émission des polluants des voitures essence et diesel en g.km^{-1} (Abbott et al., 1995). Légende : MES : matières en suspension

Elément	Super « sans plomb »*	Gazole
Cd	0,0001	0,0001
Cr	0,004	0,005
Cu	0,063	0,062
Ni	0,003	0,004
Pb	1,3	0,9
Zn	0,09	0,19

* Le super « sans plomb » est un mélange 50/50 d'essence à indice d'octane 95 et 98, ce qui correspond à la répartition moyenne des ventes.

Annexe 2.12 : Teneurs en éléments traces métalliques des carburants analysés, en mg.L^{-1}

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Teneurs						
Huile neuve	négligeable	négligeable	négligeable	négligeable	-	800 à 1000
Huile usagée	négligeable	0 à 5	10 à 20	négligeable	10 à 20	1000 à 1500
Emissions						
VL	négligeable	0,5	1,7	négligeable	1,7	200
PL	négligeable	0,7	2,8	négligeable	2,8	330

Annexe 2.13 : Teneurs moyennes en éléments traces métalliques des huiles moteur, en $\mu g.g^{-1}$ et des émissions maximales, en $\mu g.véh^{-1}.km^{-1}$

Elément	Asphalte[a]	Concentration $mg.kg^{-1}$					
		Gabbro [b]	Porphyre [b]	pierre [c]	Bitume [b]	bitume brut[e]	Bitume route [e]
Al	-	-	-	-	-	<5-7	12 400-22 100
As	-	11,2	2,52	-	-	<1	0,9-12,6
Ba	-	-	-	-	-	<0,2-0,2	19,2-33
Be	-	-	-	-	-	<0,1	0,46-1,23
Ca	-	-	-	-	-	<50	6 310-9 520
Cd	0,09	0,127	0,136	0,12	-	<0,05	0,05-0,15
Co	-	-	-	-	-	<0,2-0,2	17,4-31,6
Cr	4	238	63,9	240	<35	<1	46,3-102,2
Cu	13	70,5	21,9	80	<17	<1	40-60,1
Fe	-	-	-	-	-	<20-100	25 100-48 100
Hg	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01-0,03
K	-	-	-	-	-	<50	1 600-3 510
La	-	-	-	-	-	<0,1	0,56-9,97
Li	-	-	-	-	-	<0,2-2,9	3,72-5,03
Mg	-	-	-	-	-	<4	15 000-29000
Mn	-	-	-	-	-	<0,5	390-654
Mo	-	-	-	-	-	<0,2-1,5	1,21-1,97
Na	-	-	-	-	-	<20-20	5 520-14 100
Ni	0,5	110	16,2	80	23 (15-100) [d]	2-32	77,1-153
Nb	-	-	-	-	-	-	2,6-3,5
Pb	24	2,75	19,8	0,6	-	<0,2	1,89-146
Rb	-	-	-	-	-	<0,2	7,14-12,6
Sb	-	-	-	-	-	<0,2	<0,2-0,3
Sc	-	-	-	-	-	-	2,5-3,6
Se	-	-	-	-	-	N/D	N/D
Sn	-	-	-	-	-	<0,5-4	0,5-1,3
Sr	-	-	-	-	-	<0,5	64,8-119
Th	-	-	-	-	-	<0,02	<0,02-0,03
Ti	-	-	-	-	-	-	2 310-3 885
U	-	-	-	-	-	<0,05	0,32-0,67
V	-	215	24,9	-	340 (50-600) [d]	<50-110	60-80
Zn	52	149	36,3	85	<17	<2-99	47,4-79,9

a Alloway (1990)	d Baekken (1993)
b Lindgren (1996)	e Kennedy and Gadd (2000)
c Legret and Pagotto (1999)	- pas de données disponibles

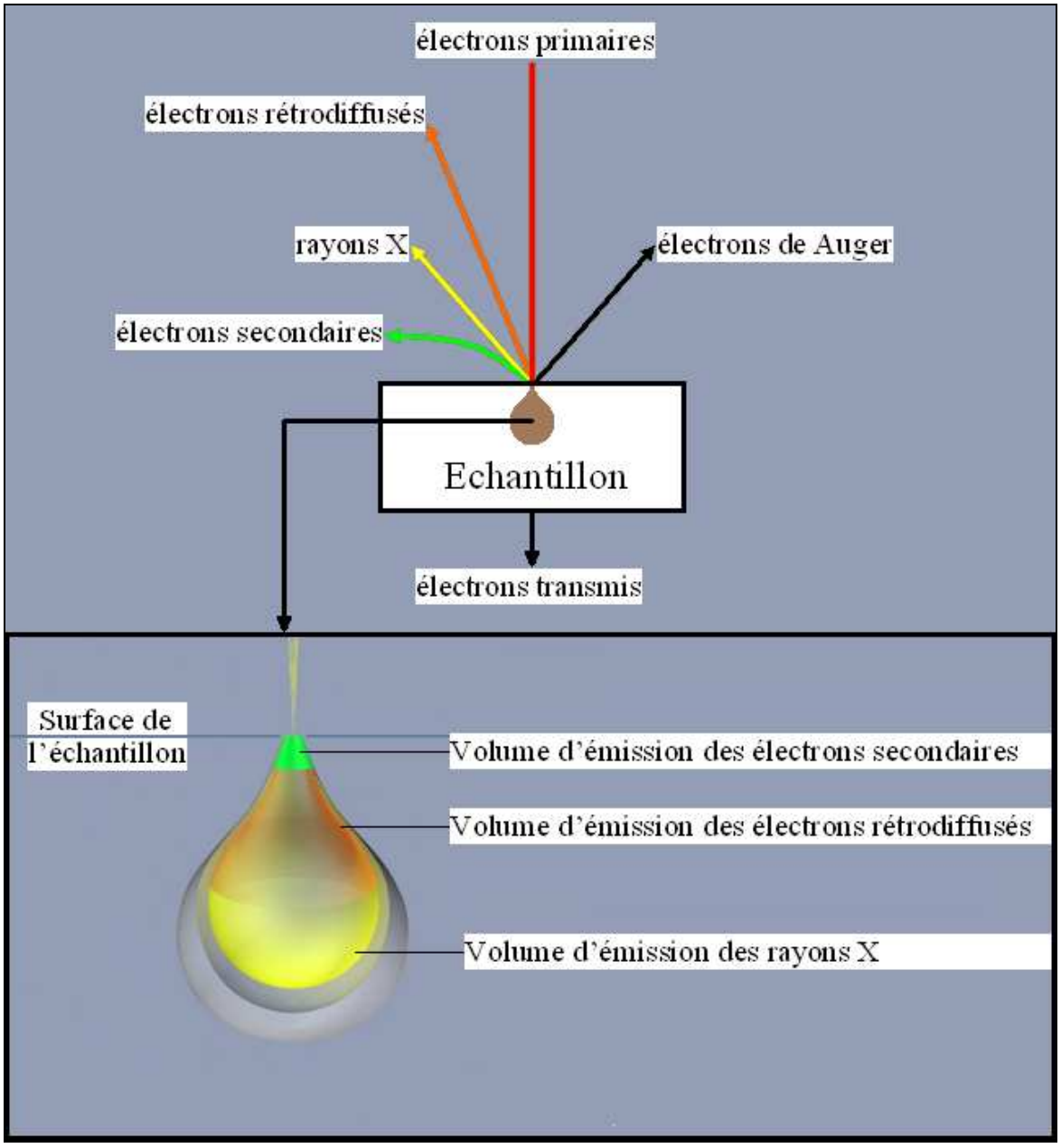
Annexe 2.14 : Concentrations élémentaires relevées dans les roches et bitumes des chaussées

Polluants	**Glissières (total),** $mg.m^{-1}.an^{-1}$	**Glissières (forme dissoute),** $mg.m^{-1}.an^{-1}$	**Toitures,** $\mu g.L^{-1}$
MES	440	/	$14.10^{-3} – 20.10^{-3}$
Cadmium	0,16	0,15	0,3 – 1,2
Cuivre	0,23	0,15	6 – 18
Plomb	2,10	0,43	24 – 33
Zinc	1045	1020	66 – 105

Annexe 2.15 : Flux de polluants issus de la corrosion des glissières de sécurité et des toitures

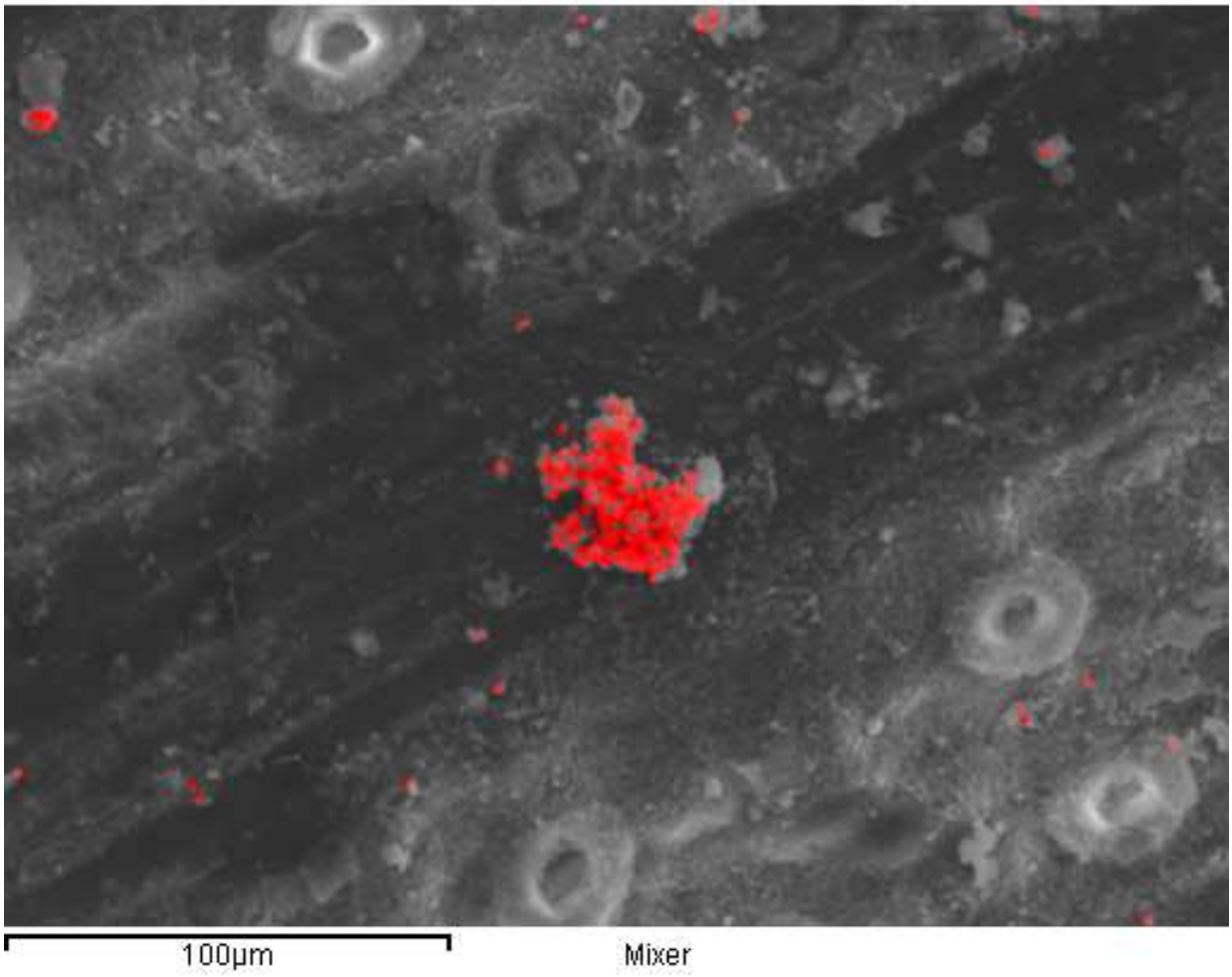
Annexes Chapitre 2 Partie 2

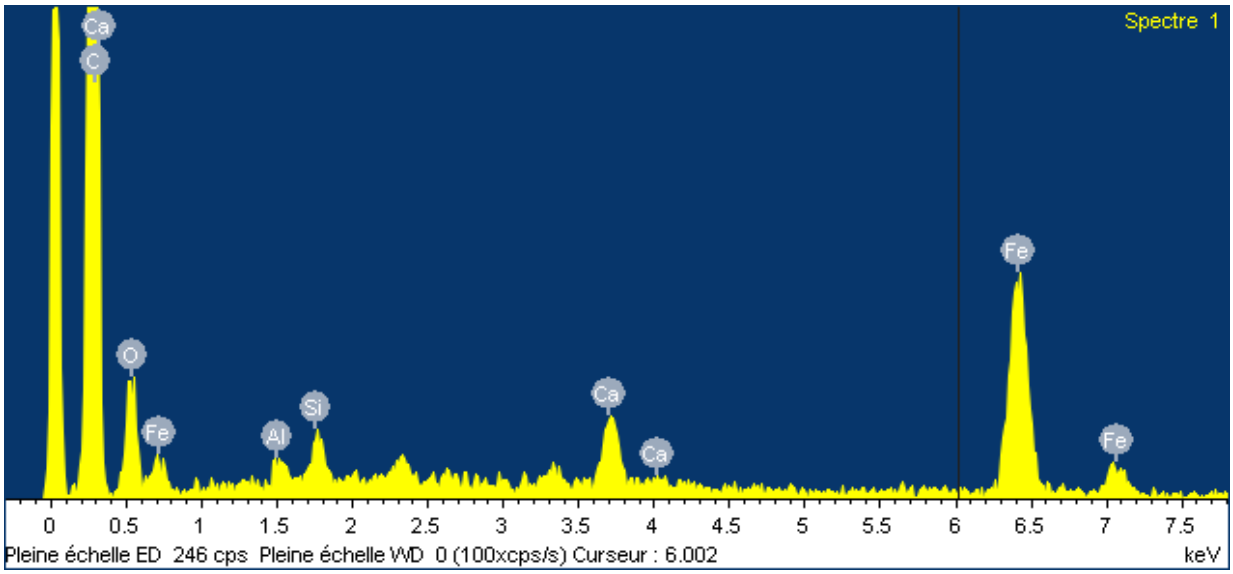
Annexe 2.16



Annexe 2.16 : a, Principe de la Microscopie électronique et de la microanalyse X
b, Projet 1 et 2 : Cartographie des éléments constitutifs des agrégats particulaires à la surface d'aiguilles

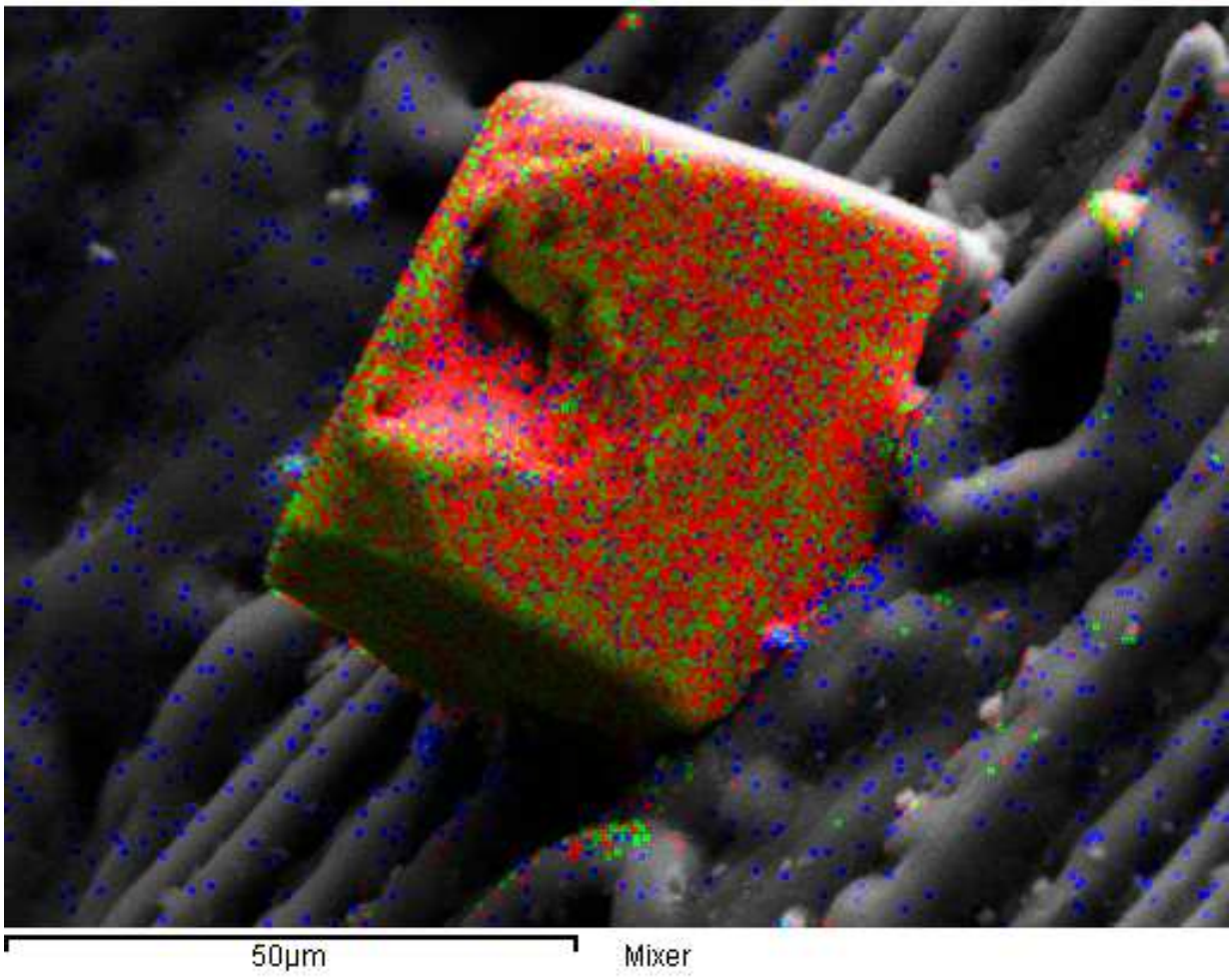
Projet 1 : Particules de Fer à la surface d'une aiguille
Fer en Rouge

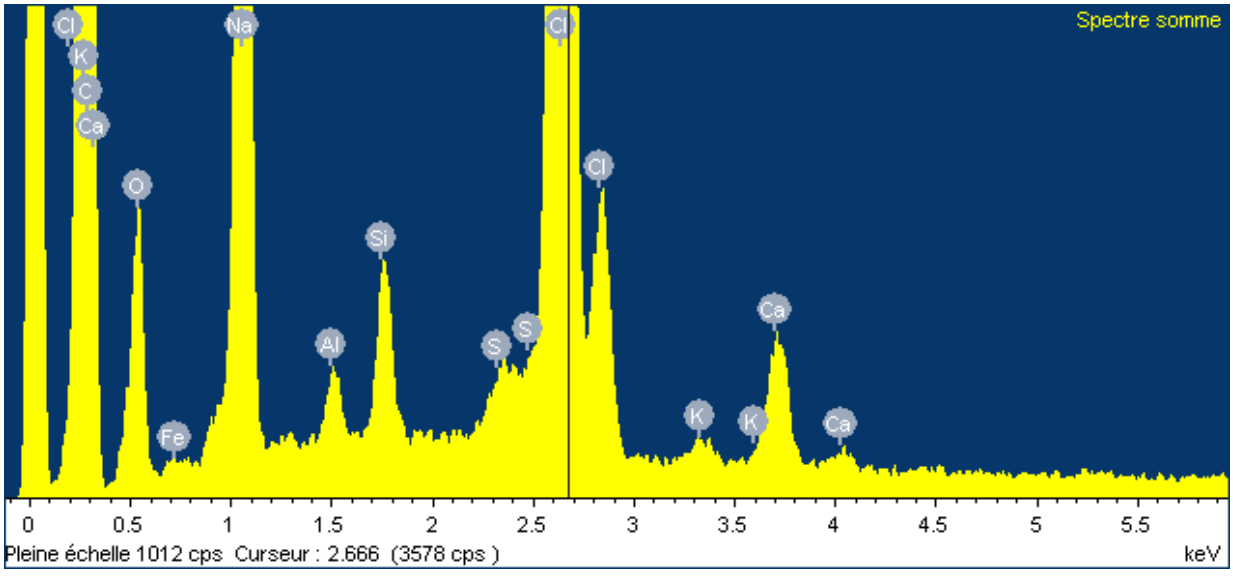




Remarque:

Projet 2 : Cristal de sel à la surface d'une aiguille
Chlore en Rouge ; Sodium en vert ; Soufre en Bleu





Remarque:

Annexes Chapitre 2 Partie 3

Annexe 2.17 : Détermination de la surface foliaire

La prise en compte de la surface foliaire des aiguilles échantillonnées est un paramètre déterminant pour comparer les dépôts particulaires foliaires collectés sur des aiguilles de différentes espèces utilisées. En effet, les aiguilles des résineux possèdent une géométrie très différente caractéristique de l'espèce utilisée, correspondant de ce fait à des surfaces développées de contact très variables. Aussi, afin de comparer les dépôts particulaires foliaires de plusieurs espèces sur une même échelle, il est nécessaire d'estimer les surfaces de contact de ces aiguilles. Chez les conifères, en raison de la forme particulière des aiguilles, l'estimation des surfaces développées des espèces considérées est généralement réalisée à partir d'équations différentes selon l'espèce, utilisant les mesures de longueur et de largeurs à mi-longueur des aiguilles.

Dans le but de mettre au point le protocole expérimental d'extraction des dépôts particulaires foliaire et de mesure de la MES, une mesure de la surface foliaire a été réalisée pour chaque aiguille échantillonnée et utilisée. Ces mesures de surface foliaire concernent les trois espèces utilisées dans le cadre de cette étude, le pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L.), l'épicéa (*Picea abies* (L.) Karst) et le pin noir (*Pinus nigra* ssp. nigra var. 'Nigra').

2.7.1.1 Aiguilles de *Pinus sylvestris* L.

L'aiguille de pin sylvestre, pin à deux aiguilles, est assimilée à un demi-cylindre. L'estimation de la surface foliaire est réalisée à partir de mesures de longueur et de largeur à mi-longueur des aiguilles étudiées, sous microscope équipé d'un micromètre oculaire. La relation entre la surface foliaire S (mm^2) et la longueur L (mm) des aiguilles est définie selon (Rutter, 1957) comme un demi cylindre de rayon r et le calcul de la surface foliaire est déterminé comme suit :

$$\textbf{Surface Foliaire } S = \pi * r * L + L * 2 * r + ((\pi * r^2)/2) = L * r\,(1 + \pi/2) + (\pi * r^2)/2$$

Cependant, (Lin et al., 2002) apportent une correction aux mesures, les paramètres largeur, épaisseur et périmètre des aiguilles étant susceptibles de varier en fonction de la position des aiguilles dans la couronne et l'âge. De plus, les aiguilles ne sont pas strictement hémicylindriques. Les aires des surfaces prédites basées sur les mesures de la longueur et de la largeur de l'aiguille à mi-longueur doivent ainsi être réduites de près de 9% afin de prendre en compte l'aspect fusiforme des aiguilles et non cylindriques.

2.7.1.2 Aiguilles de *Pinus nigra* ssp. nigra var. 'Nigra'

Chez cette espèce, en raison de la forme pseudo-cylindrique de l'aiguille, l'aiguille est assimilable à un cylindre de rayon r et longueur L en raison de la surface développée dans la partie invaginée sur l'une des faces **(r^2 = 0.937)**. L'estimation de l'aire des surfaces chez *Pinus nigra* est réalisée à partir de mesures de longueur et de largeur à mi-longueur des aiguilles étudiées, selon la relation :

$$\textbf{Surface Foliaire } S = 2\pi * r * L - 24.8$$

2.7.1.3 Aiguilles de *Picea abies* (L.) Karst

Les organes foliaires de l'épicéa ont une géométrie différente des deux autres espèces. Ainsi, les aiguilles mesurent de 15 à 20 mm de longueur, possèdent une forme quadrangulaire et sont disposées en spirale sur le rameau. Contrairement aux deux autres espèces, lors de la phase de collecte des aiguilles d'épicéa, l'aiguille arrachée entraîne avec elle son coussinet de fixation.

Chez les conifères, en raison de la forme particulière des organes foliaires, l'estimation est réalisée fournissant les surfaces développées des aiguilles des espèces considérées à partir des mesures de longueur et de largeurs à mi-longueur de celle-ci (Figure 2.11).

Dans le cas de l'épicéa, l'aire des aiguilles peut être estimée à partir de leur longueur.
Pour des aiguilles de plus de 1 an, la relation entre la surface foliaire S (mm2) et la longueur L (mm) des aiguilles de *Picea abies* **(r = 0.937)** est définie comme (Riederer et al., 1988) :

$$\textbf{Surface Foliaire } S = 4.440 * L - 24.8$$

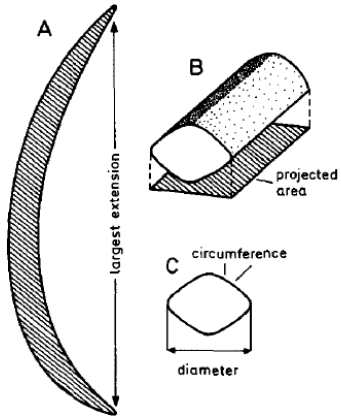


Figure : Aiguille d'épicéa en coupe transversale. **A**) Représentation schématique de la plus grande extension d'une aiguille d'épicéa ; **B**) Aire projetée d'une aiguille d'épicéa ; **C**) Diamètre et circonférence d'une aiguille d'épicéa en coupe transversale (Riederer et al., 1988)

Dixon et al. ont établi les relations entre la surface foliaire S (mm2) et la longueur L (mm) pour des aiguilles d'Epicéa de l'année ainsi que pour des aiguilles âgées de 1 an (Dixon et al., 1998)

Aiguilles âgées de 1 an,

Surface Foliaire S = 2.8508 x Longueur d'aiguille – 7.1282 (r = 0.952)

Aiguilles de l'année,

Surface Foliaire S = 3.4527 x Longueur d'aiguille – 8.8434 (r = 0.971)

Par ailleurs, ces auteurs ont corrélé la Masse sèche DW et la longueur de l'aiguille :

Aiguilles âgées de 1 an,

Masse sèche DW = 0.31729 x Longueur d'aiguille – 1.0511 (r = 0.921)

Aiguilles de l'année,

Masse sèche DW = 0.23021 x Longueur d'aiguille – 0.46697 (r = 0.926)

Dans le protocole établi pour l'étude des dépôts particulaires foliaires seules les aiguilles âgées de 1 an, ont été retenues pour le calcul des surfaces foliaires des aiguilles d'épicéa. A partir de ces deux équations, on a pu établir une relation directe entre la Masse sèche d'aiguille et la surface foliaire S pour les aiguilles de 1 an.

Aiguilles âgées de 1 an,

Surface Foliaire S = (Masse sèche DW + 1.0511) * 8.9848 – 7.1282

L'équation permettant de calculer la surface foliaire en fonction de la longueur de l'aiguille a été comparée à l'équation ci-dessus liant la Surface Foliaire à la Masse sèche d'aiguilles. Dans le cas de la première équation, l'erreur sur la mesure de la longueur de l'aiguille induit une légère dispersion des points de part et d'autre de la droite de régression. Cependant, les résultats obtenus à partir des deux équations sont très proches. Pour la détermination des surfaces foliaires totales des aiguilles échantillonnées, n'ont été pris en compte que les résultats de la seconde équation permettant de relier directement la surface à la masse.

Annexes Chapitre 2 Partie 3

Etude du Site de Référence

Effet Trafic
Modèle 1b : Elément/Masse = Pluviométrie + Humidité_Relative + Trafic Cumulé_PL+ Trafic_Cumulé VL

Elet	Traitement jours	Modèle		P_SMC		H_SMC		Trafic PLRN6		Trafic VLRN6	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**R^2**	**Pr > F**
Mg	5	0,30	ns	1,61	ns	1,46	ns	2,56	ns	1,87	ns
	10	0,46	ns	3,62	ns	1,43	ns	1,75	ns	1,90	ns
	15	0,44	ns	2,26	ns	0,55	ns	2,84	ns	0,29	ns
	30	0,31	ns	0,20	ns	0,41	ns	1,86	ns	0,27	ns
Na	5	0,16	ns	0,07	ns	0,03	ns	0,68	ns	0,00	ns
	10	0,27	ns	0,50	ns	2,43	ns	1,15	ns	3,05	ns
	15	0,40	ns	0,13	ns	3,64	ns	2,09	ns	5,39	*
	30	0,30	ns	2,92	ns	0,20	ns	0,91	ns	0,11	ns
Al	5	0,64	*	8,75	*	6,09	*	12,93	**	5,28	*
	10	0,75	**	11,77	**	0,39	ns	17,90	**	0,04	ns
	15	0,54	ns	2,45	ns	0,19	ns	9,57	*	0,73	ns
	30	0,57	ns	2,84	ns	7,14	*	2,92	ns	3,61	ns
Si	5	0,56	ns	4,63	(*)	5,15	*	8,34	*	6,27	*
	10	0,59	ns	4,11	ns	0,91	ns	4,81	(*)	1,72	ns
	15	0,56	ns	1,30	ns	0,01	ns	7,88	*	0,02	ns
	30	0,43	ns	0,33	ns	0,26	ns	1,28	ns	1,22	ns
P	5	0,50	ns	1,12	ns	1,14	ns	0,91	ns	2,00	ns
	10	0,61	(*)	5,30	*	5,99	*	3,74	ns	8,63	*
	15	0,41	ns	0,67	ns	1,09	ns	0,94	ns	2,93	ns
	30	0,22	ns	0,87	ns	1,23	ns	1,03	ns	0,01	ns
Cl	5	0,21	ns	0,15	ns	0,11	ns	1,25	ns	0,10	ns
	10	0,54	ns	7,06	*	6,47	*	1,85	ns	3,76	ns
	15	0,51	ns	1,10	ns	4,84	(*)	1,59	ns	3,31	ns
	30	0,19	ns	0,05	ns	0,17	ns	1,35	ns	0,22	ns
K	5	0,73	*	12,21	**	11,99	**	21,12	**	13,04	**
	10	0,72	*	7,38	*	0,83	ns	13,49	**	1,02	ns
	15	0,71	*	2,81	ns	0,00	ns	18,13	**	0,62	ns
	30	0,54	ns	0,95	ns	1,60	ns	3,41	ns	1,70	ns
Ti	5	0,38	ns	2,04	ns	1,91	ns	5,16	*	2,15	ns
	10	0,67	*	8,32	*	2,91	ns	7,73	*	2,42	ns
	15	0,52	ns	0,74	ns	2,28	ns	4,83	(*)	0,70	ns
	30	0,45	ns	0,09	ns	2,85	ns	0,78	ns	2,43	ns
Fe	5	0,80	**	19,86	**	20,30	**	17,43	**	25,09	***
	10	0,71	*	7,94	*	2,44	ns	3,62	ns	5,24	*
	15	0,80	**	13,52	**	0,31	ns	19,95	**	0,29	ns
	30	0,61	(*)	0,74	ns	0,08	ns	6,67	*	0,01	ns

Annexe 2.18 : Modèle 1b d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires du site de Référence ; Effet Trafic

Effet Trafic/Saison
Modèle 1e : Elément/Masse = Saison + Trafic Cumulé_PL+ Trafic_Cumulé VL

Elet	Traitement Jours	Modèle		Saison		Trafic PLRN6		Trafic VLRN6	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Mg	5	0,35	ns	0,90	ns	1,42	ns	1,23	ns
	10	0,40	ns	0,88	ns	1,53	ns	1,50	ns
	15	0,40	ns	1,42	ns	1,55	ns	0,36	ns
	30	0,42	(*)	2,40	ns	2,01	ns	0,02	ns
Na	5	0,15	ns	1,73	ns	0,72	ns	0,98	ns
	10	0,09	ns	1,14	ns	0,43	ns	0,58	ns
	15	0,15	ns	2,19	ns	1,21	ns	1,64	ns
	30	0,08	ns	0,88	ns	0,78	ns	0,38	ns
Al	5	0,26	ns	0,46	ns	4,29	(*)	0,17	ns
	10	0,35	ns	0,65	ns	7,02	*	0,06	ns
	15	0,39	ns	2,76	ns	8,14	*	2,10	ns
	30	0,20	ns	0,01	ns	1,31	ns	0,03	ns
Si	5	0,51	*	1,90	ns	3,74	ns	1,97	ns
	10	0,57	*	1,89	ns	3,79	ns	2,59	ns
	15	0,63	**	6,01	*	7,49	*	0,03	ns
	30	0,56	*	1,88	ns	1,41	ns	0,96	ns
P	5	0,41	ns	0,83	ns	2,58	ns	4,08	ns
	10	0,30	ns	0,63	ns	2,01	ns	2,99	ns
	15	0,29	ns	0,94	ns	1,68	ns	3,76	ns
	30	0,14	ns	0,04	ns	0,76	ns	0,84	ns
Cl	5	0,56	*	8,63	*	3,01	ns	0,00	ns
	10	0,51	*	5,97	*	1,13	ns	0,01	ns
	15	0,54	*	8,06	*	2,16	ns	0,44	ns
	30	0,55	*	7,71	*	2,14	ns	0,35	ns
K	5	0,35	ns	0,00	ns	6,47	*	0,91	ns
	10	0,47	*	0,01	ns	8,48	*	1,51	ns
	15	0,60	**	2,84	ns	16,26	**	0,50	ns
	30	0,43	(*)	0,03	ns	3,22	ns	0,34	ns
Ti	5	0,23	ns	0,07	ns	3,45	ns	0,46	ns
	10	0,33	ns	0,01	ns	4,97	*	0,62	ns
	15	0,32	ns	0,29	ns	4,67	*	0,03	ns
	30	0,25	ns	0,38	ns	0,37	ns	0,94	ns
Fe	5	0,50	*	0,27	ns	2,39	ns	4,81	*
	10	0,58	**	0,22	ns	2,33	ns	6,49	*
	15	0,63	**	2,53	ns	5,82	*	1,14	ns
	30	0,66	**	6,75	*	9,12	**	0,04	ns

Annexe 2.19 : Modèle 1e d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires du site de Référence ; Effet Trafic/Saison.

Etude du site d'Epierre

	Juillet							Août							Septembre							
2004		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
	Mg	1							Mg	1							Mg	1						
	Al	0,94 ***	1						Al	0,80 ***	1						Al	0,93 ***	1					
	Si	0,94 ***	0,98 ***	1					Si	0,87 ***	0,97 ***	1					Si	0,92 ***	0,96 ***	1				
	P	0,32 ns	0,32 ns	0,38 ns	1				P	0,64 **	0,40 ns	0,53 *	1				P	-0,04 ns	0,03 ns	0,09 ns	1			
	K	0,85 ***	0,85 ***	0,90 ***	0,46 *	1			K	0,79 ***	0,74 ***	0,85 ***	0,79 ***	1			K	0,32 ns	0,38 ns	0,49 *	0,47 *	1		
	Ti	0,78 ***	0,73 ***	0,74 ***	0,11 ns	0,75 ***	1		Ti	0,90 ***	0,83 ***	0,86 ***	0,61 **	0,77 ***	1		Ti	0,32 ns	0,38 ns	0,38 ns	-0,05 ns	0,38 ns	1	
	Fe	0,86 ***	0,87 ***	0,92 ***	0,43 *	0,93 ***	0,84 ***	1	Fe	0,82 ***	0,90 ***	0,96 ***	0,60 **	0,92 ***	0,84 ***	1	Fe	0,40 ns	0,52 *	0,59 **	0,07 ns	0,70 ***	0,57 **	1
2005		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
	Mg	1							Mg	1							Mg	1						
	Al	0,91 ***	1						Al	0,95 ***	1						Al	0,90 ***	1					
	Si	0,89 ***	0,96 ***	1					Si	0,94 ***	0,97 ***	1					Si	0,86 ***	0,97 ***	1				
	P	0,37 ns	0,40 ns	0,50 *	1				P	0,45 (*)	0,41 ns	0,42 ns	1				P	0,59 **	0,61 **	0,63 **	1			
	K	0,56 **	0,40 ns	0,51 *	0,67 **	1			K	0,70 ***	0,60 **	0,62 **	0,84 ***	1			K	0,58 **	0,54 *	0,57 **	0,61 **	1		
	Ti	0,71 ***	0,79 ***	0,85 ***	0,56 *	0,58 **	1		Ti	0,80 ***	0,75 ***	0,73 ***	0,69 **	0,82 ***	1		Ti	0,70 ***	0,74 ***	0,77 ***	0,51 *	0,73 ***	1	
	Fe	0,64 **	0,61 **	0,73 ***	0,63 **	0,74 ***	0,73 ***	1	Fe	0,76 ***	0,70 ***	0,76 ***	0,66 **	0,75 ***	0,85 ***	1	Fe	0,72 ***	0,76 ***	0,82 ***	0,69 ***	0,75 ***	0,78 ***	1
2007																		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
																	Mg	1						
																	Al	0,96 ***	1					
																	Si	0,90 ***	0,95 ***	1				
																	P	0,26 ns	0,27 ns	0,18 ns	1			
																	K	0,70 ***	0,65 **	0,57 **	0,75 ***	1		
																	Ti	0,85 ***	0,91 ***	0,88 ***	0,26 ns	0,60 **	1	
																	Fe	0,96 ***	0,97 ***	0,93 ***	0,32 ns	0,72 ***	0,90 ***	1

Annexe 2.20 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Analyse globale du site d'Epierre. ***, P<0,001 ; **, P<0,01 ; *, P<0,05 ; (*), P<0,06

Elet	T	Modèle		Log. Distance		P_SMC		H_SMC		Trafic PL RN6		Trafic VL RN6	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,03	ns	0,06	ns	2,44	ns	0,02	ns	1,01	ns	1,02	ns
	10	0,04	ns	0,20	ns	0,46	ns	0,60	ns	3,26	ns	3,27	ns
	15	0,04	ns	0,21	ns	1,29	ns	0,15	ns	4,81	*	4,81	*
	30	0,04	ns	0,24	ns	0,69	ns	1,12	ns	0,01	ns	0,01	ns
Si	5	0,03	ns	0,00	ns	2,29	ns	0,00	ns	1,48	ns	1,49	ns
	10	0,05	ns	0,05	ns	0,37	ns	0,41	ns	3,28	ns	3,30	ns
	15	0,04	ns	0,06	ns	1,23	ns	0,02	ns	5,12	*	5,13	*
	30	0,04	ns	0,08	ns	0,11	ns	0,47	ns	0,22	ns	0,23	ns
Ti	5	0,05	ns	0,53	ns	2,19	ns	0,06	ns	3,08	ns	3,10	ns
	10	0,10	*	0,17	ns	1,60	ns	0,93	ns	8,18	**	8,20	**
	15	0,10	*	0,17	ns	3,40	ns	0,15	ns	10,07	**	10,08	**
	30	0,10	*	0,16	ns	0,22	ns	1,76	ns	0,48	ns	0,49	ns
Fe	5	0,03	ns	0,09	ns	2,01	ns	0,00	ns	1,09	ns	1,10	ns
	10	0,04	ns	0,02	ns	0,07	ns	0,15	ns	1,63	ns	1,64	ns
	15	0,03	ns	0,01	ns	0,53	ns	0,04	ns	3,24	ns	3,25	ns
	30	0,03	ns	0,00	ns	0,01	ns	0,01	ns	0,39	ns	0,39	ns
Na	5	0,04	ns	1,63	ns	2,39	ns	0,74	ns	0,00	ns	0,00	ns
	10	0,02	ns	1,42	ns	0,48	ns	0,16	ns	0,09	ns	0,09	ns
	15	0,02	ns	1,53	ns	0,18	ns	0,24	ns	0,02	ns	0,02	ns
	30	0,02	ns	1,66	ns	0,24	ns	0,02	ns	0,04	ns	0,04	ns
Cl	5	0,05	ns	1,58	ns	0,45	ns	0,55	ns	0,00	ns	0,00	ns
	10	0,05	ns	1,31	ns	0,93	ns	1,36	ns	0,80	ns	0,79	ns
	15	0,04	ns	1,40	ns	0,58	ns	0,70	ns	0,44	ns	0,43	ns
	30	0,04	ns	1,54	ns	2,27	ns	1,46	ns	0,75	ns	0,74	ns

Elet	T	Modèle		Log. Distance		P_SMC		H_SMC		Trafic PL A43		Trafic VL A43	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,04	ns	0,43	ns	3,66	(*)	3,05	ns	2,78	ns	2,17	ns
	10	0,04	ns	0,45	ns	3,53	ns	2,11	ns	1,45	ns	0,34	ns
	15	0,02	ns	0,46	ns	0,99	ns	0,82	ns	0,38	ns	0,20	ns
	30	0,03	ns	0,39	ns	2,28	ns	2,43	ns	2,13	ns	2,46	ns
Si	5	0,05	ns	0,97	ns	3,88	(*)	2,73	ns	3,73	(*)	3,34	ns
	10	0,04	ns	0,99	ns	3,63	(*)	1,72	ns	1,89	ns	1,12	ns
	15	0,02	ns	1,01	ns	0,89	ns	0,65	ns	0,50	ns	0,00	ns
	30	0,04	ns	0,90	ns	1,74	ns	2,24	ns	1,90	ns	3,19	ns
Ti	5	0,09	(*)	1,48	ns	4,95	*	5,21	*	7,57	**	5,36	*
	10	0,09	*	1,50	ns	7,96	**	6,89	**	6,47	*	3,10	ns
	15	0,05	ns	1,50	ns	1,86	ns	4,34	*	2,58	ns	0,14	ns
	30	0,09	*	1,40	ns	4,60	*	8,87	**	6,21	*	7,98	**
Fe	5	0,05	ns	1,91	ns	3,25	ns	1,50	ns	2,96	ns	3,26	ns
	10	0,04	ns	1,93	ns	1,99	ns	0,30	ns	0,89	ns	1,15	ns
	15	0,02	ns	1,94	ns	0,38	ns	0,01	ns	0,11	ns	0,05	ns
	30	0,03	ns	1,80	ns	0,51	ns	0,55	ns	0,61	ns	1,96	ns
Na	5	0,06	ns	3,99	*	1,69	ns	1,13	ns	0,01	ns	0,37	ns
	10	0,05	ns	3,88	(*)	0,02	ns	0,04	ns	0,87	ns	0,66	ns
	15	0,05	ns	3,90	(*)	0,01	ns	0,68	ns	1,44	ns	1,38	ns
	30	0,04	ns	4,00	*	0,00	ns	0,23	ns	0,34	ns	0,21	ns
Cl	5	0,06	ns	3,41	ns	0,33	ns	0,02	ns	0,15	ns	1,50	ns
	10	0,07	ns	3,31	ns	0,64	ns	1,36	ns	0,81	ns	0,28	ns
	15	0,07	ns	3,36	ns	1,20	ns	2,15	ns	1,82	ns	0,45	ns
	30	0,07	ns	3,44	ns	2,29	ns	1,44	ns	2,50	ns	0,33	ns

Annexe 2.21 et 2.22 : Modèle 2a et 2b d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires du site d'Epierre – influence trafic RN6 (2.21) et A43 (2.22)

Etude du Site d'Epierre

ORI 1 / Orientation Sud-Est – Partie haute d'Epierre

	Juillet							Août							Septembre							
2004		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
	Mg	1							Mg	1							Mg	1						
	Al	0,94 ***	1						Al	0,96 ***	1						Al	0,85 ***	1					
	Si	0,95 ***	0,98 ***	1					Si	0,96 ***	0,98 ***	1					Si	0,89 ***	0,93 ***	1				
	P	0,31 ns	0,33 ns	0,48 ns	1				P	0,60 ns	0,67 *	0,75 *	1				P	0,08 ns	0,08 ns	0,19 ns	1			
	K	0,79 **	0,77 **	0,86 **	0,63 (*)	1			K	0,80 **	0,87 **	0,92 ***	0,92 ***	1			K	0,48 ns	0,41 ns	0,53 ns	0,38 ns	1		
	Ti	0,89 ***	0,95 ***	0,96 ***	0,34 ns	0,80 **	1		Ti	0,88 **	0,89 **	0,86 **	0,55 ns	0,77 *	1		Ti	0,17 ns	0,23 ns	0,20 ns	-0,23 ns	0,23 ns	1	
	Fe	0,79 **	0,80 **	0,89 ***	0,72 ***	0,90 ***	0,87 **	1	Fe	0,85 **	0,89 **	0,94 ***	0,78 *	0,95 ***	0,84 **	1	Fe	0,40 ns	0,52 ns	0,60 *	0.02 ns	0,78 **	0,52 ns	1
2005		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
	Mg	1							Mg	1							Mg	1						
	Al	0,90 ***	1						Al	0,94 ***	1						Al	0,84 ***	1					
	Si	0,88 ***	0,96 ***	1					Si	0,94 ***	0,98 ***	1					Si	0,82 ***	0,98 ***	1				
	P	0,18 ns	0,25 ns	0,44 ns	1				P	0,40 ns	0,39 ns	0,41 ns	1				P	0,70 **	0,63 *	0,67 *	1			
	K	0,42 ns	0,22 ns	0,40 ns	0,61 *	1			K	0,70 *	0,58 *	0,65 *	0,81 **	1			K	0,59 *	0,47 ns	0,53 (*)	0,57 *	1		
	Ti	0,81 ***	0,85 ***	0,91 ***	0,56 *	0,56 *	1		Ti	0,80 **	0,74 **	0,74 **	0,68 *	0,81 **	1		Ti	0,63 *	0,65 *	0,71 **	0,43 ns	0,67 *	1	
	Fe	0,67 *	0,57 *	0,69 **	0,68 *	0,80 **	0,80 **	1	Fe	0,75 **	0,67 *	0,71 **	0,71 **	0,86 ***	0,92 ***	1	Fe	0,73 **	0,74 **	0,79 **	0,72 **	0,78 **	0,74 **	1
2007																		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
																	Mg	1						
																	Al	0,98 ***	1					
																	Si	0,97 ***	0,99 ***	1				
																	P	0,63 *	0,56 *	0,57 *	1			
																	K	0,74 **	0,66 *	0,68 *	0,93 ***	1		
																	Ti	0,84 ***	0,88 ***	0,89 ***	0,43 ns	0,54 (*)	1	
																	Fe	0,97 ***	0,97 ***	0,97 ***	0,68 *	0,75 **	0,85 ***	1

Annexe 2.23 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Orientation Sud-Est – Partie haute d'Epierre. ***, P<0,001 ; **, P<0,01 ; *, P<0,05 ; (*), P<0,06

ORI 2 / Orientation Sud-Ouest – Partie basse d'Epierre

	Juillet							Août							Septembre							
2004		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
	Mg	1							Mg	1							Mg	1						
	Al	0,91 ***	1						Al	0,74 *	1						Al	0,97 ***	1					
	Si	0,91 ***	0,99 ***	1					Si	0,82 **	0,97 ***	1					Si	0,96 ***	0,99 ***	1				
	P	0,11 ns	0,05 ns	-0,03 ns	1				P	0,52 ns	0,11 ns	0,23 ns	1				P	-0,10 ns	-0,05 ns	- 0,06 ns	1			
	K	0,91 ***	0,94 ***	0,93 ***	0.03 ns	1			K	0,71 *	0,78 *	0,88 **	0,12 ns	1			K	0,31 ns	0,43 ns	0,51 ns	0,41 ns	1		
	Ti	0,96 ***	0,85 ***	0,86 ***	-0.01 ns	0,89 ***	1		Ti	0,89 **	0,98 **	0,89 **	0,48 ns	0,64 ns	1		Ti	0,63 *	0,66 *	0,72 *	0,20 ns	0,66 *	1	
	Fe	0,94 ***	0,96 ***	0,98 ***	-0.09 ns	0,95 ***	0,93 ***	1	Fe	0,73 *	0,96 ***	0,98 ***	0,08 ns	0,90 ***	0,81 **	1	Fe	0,50 *	0,63 *	0,67 *	-0,13 ns	0,55 ns	0,70 *	1
2005		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
	Mg	1							Mg	1							Mg	1						
	Al	0,93 **	1						Al	0,98 ***	1						Al	0,99 ***	1					
	Si	0,98 ***	0,98 ***	1					Si	0,94 **	0,94 **	1					Si	0,95 ***	0,95 ***	1				
	P	0,39 ns	0,45 ns	0,43 ns	1				P	0,58 ns	0,50 ns	0,41 ns	1				P	0,30 ns	0,38 ns	0,18 ns	1			
	K	0,52 ns	0,48 ns	0,54 ns	0,70 ns	1			K	0,69 ns	0,63 ns	0,56 ns	0,96 ***	1			K	0,43 ns	0,47 ns	0,35 ns	0,47 ns	1		
	Ti	0,72 ns	0,72 ns	0,76 *	0,61 ns	0,71 ns	1		Ti	0,79 *	0,77 *	0,70 ns	0,78 *	0,84 *	1		Ti	0,83 *	0,86 *	0,80 *	0,52 ns	0,71 ns	1	
	Fe	0,89 **	0,85 *	0,89 **	0,46 ns	0,61 ns	0,50 ns	1	Fe	0,82 *	0,83 *	0,95 **	0,34 ns	0,45 ns	0,66 ns	1	Fe	0,78 *	0,80 *	0,86 *	0,21 ns	0,47 ns	0,85 *	1
2007																		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
																	Mg	1						
																	Al	0,97 ***	1					
																	Si	0,89 **	0,94 ***	1				
																	P	0,21 ns	0,18 ns	0,07 ns	1			
																	K	0,73 ns	0,67 ns	0,55 ns	0,72 ns	1		
																	Ti	0,91 **	0,96 ***	0,92 ***	0,19 ns	0,66 ns	1	
																	Fe	0,96 ***	0,98 ***	0,92 ***	0,28 ns	0,74 ns	0,96	1

Annexe 2.24 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Orientation Sud-Ouest – Partie basse d'Epierre. ***, P<0.001 ; **, P<0,01 ; *, P<0,05 ; (*), P<0,06

ORI 3 / Orientation Nord-Ouest – Partie Saint Pierre de Belleville

	Juillet							Août							Septembre						
2004		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
	Mg	1							Mg	1							Mg	1						
	Al	0,97 ***	1						Al	0,70 *	1						Al	0,87 ***	1					
	Si	0,98 ***	0,99 ***	1					Si	0,93 ***	0,74 **	1					Si	0,89 ***	0,98 ***	1				
	P	-0,46 ns	-0,37 ns	-0,42 ns	1				P	0,20 ns	0,18 ns	0,30 ns	1				P	-0,62 *	-0,58 *	-0,59 *	1			
	K	0,72 **	0,83 ***	0,79 **	0,15 ns	1			K	0,56 ns	0,45 ns	0,65 *	0,90 ***	1			K	-0,06 ns	0,10 ns	0,06 ns	0,60 *	1		
	Ti	0,87 ***	0,89 ***	0,89 ***	-0,30 ns	0,78 **	1		Ti	0,67 *	0,70 *	0,80 **	0,50 ns	0,75 **	1		Ti	0,45 ns	0,74 **	0,75 **	-0,28 ns	0,29 ns	1	
	Fe	0,91 ***	0,90 ***	0,91 ***	-0,19 ns	0,80 **	0,86 ***	1	Fe	0,54 ns	0,50 ns	0,65 *	0,91 ***	0,97 ***	0,73 *	1	Fe	0,47 ns	0,69 **	0,70 **	-0,10 ns	0,50 ns	0,72 **	1
2005		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
	Mg	1							Mg	1							Mg	1						
	Al	0,85 ***	1						Al	0,87 **	1						Al	0,89 ***	1					
	Si	0,80 **	0,99 ***	1					Si	0,86 **	0,97 ***	1					Si	0,91 ***	0,99 ***	1				
	P	0,32 ns	-0,15 ns	-0,23 ns	1				P	0,74 *	0,62 (*)	0,63 (*)	1				P	-0,32 ns	-0,07 ns	-0,06 ns	1			
	K	0,55 ns	0,16 ns	0,11 ns	0,90 ***	1			K	0,90 ***	0,85 **	0,80 **	0,88 ***	1			K	0,71 *	0,54 ns	0,57 ns	-0,02 ns	1		
	Ti	0,66 *	0,89 ***	0,92 ***	-0,24 ns	0,13 ns	1		Ti	0,61 ns	0,64 *	0,66 *	0,72 *	0,69 *	1		Ti	0,69 *	0,78 **	0,75 **	-0,08 ns	0,51 ns	1	
	Fe	0,72 **	0,90 ***	0,94 ***	-0,16 ns	0,14 ns	0,89 ***	1	Fe	0,75 **	0,81 **	0,90 ***	0,81 **	0,78 **	0,82 **	1	Fe	0,76 **	0,80 **	0,85 **	-0,17 ns	0,56 ns	0,64 *	1
2007																		Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe
																	Mg	1						
																	Al	0,93 ***	1					
																	Si	0,87 **	0,98 ***	1				
																	P	0,12 ns	-0,08 ns	-0,18 ns	1			
																	K	0,39 ns	0,26 ns	0,23 ns	0,78 **	1		
																	Ti	0,96 ***	0,94 ***	0,89 **	0,10 ns	0,31 ns	1	
																	Fe	0,88 **	0,96 ***	0,97 ***	-0,01 ns	0,44 ns	0,87 **	1

Annexe 2.25 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Orientation Nord-Ouest – Partie Saint Pierre de Belleville. ***, P<0,001 ; **, P<0,01 ; *, P<0,05 ; (*), P<0,06

Etude des Sites routiers et autoroutiers

Ensemble des sites étudiés

	2004					2005				
St Pierre de B.		WP	Al	Si	Fe		WP	Al	Si	Fe
	WP	1				WP	1			
	Al	0,53 **	1			Al	0,37 *	1		
	Si	0,49 **	0,97 ***	1		Si	0,35 ns	0,95 ***	1	
	Fe	0,53 **	0,91 ***	0,97 ***	1	Fe	0,44 *	0,97 ***	0,97 ***	1

	2004					2005				
Ste Marie de C.		WP	Al	Si	Fe		WP	Al	Si	Fe
	WP	1				WP	1			
	Al	0,39 *	1			Al	0,86 ***	1		
	Si	0,42 *	0,97 ***	1		Si	0,87 ***	0,98 ***	1	
	Fe	0,49 **	0,93 ***	0,93 ***	1	Fe	0,77 ***	0,91 ***	0,94 ***	1

	2004					2005				
St Michel de M.		WP	Al	Si	Fe		WP	Al	Si	Fe
	WP	1				WP	1			
	Al	0,73 ***	1			Al	0,08 ns	1		
	Si	0,74 ***	0,98 ***	1		Si	0,16 ns	0,95 ***	1	
	Fe	0,74 ***	0,93 ***	0,91 ***	1	Fe	0,38 *	0,72 ***	0,82 ***	1

	2004					2005				
St Julien Montdenis		WP	Al	Si	Fe		WP	Al	Si	Fe
	WP	1				WP	1			
	Al	-0,19 ns	1			Al	0,23 *	1		
	Si	0,55 ***	0,16 ns	1		Si	0,65 ***	0,50 ***	1	
	Fe	0,43 ***	0,44 ***	0,50 ***	1	Fe	0,55 ***	0,75 ***	0,69 ***	1

	2004					2005				
La Chapelle		WP	Al	Si	Fe					
	WP	1								
	Al	0,54 ***	1							
	Si	0,63 ***	0,88 ***	1						
	Fe	0,55 ***	0,84 ***	0,81 ***	1					

	2004					2005				
Les Etalons		WP	Al	Si	Fe					
	WP	1								
	Al	0,21 ns	1							
	Si	0,20 ns	0,97 ***	1						
	Fe	0,11 ns	0,94 ***	0,94 ***	1					

Annexe 2.26 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Ensemble des sites étudiés

Site	Traitement	Modèle		Log. Distance		Pluviométrie		Humidité		Trafic PL		Trafic VL	
		R^2	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F	F	Pr > F
Saint Pierre de Belleville	5	0,26	**	0,57	ns	0,00	ns	1,59	ns	5,36	*	0,19	ns
	10	0,34	***	0,49	ns	1,71	ns	0,20	ns	12,87	***	0,69	ns
	15	0,35	***	0,56	ns	2,58	ns	0,14	ns	15,90	***	0,34	ns
	30	0,35	***	0,51	ns	4,93	*	1,07	ns	18,95	***	8,50	**
Sainte Marie de Cuines	5	0,33	***	13,69	***	0,75	ns	0,02	ns	4,46	*	0,10	ns
	10	0,35	***	14,06	***	0,75	ns	0,03	ns	5,67	*	0,30	ns
	15	0,33	***	14,15	***	0,21	ns	0,00	ns	4,13	*	0,48	ns
	30	0,34	***	14,22	***	2,49	ns	1,10	ns	10,49	**	1,42	ns
Les Etalons	5	0,37	**	1,81	ns	1,16	ns	2,20	ns	14,79	***	3,38	ns
	10	0,25	ns	1,60	ns	0,01	ns	1,35	ns	5,67	*	2,01	ns
	15	0,30	*	1,88	ns	4,24	*	0,44	ns	0,09	ns	2,22	ns
	30	0,36	**	1,64	ns	0,41	ns	8,91	**	4,28	*	0,39	ns
La Chapelle	5	0,58	***	77,58	***	0,04	ns	0,09	ns	1,85	ns	1,82	ns
	10	0,59	***	77,18	***	0,38	ns	2,26	ns	0,12	ns	9,17	**
	15	0,61	***	74,29	***	2,19	ns	4,35	*	0,18	ns	12,74	***
	30	0,58	***	82,17	***	5,26	*	3,47	ns	3,87	(*)	1,54	ns
Saint Michel de Maurienne	5	0,22	***	7,40	**	2,26	ns	9,10	**	9,06	**	0,07	ns
	10	0,22	***	8,62	**	9,58	**	15,65	***	8,86	**	0,06	ns
	15	0,15	**	7,73	**	0,48	ns	5,75	*	1,13	ns	0,19	ns
	30	0,22	***	6,37	*	12,71	***	2,42	ns	10,04	**	9,11	**
Saint Julien Montdenis Bas	5	0,31	**	10,60	**	1,57	ns	2,54	ns	5,74	*	0,01	ns
	10	0,25	*	9,50	**	0,95	ns	3,02	ns	1,88	ns	0,03	ns
	15	0,22	ns	8,70	**	0,01	ns	0,55	ns	0,03	ns	0,14	ns
	30	0,21	ns	8,52	**	1,20	ns	0,08	ns	0,31	ns	0,02	ns
Saint Julien Montdenis Moyen	5	0,07	ns	non		0,00	ns	0,02	ns	0,32	ns	2,23	ns
	10	0,06	ns	Pris		0,12	ns	0,27	ns	0,01	ns	2,03	ns
	15	0,06	ns	en		0,44	ns	0,38	ns	0,09	ns	1,86	ns
	30	0,04	ns	compte		0,03	ns	0,00	ns	0,01	ns	1,12	ns
Saint Julien Montdenis Haut	5	0,11	ns	0,30	ns	0,18	ns	2,83	ns	0,11	ns	3,48	ns
	10	0,16	ns	0,32	ns	4,69	*	7,18	*	0,99	ns	6,82	*
	15	0,19	ns	0,33	ns	2,39	ns	7,80	**	0,08	ns	6,56	*
	30	0,05	ns	0,28	ns	1,20	ns	1,18	ns	0,80	ns	0,21	ns

Annexe 2.27 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires des différents sites étudiés

Site	Traitement	Modèle		Saison		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Saint Pierre de Belleville	5	0,15	*	1,02	ns	4,17	*	6,94	*	0,40	ns
	10	0,23	**	3,25	ns	4,58	*	14,53	***	0,67	ns
	15	0,25	***	5,49	*	4,40	*	16,45	***	1,11	ns
	30	0,21	**	7,34	**	3,86	(*)	9,54	**	3,51	ns
Sainte Marie de Cuines	5	0,22	**	0,59	ns	14,69	***	4,04	*	0,05	ns
	10	0,26	***	1,44	ns	15,10	***	6,65	*	0,12	ns
	15	0,25	***	2,07	ns	14,88	***	6,15	*	0,12	ns
	30	0,22	**	3,05	ns	14,44	***	4,23	*	0,08	ns
Les Etalons	5	0,29	**	1,78	ns	0,90	ns	12,36	***	1,89	ns
	10	0,17	ns	2,97	ns	1,35	ns	4,27	*	1,38	ns
	15	0,10	ns	2,26	ns	1,75	ns	0,79	ns	0,34	ns
	30	0,09	ns	1,99	ns	1,85	ns	0,13	ns	0,33	ns
La Chapelle	5	0,48	***	0,03	ns	48,17	***	0,88	ns	19,81	***
	10	0,48	***	0,02	ns	50,46	***	0,13	ns	18,64	***
	15	0,49	***	0,04	ns	49,65	***	0,00	ns	14,27	***
	30	0,45	***	3,90	(*)	54,46	***	5,62	*	0,61	ns
Saint Michel de Maurienne	5	0,19	***	2,72	ns	13,36	***	3,94	*	1,47	ns
	10	0,16	***	3,38	ns	13,69	***	0,75	ns	0,83	ns
	15	0,16	***	2,27	ns	13,25	***	0,01	ns	2,25	ns
	30	0,15	***	3,38	ns	12,98	***	0,71	ns	0,82	ns
Saint Julien Montdenis Bas	5	0,30	**	10,10	**	6,44	*	3,00	ns	1,39	ns
	10	0,24	**	8,83	**	5,92	*	0,24	ns	0,96	ns
	15	0,24	**	9,38	**	5,89	*	0,00	ns	1,46	ns
	30	0,23	**	7,87	**	5,74	*	0,19	ns	0,42	ns
Saint Julien Montdenis Moyen	5	0,12	*	4,38	*	non		0,65	ns	3,48	ns
	10	0,12	*	3,75	(*)	Pris		0,28	ns	3,29	ns
	15	0,11	(*)	3,50	ns	en		0,24	ns	2,89	ns
	30	0,10	ns	3,17	ns	compte		0,02	ns	2,17	ns
Saint Julien Montdenis Haut	5	0,04	ns	1,68	ns	0,31	ns	0,01	ns	0,39	ns
	10	0,04	ns	1,07	ns	0,31	ns	0,08	ns	0,18	ns
	15	0,05	ns	1,36	ns	0,31	ns	0,00	ns	0,54	ns
	30	0,05	ns	0,06	ns	0,31	ns	0,68	ns	0,29	ns

Annexe 2.28 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de masse des dépôts particulaires foliaires des différents sites étudiés

Saint-Pierre-de-Belleville

Elet	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMC		H_SMC		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,90	***	53,57	***	27,31	***	66,66	***	5,50	*	198,46	***
	10	0,83	***	32,12	***	5,73	*	20,24	***	12,65	***	112,10	***
	15	0,81	***	28,51	***	0,32	ns	12,38	***	9,05	**	83,28	***
	30	0,82	***	29,61	***	0,00	ns	9,53	**	76,68	***	20,56	***
Si	5	0,90	***	48,94	***	40,74	***	85,86	***	7,34	**	224,85	***
	10	0,83	***	26,15	***	7,81	**	20,89	***	15,11	***	100,89	***
	15	0,80	***	22,49	***	0,84	ns	11,57	**	9,45	**	70,17	***
	30	0,83	***	25,19	***	0,18	ns	8,93	**	82,59	***	20,77	***
Ti	5	0,85	***	21,47	***	76,68	***	118,59	***	1,10	ns	209,19	***
	10	0,74	***	11,86	**	25,98	***	35,83	***	1,08	ns	68,99	***
	15	0,69	***	8,68	**	5,26	*	19,72	***	0,34	ns	33,06	***
	30	0,78	***	12,98	***	10,10	**	26,31	***	32,14	***	36,97	***
Fe	5	0,89	***	58,19	***	54,53	***	116,82	***	5,40	*	206,54	***
	10	0,82	***	31,67	***	9,63	**	29,37	***	17,49	***	66,56	***
	15	0,80	***	27,63	***	0,47	ns	14,14	***	14,48	***	41,97	***
	30	0,85	***	36,55	***	0,36	ns	13,56	***	97,13	***	12,25	***

Annexe 2.29 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Pierre-de-Belleville

Elémént	Traitement	Modèle		Saison		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,71	***	0,61	ns	40,90	***	14,60	***	74,89	***
	10	0,75	***	2,68	ns	46,42	***	34,86	***	75,65	***
	15	0,74	***	5,62	*	44,40	***	42,87	***	65,53	***
	30	0,73	***	32,32	***	42,70	***	115,04	***	19,54	***
Si	5	0,68	***	0,04	ns	32,21	***	17,14	***	63,45	***
	10	0,73	***	1,28	ns	36,42	***	38,23	***	63,25	***
	15	0,72	***	3,57	ns	34,83	***	44,72	***	55,39	***
	30	0,71	***	27,41	***	35,13	***	116,83	***	16,52	***
Ti	5	0,51	***	3,73	(*)	12,30	***	4,89	*	32,69	***
	10	0,57	***	6,43	*	13,29	***	15,51	***	30,81	***
	15	0,57	***	9,56	**	13,09	***	21,68	***	26,13	***
	30	0,61	***	32,79	***	15,51	***	70,43	***	10,53	**
Fe	5	0,58	***	0,04	ns	29,83	***	14,72	***	30,60	***
	10	0,67	***	1,67	ns	37,22	***	40,85	***	31,14	***
	15	0,68	***	5,17	*	37,14	***	52,76	***	25,97	***
	30	0,70	***	29,20	***	39,67	***	113,07	***	4,77	*
Na	5	0,42	***	43,89	***	0,18	ns	0,01	ns	0,46	ns
	10	0,41	***	40,75	***	0,15	ns	0,00	ns	0,09	ns
	15	0,41	***	39,19	***	0,14	ns	0,21	ns	0,04	ns
	30	0,42	***	37,99	***	0,20	ns	1,10	ns	0,15	ns
Cl	5	0,30	***	25,41	***	0,54	ns	0,00	ns	0,73	ns
	10	0,30	***	23,66	***	0,48	ns	0,01	ns	0,27	ns
	15	0,30	***	22,93	***	0,49	ns	0,23	ns	0,20	ns
	30	0,31	***	23,08	***	0,58	ns	1,20	ns	0,31	ns

Annexe 2.30 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Pierre-de-Belleville

Sainte-Marie-de-Cuines

Elet	Traitement	Modèle		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé		P_SMC		H_SMC	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,74	***	62,87	***	12,31	***	29,29	***	26,87	***	33,59	***
	10	0,74	***	60,00	***	32,05	***	1,78	ns	7,44	**	4,14	*
	15	0,73	***	55,25	***	15,99	***	0,01	ns	3,74	(*)	0,08	ns
	30	0,72	***	54,16	***	47,59	***	0,00	ns	0,26	ns	2,26	ns
Si	5	0,72	***	49,48	***	14,14	***	24,26	***	24,13	***	32,36	***
	10	0,72	***	47,56	***	33,56	***	0,62	ns	6,61	*	4,49	*
	15	0,71	***	44,33	***	16,90	***	0,18	ns	3,62	ns	0,13	ns
	30	0,70	***	43,52	***	48,31	***	0,25	ns	0,26	ns	2,41	ns
Ti	5	0,60	***	27,18	***	10,03	**	4,63	*	16,06	***	18,48	***
	10	0,61	***	26,61	***	26,84	***	4,80	*	2,62	ns	0,92	ns
	15	0,61	***	25,80	***	16,13	***	9,03	**	1,36	ns	0,55	ns
	30	0,55	***	22,92	***	24,82	***	4,44	*	0,05	ns	4,55	*
Fe	5	0,68	***	50,03	***	8,65	**	13,15	***	20,98	***	27,32	***
	10	0,68	***	48,65	***	23,90	***	0,43	ns	5,88	*	4,03	*
	15	0,67	***	46,37	***	13,27	***	3,21	ns	2,78	ns	0,08	ns
	30	0,64	***	43,04	***	29,46	***	1,19	ns	0,37	ns	1,77	ns

Annexe 2.31 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Sainte-Marie-de-Cuines

Elément	Traitement	Modèle		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé		Saison	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,43	***	27,67	***	20,31	***	0,15	ns	1,87	ns
	10	0,53	***	32,09	***	37,40	***	0,05	ns	6,82	*
	15	0,49	***	29,75	***	30,63	***	0,17	ns	9,08	**
	30	0,45	***	28,40	***	26,15	***	0,04	ns	13,73	***
Si	5	0,40	***	22,96	***	21,24	***	0,00	ns	0,40	ns
	10	0,50	***	26,46	***	37,94	***	0,05	ns	3,46	ns
	15	0,46	***	24,44	***	30,84	***	0,00	ns	5,41	*
	30	0,41	***	23,25	***	24,70	***	0,40	ns	9,27	**
Ti	5	0,44	***	19,33	***	23,86	***	4,92	*	11,97	***
	10	0,53	***	22,70	***	42,68	***	7,30	**	25,61	***
	15	0,50	***	20,78	***	34,25	***	5,65	*	28,73	***
	30	0,42	***	18,51	***	17,13	***	5,35	*	26,82	***
Fe	5	0,39	***	26,59	***	17,52	***	1,20	ns	1,09	ns
	10	0,48	***	30,61	***	32,59	***	1,81	ns	5,02	*
	15	0,46	***	28,80	***	27,45	***	1,36	ns	7,32	**
	30	0,40	***	26,84	***	17,50	***	2,03	ns	9,47	**
Na	5	0,44	***	0,27	ns	0,04	ns	0,83	ns	48,72	***
	10	0,44	***	0,30	ns	0,01	ns	0,23	ns	45,76	***
	15	0,44	***	0,30	ns	0,12	ns	0,17	ns	43,88	***
	30	0,45	***	0,27	ns	1,18	ns	0,24	ns	43,15	***
Cl	5	0,38	***	0,02	ns	0,00	ns	0,87	ns	36,60	***
	10	0,37	***	0,03	ns	0,04	ns	0,23	ns	35,16	***
	15	0,38	***	0,04	ns	0,54	ns	0,14	ns	34,86	***
	30	0,39	***	0,02	ns	2,10	ns	0,17	ns	35,65	***

Annexe 2.32 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Sainte-Marie-de-Cuines

Les_Etalons

Elet	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMC		H_SMC		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,70	***	40,80	***	0,08	ns	4,75	*	8,41	**	3,18	ns
	10	0,68	***	39,27	***	0,23	ns	7,25	*	4,91	*	1,44	ns
	15	0,66	***	37,37	***	0,84	ns	5,38	*	1,75	ns	0,40	ns
	30	0,66	***	33,64	***	0,00	ns	0,20	ns	12,41	**	0,46	ns
Si	5	0,70	***	35,20	***	0,70	ns	10,09	**	7,23	*	8,36	**
	10	0,68	***	35,66	***	2,30	ns	11,41	**	3,71	ns	3,44	ns
	15	0,67	***	35,89	***	3,00	ns	9,16	**	0,61	ns	0,96	ns
	30	0,68	***	32,82	***	1,02	ns	1,12	ns	12,46	**	0,09	ns
Ti	5	0,61	***	26,65	***	1,40	ns	7,89	**	2,58	ns	6,97	*
	10	0,63	***	28,68	***	1,31	ns	5,48	*	5,12	*	2,45	ns
	15	0,64	***	29,70	***	0,67	ns	2,69	ns	3,32	ns	0,82	ns
	30	0,62	***	27,07	***	0,07	ns	0,06	ns	13,45	***	0,02	ns
Fe	5	0,69	***	43,10	***	0,75	ns	3,63	ns	5,55	*	2,99	ns
	10	0,68	***	40,89	***	0,02	ns	8,22	**	3,30	ns	2,53	ns
	15	0,66	***	37,90	***	0,15	ns	6,04	*	1,84	ns	1,19	ns
	30	0,64	***	32,53	***	0,32	ns	0,59	ns	10,68	**	0,56	ns

Annexe 2.33 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site autoroutier lieu dit Les_Etalons

Elément	Traitement	Modèle		Saison		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,42	***	1,49	ns	14,22	***	8,00	**	0,01	ns
	10	0,47	***	3,42	ns	15,81	***	12,86	***	0,01	ns
	15	0,47	***	4,90	*	17,33	***	13,24	***	0,00	ns
	30	0,49	***	9,68	**	18,22	***	13,42	***	1,36	ns
Si	5	0,41	***	0,80	ns	11,87	**	8,61	**	0,21	ns
	10	0,45	***	2,32	ns	13,30	***	13,10	***	0,18	ns
	15	0,45	***	3,51	ns	14,56	***	13,10	***	0,14	ns
	30	0,48	***	8,64	**	15,60	***	16,46	***	0,75	ns
Ti	5	0,39	***	3,74	(*)	10,87	**	5,18	*	0,24	ns
	10	0,49	***	6,79	*	12,25	**	13,57	***	0,29	ns
	15	0,49	***	8,95	**	13,63	***	14,86	***	0,22	ns
	30	0,47	***	12,74	***	13,45	***	13,01	***	0,07	ns
Fe	5	0,31	**	0,04	ns	10,89	**	4,16	*	0,05	ns
	10	0,37	***	0,40	ns	11,70	**	8,42	**	0,10	ns
	15	0,38	***	0,99	ns	12,84	***	9,48	**	0,03	ns
	30	0,38	***	2,99	ns	13,25	***	8,63	**	0,81	ns
Na	5	0,49	***	37,36	***	0,00	ns	0,03	ns	0,46	ns
	10	0,49	***	36,46	***	0,00	ns	0,11	ns	0,14	ns
	15	0,49	***	34,63	***	0,00	ns	0,01	ns	0,19	ns
	30	0,49	***	33,12	***	0,01	ns	0,26	ns	0,52	ns
Cl	5	0,42	***	27,80	***	0,05	ns	0,00	ns	0,39	ns
	10	0,42	***	27,76	***	0,07	ns	0,01	ns	0,10	ns
	15	0,42	***	27,17	***	0,05	ns	0,14	ns	0,11	ns
	30	0,43	***	27,31	***	0,03	ns	0,82	ns	0,19	ns

Annexe 2.34 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site autoroutier lieu dit Les _Etalons

La_Chapelle

Elet	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMM		H_SMM		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,53	***	56,07	***	7,94	**	1,65	ns	5,91	*	0,21	ns
	10	0,52	***	51,19	***	1,96	ns	4,65	*	12,51	***	10,95	**
	15	0,44	***	41,81	***	0,47	ns	0,55	ns	2,85	ns	3,76	(*)
	30	0,48	***	47,96	***	8,67	**	13,54	***	0,06	ns	8,27	**
Si	5	0,64	***	101,95	***	3,09	ns	0,05	ns	1,59	ns	1,30	ns
	10	0,61	***	89,30	***	1,25	ns	4,62	*	7,80	**	11,81	***
	15	0,56	***	80,18	***	0,80	ns	0,11	ns	0,02	ns	0,38	ns
	30	0,61	***	93,85	***	4,35	*	9,88	**	1,95	ns	8,17	**
Ti	5	0,48	***	28,39	***	8,06	**	1,42	ns	3,07	ns	0,00	ns
	10	0,47	***	25,99	***	4,47	*	3,02	ns	11,10	**	13,38	***
	15	0,37	***	20,66	***	0,18	ns	0,00	ns	1,22	ns	3,90	(*)
	30	0,44	***	24,39	***	12,35	***	20,81	***	0,41	ns	10,83	**
Fe	5	0,38	***	37,47	***	7,20	**	1,79	ns	1,31	ns	1,40	ns
	10	0,38	***	33,67	***	1,98	ns	3,46	ns	3,10	ns	4,02	*
	15	0,31	***	27,14	***	0,00	ns	2,66	ns	0,85	ns	2,86	ns
	30	0,34	***	28,78	***	5,80	*	1,57	ns	0,09	ns	5,69	*

Annexe 2.35 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de La_Chapelle : effet RN6

Elément	Traitement	Modèle		Saison		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,38	***	8,10	**	40,38	***	0,91	ns	5,82	*
	10	0,37	***	7,42	**	42,11	***	1,96	ns	4,83	*
	15	0,37	***	7,35	**	41,90	***	1,76	ns	6,31	*
	30	0,34	***	0,01	ns	46,68	***	1,53	ns	0,42	ns
Si	5	0,49	***	10,53	**	71,04	***	0,11	ns	8,15	**
	10	0,49	***	9,87	**	73,48	***	0,66	ns	7,39	**
	15	0,49	***	5,68	*	74,66	***	0,01	ns	4,87	*
	30	0,49	***	0,33	ns	84,67	***	8,27	**	2,31	ns
Ti	5	0,33	***	10,88	**	21,32	***	0,16	ns	18,82	***
	10	0,32	***	10,62	**	22,27	***	1,89	ns	16,90	***
	15	0,33	***	9,10	**	22,46	***	1,36	ns	16,23	***
	30	0,26	***	0,50	ns	27,30	***	6,90	*	0,37	ns
Fe	5	0,27	***	2,03	ns	30,49	***	0,02	ns	0,00	ns
	10	0,27	***	1,48	ns	31,35	***	0,05	ns	0,04	ns
	15	0,27	***	1,90	ns	30,16	***	0,05	ns	0,03	ns
	30	0,28	***	0,44	ns	31,43	***	0,06	ns	0,59	ns
Na	5	0,42	***	33,14	***	0,65	ns	1,27	ns	0,28	ns
	10	0,42	***	32,09	***	0,66	ns	1,71	ns	0,35	ns
	15	0,43	***	30,55	***	0,53	ns	2,55	ns	0,11	ns
	30	0,42	***	28,05	***	0,73	ns	1,89	ns	0,07	ns
Cl	5	0,23	***	12,11	***	0,50	ns	0,18	ns	0,40	ns
	10	0,24	***	11,30	**	0,49	ns	0,16	ns	0,47	ns
	15	0,24	***	10,09	**	0,43	ns	0,34	ns	0,06	ns
	30	0,24	***	10,16	**	0,43	ns	0,46	ns	0,02	ns

Annexe 2.36 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de La_Chapelle : effet RN6

Saint-Michel-de-Maurienne

Elet	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMM		H_SMM		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,74	***	13,11	***	69,79	***	80,11	***	2,74	ns	68,55	***
	10	0,77	***	15,14	***	44,69	***	22,23	***	14,15	***	12,76	***
	15	0,72	***	12,63	***	14,21	***	5,98	*	5,08	*	1,26	ns
	30	0,70	***	11,85	***	2,91	ns	0,92	ns	2,85	ns	0,22	ns
Si	5	0,60	***	6,23	*	30,96	***	53,71	***	0,33	ns	28,27	***
	10	0,67	***	7,75	**	24,78	***	22,35	***	13,57	***	4,24	*
	15	0,65	***	7,53	**	3,97	(*)	2,91	ns	12,47	***	0,33	ns
	30	0,62	***	6,86	*	1,68	ns	3,39	ns	17,82	***	1,53	ns
Ti	5	0,69	***	11,07	**	59,90	***	65,01	***	2,22	ns	45,45	***
	10	0,67	***	11,03	**	31,05	***	14,14	***	9,08	**	4,65	*
	15	0,63	***	9,58	**	12,88	***	5,96	*	1,91	ns	0,08	ns
	30	0,66	***	10,38	**	13,26	***	8,78	**	0,35	ns	1,75	ns
Fe	5	0,45	***	6,59	*	9,57	**	30,37	***	0,01	ns	11,29	**
	10	0,51	***	7,49	**	9,45	**	17,01	***	6,39	*	1,83	ns
	15	0,51	***	7,67	**	0,10	ns	1,46	ns	11,73	***	0,46	ns
	30	0,52	***	7,89	**	9,00	**	8,83	**	26,22	***	3,34	ns

Annexe 2.37 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Michel-de-Maurienne

Elément	Traitement	Modèle		Saison		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,41	***	0,31	ns	10,52	**	14,91	***	16,18	***
	10	0,61	***	4,40	*	16,02	***	67,32	***	17,50	***
	15	0,65	***	10,23	**	17,87	***	90,31	***	17,57	***
	30	0,66	***	25,72	***	17,26	***	123,19	***	13,32	***
Si	5	0,28	***	0,38	ns	8,01	**	12,26	***	4,76	*
	10	0,51	***	0,36	ns	11,70	***	57,27	***	4,30	*
	15	0,57	***	3,16	ns	13,65	***	84,72	***	3,32	ns
	30	0,53	***	9,52	**	11,53	***	80,10	***	1,38	ns
Ti	5	0,36	***	1,20	ns	11,28	**	14,23	***	10,38	**
	10	0,52	***	0,00	ns	15,28	***	50,56	***	8,99	**
	15	0,55	***	0,83	ns	16,22	***	61,86	***	8,60	**
	30	0,57	***	7,03	**	16,16	***	88,05	***	5,62	*
Fe	5	0,32	***	22,83	***	8,78	**	6,49	*	1,96	ns
	10	0,47	***	18,16	***	11,28	**	33,66	***	1,10	ns
	15	0,56	***	11,40	**	13,49	***	59,60	***	0,27	ns
	30	0,52	***	3,22	ns	11,95	***	55,45	***	0,03	ns
Na	5	0,37	***	40,05	***	0,60	ns	3,00	ns	0,74	ns
	10	0,37	***	43,54	***	0,65	ns	3,59	ns	0,07	ns
	15	0,37	***	45,34	***	0,66	ns	5,00	*	0,02	ns
	30	0,39	***	53,60	***	0,65	ns	7,57	**	0,99	ns
Cl	5	0,39	***	42,86	***	0,34	ns	1,84	ns	1,40	ns
	10	0,38	***	45,88	***	0,38	ns	2,85	ns	0,27	ns
	15	0,39	***	48,40	***	0,38	ns	4,95	*	0,14	ns
	30	0,41	***	56,91	***	0,36	ns	8,78	**	0,26	ns

Annexe 2.38 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Michel-de-Maurienne

Saint-Julien-Montdenis : Partie Basse

Elet	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMM		H_SMM		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,53	***	19,06	***	2,83	ns	1,49	ns	21,6	***	4,27	*
	10	0,42	***	15,18	***	2,4	ns	1,02	ns	9,84	**	1,14	ns
	15	0,33	**	13,98	***	0,08	ns	0,06	ns	2,57	ns	0,21	ns
	30	0,37	**	14,64	***	1,39	ns	1,71	ns	5,62	*	1,08	ns
Si	5	0,19	ns	2,92	ns	0	ns	0,42	ns	1,14	ns	2,2	ns
	10	0,19	ns	3,17	ns	0,66	ns	0,01	ns	1,14	ns	3,92	(*)
	15	0,22	ns	3,14	ns	0,73	ns	0,63	ns	0,79	ns	6,39	*
	30	0,22	ns	2,77	ns	0,61	ns	0,44	ns	0,01	ns	7,72	**
Ti	5	0,46	***	9,25	**	7,31	**	0,94	ns	18,25	***	5,58	*
	10	0,39	**	8,31	**	3,67	ns	0,05	ns	4,85	*	0,37	ns
	15	0,27	*	7,77	**	0,36	ns	0,16	ns	1,75	ns	0,11	ns
	30	0,32	**	8,04	**	1,12	ns	1,32	ns	4,13	*	3,73	ns
Fe	5	0,59	***	42,79	***	0,58	ns	0,12	ns	8,61	**	0,84	ns
	10	0,62	***	44,33	***	2,18	ns	0,07	ns	8,37	**	0,04	ns
	15	0,60	***	43,92	***	1,48	ns	0,17	ns	5,57	*	0,27	ns
	30	0,66	***	52,27	***	8,73	**	3,47	ns	18,37	***	0,00	ns

Annexe 2.39 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse)

Elément	Traitement	Modèle		Saison		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,56	***	10,64	**	30,82	***	22,69	***	2,22	ns
	10	0,47	***	11,26	**	25,73	***	9,81	**	1,32	ns
	15	0,43	***	10,32	**	24,01	***	5,84	*	0,37	ns
	30	0,44	***	12,32	***	24,34	***	5,36	*	0,86	ns
Si	5	0,31	***	16,43	***	2,04	ns	2,74	ns	3,75	(*)
	10	0,31	***	18,19	***	2,03	ns	2,44	ns	3,57	ns
	15	0,30	***	18,41	***	2,00	ns	1,87	ns	3,29	ns
	30	0,30	***	17,54	***	1,85	ns	0,07	ns	4,10	*
Ti	5	0,49	***	22,01	***	14,97	***	12,65	***	2,64	ns
	10	0,45	***	23,21	***	13,82	***	6,92	*	2,09	ns
	15	0,44	***	23,23	***	13,58	***	5,95	*	1,29	ns
	30	0,47	***	28,20	***	14,12	***	4,68	*	4,40	*
Fe	5	0,56	***	4,34	*	49,37	***	12,57	***	0,79	ns
	10	0,57	***	6,31	*	49,65	***	12,60	***	0,63	ns
	15	0,57	***	7,21	**	50,88	***	14,00	***	0,20	ns
	30	0,60	***	10,32	**	54,10	***	16,57	***	0,17	ns
Na	5	0,92	***	544,49	***	10,35	**	0,12	ns	0,00	ns
	10	0,92	***	529,42	***	10,35	**	0,12	ns	0,00	ns
	15	0,92	***	520,04	***	10,38	**	0,18	ns	0,00	ns
	30	0,92	***	491,88	***	10,46	**	0,31	ns	0,03	ns
Cl	5	0,92	***	614,03	***	9,24	**	0,00	ns	0,15	ns
	10	0,92	***	598,30	***	9,23	**	0,01	ns	0,06	ns
	15	0,92	***	587,68	***	9,25	**	0,06	ns	0,07	ns
	30	0,92	***	556,62	***	9,36	**	0,23	ns	0,14	ns

Annexe 2.40 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse)

Saint-Julien-Montdenis : Partie Moyenne

Elet	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMM		H_SMM		Trafic Cumulé PL		Trafic Cumulé VL	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,41	***	4,06	*	21,68	***	5,73	*	22,36	***	9,68	**
	10	0,33	**	3,53	ns	12,41	***	0,34	ns	1,74	ns	0,26	ns
	15	0,20	(*)	2,97	ns	3,71	ns	0,26	ns	0,25	ns	0,14	ns
	30	0,33	**	3,53	ns	12,41	***	0,34	ns	1,74	ns	0,26	ns
Si	5	0,16	ns	0,68	ns	6,45	*	2,59	ns	0,34	ns	0,52	ns
	10	0,15	ns	0,67	ns	3,12	ns	0,48	ns	1,08	ns	0,15	ns
	15	0,14	ns	0,66	ns	1,95	ns	0,23	ns	0,33	ns	0,17	ns
	30	0,15	ns	0,67	ns	3,12	ns	0,48	ns	1,08	ns	0,15	ns
Ti	5	0,38	***	1,05	ns	3,44	ns	1,78	ns	21,30	***	12,59	***
	10	0,30	**	0,91	ns	4,01	(*)	1,29	ns	10,66	**	6,39	*
	15	0,18	ns	0,78	ns	0,35	ns	0,13	ns	2,93	ns	2,85	ns
	30	0,30	**	0,91	ns	4,01	(*)	1,29	ns	10,66	**	6,39	*
Fe	5	0,27	**	2,48	ns	4,73	*	0,42	ns	11,39	**	4,95	*
	10	0,27	**	2,48	ns	5,39	*	0,01	ns	3,29	ns	0,67	ns
	15	0,23	*	2,36	ns	2,32	ns	1,18	ns	0,92	ns	0,08	ns
	30	0,27	**	2,48	ns	5,39	*	0,01	ns	3,29	ns	0,67	ns

Annexe 2.41 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Moyenne)

Elément	Traitement	Modèle		Saison		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,19	*	7,09	**	2,23	ns	3,80	ns	2,86	ns
	10	0,15	*	7,21	**	2,12	ns	0,15	ns	2,08	ns
	15	0,14	*	6,80	*	2,11	ns	0,04	ns	1,80	ns
	30	0,19	*	7,87	**	2,23	ns	0,13	ns	5,30	*
Si	5	0,23	**	15,88	***	0,47	ns	1,83	ns	0,12	ns
	10	0,26	***	14,36	***	0,48	ns	4,24	*	0,02	ns
	15	0,27	***	13,63	***	0,49	ns	4,92	*	0,02	ns
	30	0,28	***	12,46	***	0,49	ns	5,25	*	1,13	ns
Ti	5	0,48	***	29,93	***	1,27	ns	21,68	***	11,59	**
	10	0,41	***	30,83	***	1,11	ns	9,09	**	8,92	**
	15	0,36	***	28,36	***	1,02	ns	4,69	*	5,86	*
	30	0,37	***	30,99	***	1,05	ns	2,60	ns	7,73	**
Fe	5	0,20	**	4,16	*	1,87	ns	7,19	**	4,51	*
	10	0,15	*	4,93	*	1,76	ns	2,52	ns	3,31	ns
	15	0,13	ns	4,91	*	1,72	ns	1,51	ns	2,51	ns
	30	0,16	*	6,24	*	1,78	ns	1,70	ns	3,43	ns
Na	5	0,90	***	517,38	***	0,10	ns	0,02	ns	0,05	ns
	10	0,89	***	506,28	***	0,10	ns	0,01	ns	0,00	ns
	15	0,89	***	496,52	***	0,10	ns	0,02	ns	0,00	ns
	30	0,90	***	468,75	***	0,10	ns	0,12	ns	0,00	ns
Cl	5	0,88	***	450,93	***	0,02	ns	0,00	ns	0,26	ns
	10	0,88	***	439,60	***	0,02	ns	0,01	ns	0,06	ns
	15	0,88	***	431,49	***	0,02	ns	0,13	ns	0,06	ns
	30	0,88	***	407,66	***	0,02	ns	0,45	ns	0,11	ns

Annexe 2.42 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Moyenne)

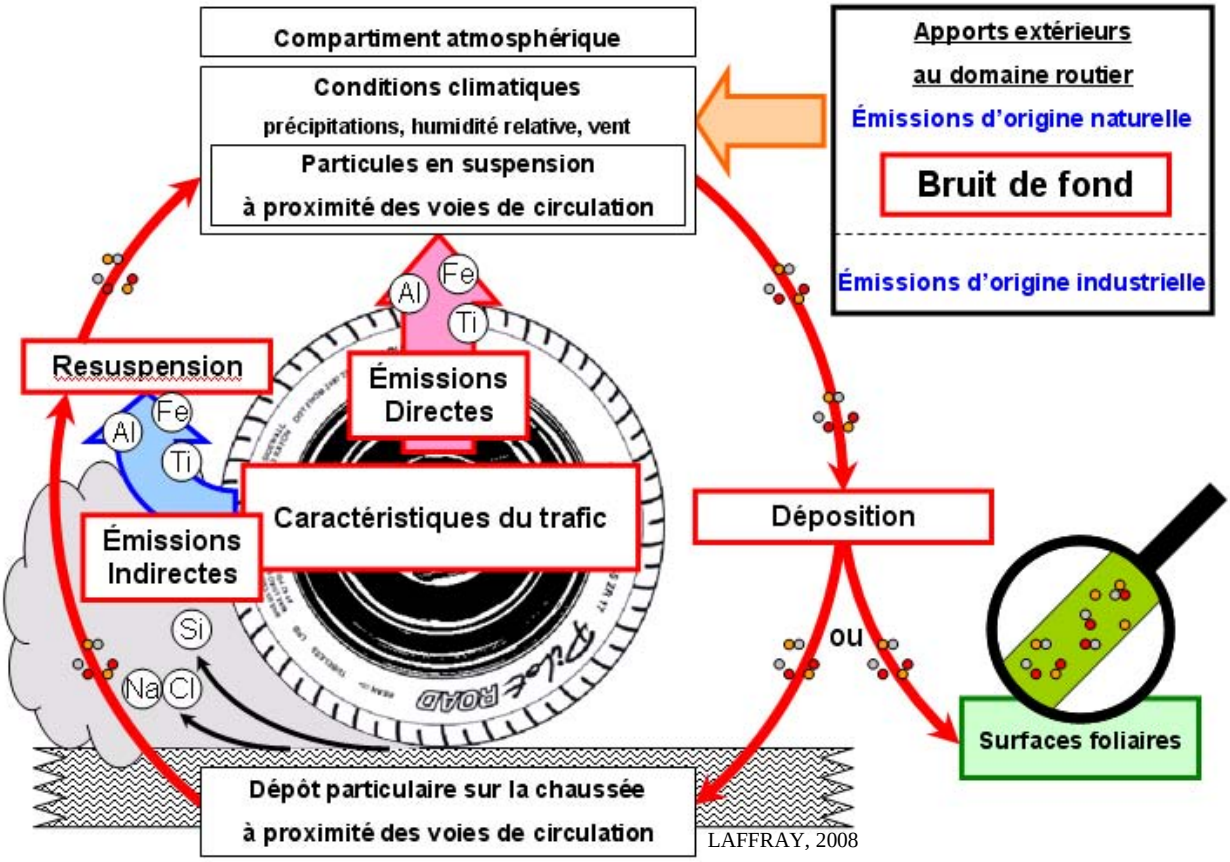
Saint-Julien-Montdenis : Partie Haute

Elet	Traitement	Modèle		Log. Distance		P_SMM		H_SMM		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,49	***	10,66	**	0,49	ns	0,02	ns	5,74	*	2,44	ns
	10	0,49	***	10,69	**	2,10	ns	3,54	ns	21,90	***	8,04	**
	15	0,52	***	11,24	**	0,43	ns	5,94	*	16,77	***	19,72	***
	30	0,49	***	10,54	**	6,20	*	0,35	ns	20,59	***	12,23	**
Si	5	0,41	***	8,04	**	2,19	ns	0,02	ns	0,06	ns	1,36	ns
	10	0,39	***	7,77	**	1,69	ns	0,02	ns	3,56	ns	1,15	ns
	15	0,36	**	7,44	**	1,19	ns	1,21	ns	2,57	ns	6,71	*
	30	0,46	***	8,80	**	8,05	**	0,19	ns	7,51	**	18,02	***
Ti	5	0,48	***	10,99	**	0,26	ns	0,06	ns	6,03	*	1,19	ns
	10	0,47	***	10,75	**	0,88	ns	0,50	ns	15,60	***	2,66	ns
	15	0,39	***	9,46	**	0,18	ns	1,27	ns	9,21	**	7,71	**
	30	0,43	***	10,09	**	4,54	*	0,15	ns	14,41	***	10,39	**
Fe	5	0,54	***	17,12	***	4,37	*	0,04	ns	0,00	ns	3,48	ns
	10	0,49	***	15,42	***	2,68	ns	0,49	ns	5,65	*	3,45	ns
	15	0,51	***	16,08	***	1,75	ns	3,15	ns	4,75	*	13,57	***
	30	0,60	***	19,87	***	13,24	***	0,11	ns	14,13	***	28,07	***

Annexe 2.43 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Haute) : effet RN6

Elément	Traitement	Modèle		Saison		Log. Distance		Trafic PL Cumulé		Trafic VL Cumulé	
		R^2	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**	**F**	**Pr > F**
Al	5	0,46	***	7,07	*	11,48	**	15,99	***	13,59	***
	10	0,43	***	7,51	**	10,87	**	20,66	***	11,61	**
	15	0,43	***	14,12	***	10,86	**	19,13	***	23,75	***
	30	0,28	**	4,14	*	8,60	**	8,75	**	9,07	**
Si	5	0,28	**	13,11	***	5,38	*	2,14	ns	9,09	**
	10	0,29	**	14,68	***	5,47	*	5,14	*	10,05	**
	15	0,28	**	13,84	***	5,38	*	3,58	ns	12,07	***
	30	0,26	**	11,19	**	5,22	*	2,20	ns	9,86	**
Ti	5	0,47	***	3,09	ns	12,54	***	15,77	***	11,79	**
	10	0,46	***	4,29	*	12,33	***	21,74	***	11,49	**
	15	0,39	***	6,25	*	10,83	**	12,53	***	16,49	***
	30	0,31	***	2,03	ns	9,53	**	7,33	**	9,08	**
Fe	5	0,40	***	12,16	***	13,93	***	2,99	ns	16,43	***
	10	0,40	***	13,60	***	13,97	***	7,09	*	16,97	***
	15	0,41	***	15,89	***	14,21	***	6,74	*	22,18	***
	30	0,35	***	9,84	**	12,91	***	3,77	(*)	15,12	***
Na	5	0,66	***	53,53	***	1,36	ns	0,02	ns	0,09	ns
	10	0,66	***	48	***	1,36	ns	0,05	ns	0,08	ns
	15	0,66	***	34,68	***	1,36	ns	0,04	ns	0,11	ns
	30	0,66	***	38,96	***	1,36	ns	0,00	ns	0,02	ns
Cl	5	0,62	***	42,52	***	0,77	ns	0,00	ns	0,00	ns
	10	0,62	***	37,99	***	0,77	ns	0,00	ns	0,00	ns
	15	0,62	***	26,76	***	0,77	ns	0,00	ns	0,00	ns
	30	0,62	***	31,82	***	0,77	ns	0,00	ns	0,00	ns

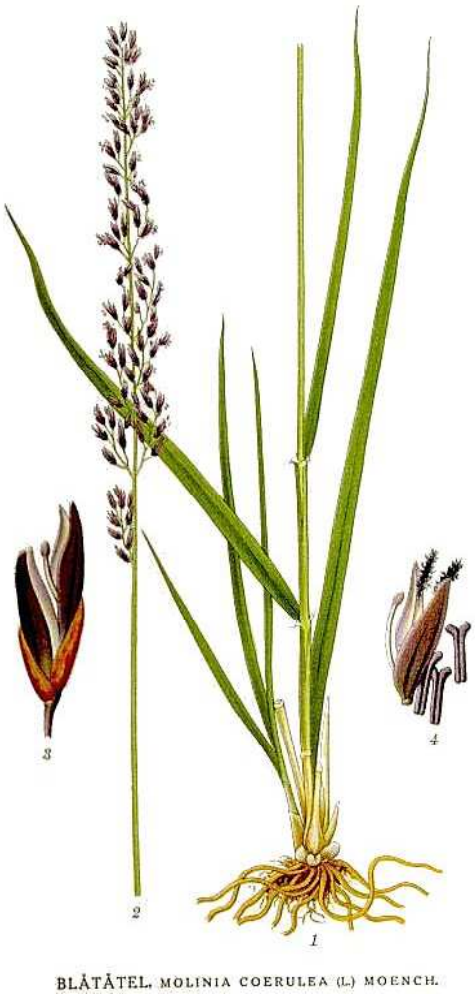
Annexe 2.44 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Haute) : effet RN6



Annexe 2.45 : Processus de formation des dépôts particulaires foliaires

Annexes Chapitre 3

Annexe 3.1 : *Molinia caerulea* L.



BLÅTÅTEL. MOLINIA COERULEA (L.) MOENCH.

***Molinia caerulea* L. (**Moench)

Molinia caerulea (L.) Moench ou Molinie bleue
D'après C.A.M. Lindman's Flora (Sweden).

Annexe 3.2 : Types de Véhicules en circulation

[1] *Type de véhicule :*
Par simplification, nous ne distinguerons que 2 grandes catégories :

- les véhicules légers (VL) : véhicules particuliers (VP), et véhicules utilitaires légers (VUL) (avec 3 catégories : <2,5 t / 2,5 à 3,5 t / 3,6 à 5 t),
- les poids lourds (PL) : véhicules industriels de plus de 5 t ; Cette catégorie rassemble les porteurs (5 t à moins de 12 t / 12 t à moins de 16 t / 16 t à moins de 20 t / 20 t et plus), les tracteurs routiers conçu pour le remorquage de semi-remorques. Les autocars et les autobus sont également inclus dans cette catégorie.

NB : ne sont pas pris en compte les véhicules de type deux roues.

En effet, afin de distinguer les différentes catégories en circulation, une classification très détaillées des divers véhicules est en vigueur en rapport au nombre d'essieux, au tonnage, etc… notamment pour la catégorie que nous avons dénommé Poids Lourds).

[2] Motorisations et carburants :

Aujourd'hui, les carburants correspondant aux deux technologies les plus courantes, sont :

- l'essence sans plomb (95/98), le carburant super plombé ayant été retiré du marché en France depuis le 1er janvier 2000
- le gazole dont la teneur résiduelle en soufre a progressivement été réduite depuis 1993 (0,05 % en 1997 ; 0,035 % en 2000 ; 0,005 % en 2005).

Les véhicules à moteur diesel représentent en 2006 51,6% du parc total en circulation en France, contre 38,1 en 2000 en raison d'une consommation plus faible et d'une fiscalité plus avantageuse.

Cependant, d'importantes variations existent entre les carburants et les diverses technologies mises en œuvre et nous n'aborderons pas ce sujet au cours de ce travail. Notons cependant que, aujourd'hui, des carburants de substitution ou carburants alternatifs commencent à pénétrer le parc automobile mais demeurent très marginaux : GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié), GNV (Gaz Naturels pour Véhicules), biocarburants (de type Diester), véhicules électriques, véhicules hybrides, etc…

Si les véhicules à essence (avec catalyseur) et les véhicules diesel rejettent à peu près les mêmes polluants, les proportions des constituants diffèrent de manière significative.

Les motorisations de type diesel fonctionnent sur un cycle de combustion à 4 temps dont l'allumage s'effectue dès lors qu'une température suffisante à l'auto-inflammation du mélange est atteinte. Ainsi, le carburant diesel nécessite une température d'inflammation plus basse que l'essence (450°C contre plus de 900°C) induisant des variations de concentration d'espèces chimiques et de température dans la chambre de combustion. En raison de l'hétérogénéité du mélange air/combustible, la combustion incomplète expliquent la formation de NO_x dans les zones à haute température et de composés imbrûlés dans les zones localement trop riches en carburant et déficitaire en oxygène dans la chambre de combustion (Haupais, 1992).

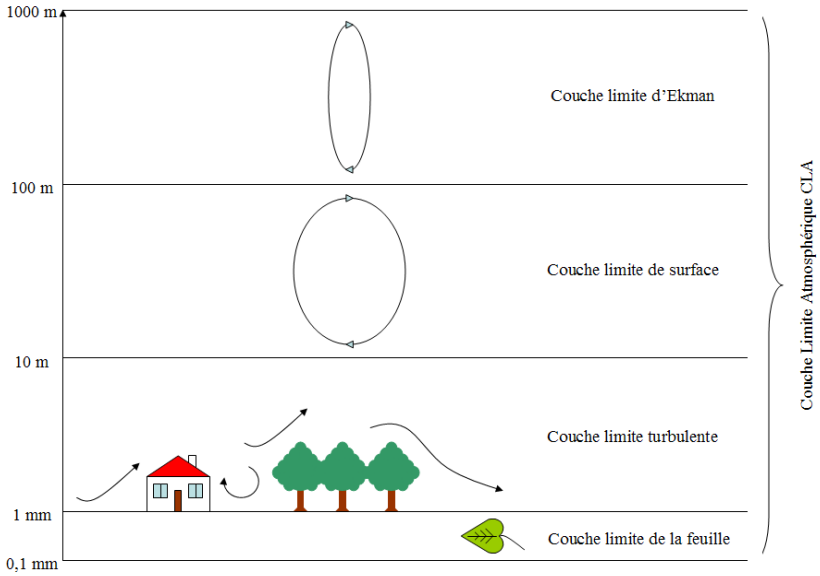
Le fonctionnant en excès d'oxygène interdit le traitement par catalyse des NO_x produits.

Concernant les véhicules à essence, le pot catalytique permet de réduire les émissions de polluants, notamment avec le pot à 3 voies installé sur tous les véhicules essence depuis 1993. Son utilisation entraîne une surconsommation pouvant atteindre les 5% (SFSP, 1996), mais elle est largement compensée par l'injection électronique qui permet d'abaisser significativement la consommation en carburant.

[3] Niveau de chargement et aérodynamisme :

Un accroissement de la charge transportée par le véhicule nécessite des besoins énergétiques plus important donc une consommation de carburant accrue (donc plus d'émissions). De même, la réduction de l'aérodynamique d'un véhicule chargé (ex : galerie sur le toit) nécessite une puissance accrue une même vitesse de roulement (aux conditions de véhicules non chargé) et donc une plus grande consommation de carburant.

Annexe 3.3 : Structure des couches limites atmosphériques intervenant sur la diffusion des gaz et des particules (Deletraz, 2002)



Annexe 3.4 : Principe de fonctionnement des tubes Gradko

Tubes à diffusion passive pour le NO_2

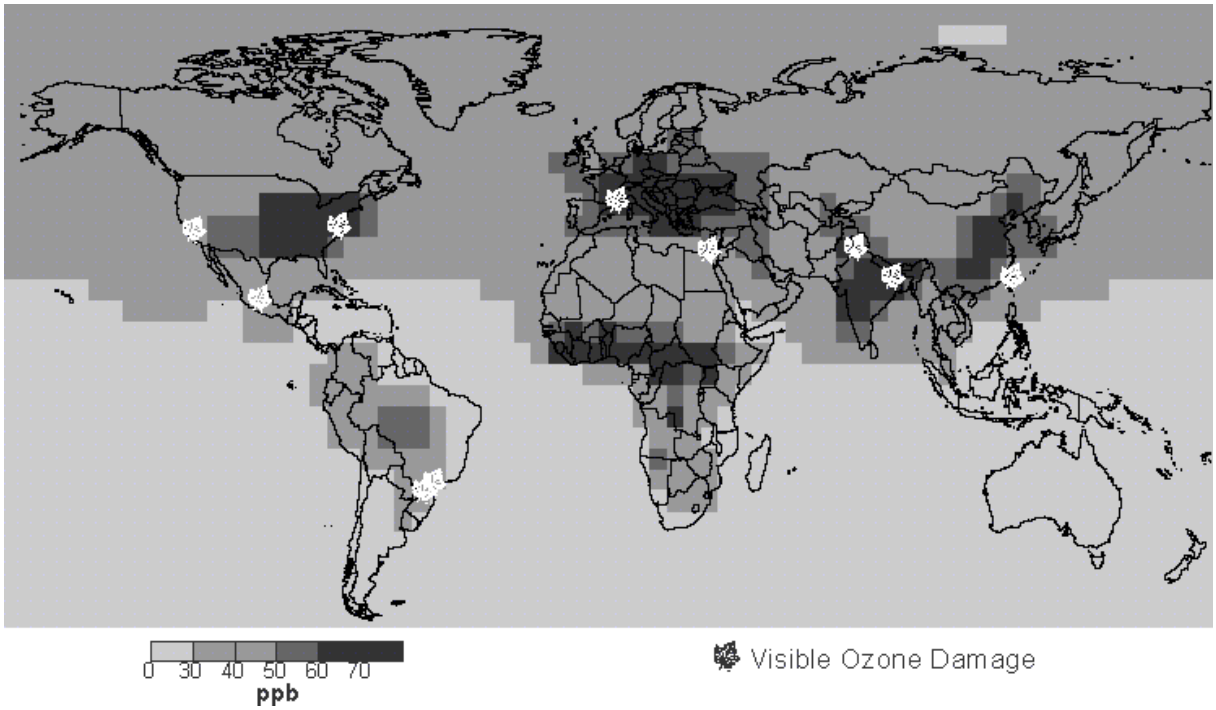
Chaque tube à diffusion passive permettant de mesurer les concentrations atmosphériques en NO_2 est livré calibré par Gradko International Ltd. Il est constitué d'un tube transparent en acrylique, fermé dans la partie haute par un capuchon de couleur rouge contenant deux grilles circulaires en acier inoxydable sur lesquelles est adsorbé le réactif, une solution de Triéthanolamine (TEA) (à 50% dans de l'eau désionisée). Une fois le capuchon blanc obturant la partie inférieure du tube retirée, le TEA réagit en fixant le NO_2 atmosphérique sous forme de nitrite (NO_2^-). Les NO_2 diffusent dans le tube avec un flux de 72 $cm^3.h^{-1}$, soit 1.7 $l.jour^{-1}$ (avec un coefficient de diffusion pour le NO_2 égal à 0.154 $cm^2.s^{-1}$, à une température de 21.1°C et à une pression de 1 atmosphère) (Palmes et al., 1976). En fin d'exposition, le capuchon blanc est remis en place, stoppant ainsi toute réaction avec le TEA. Les tubes ont été ensuite renvoyés à Gradko International Ltd et la quantité totale de NO_2 ayant réagit avec le TEA a été déterminée par spectrométrie UV en utilisant la méthode de Griess-Saltzman (Atkins et al., 1986). Les résultats sont exprimés en $\mu g.m^{-3}$ en se basant sur la quantité de polluant ayant réagit avec le TEA, la durée d'exposition du tube et le flux moyen de NO_2 dans le tube.

Tubes à diffusion passive pour les NO

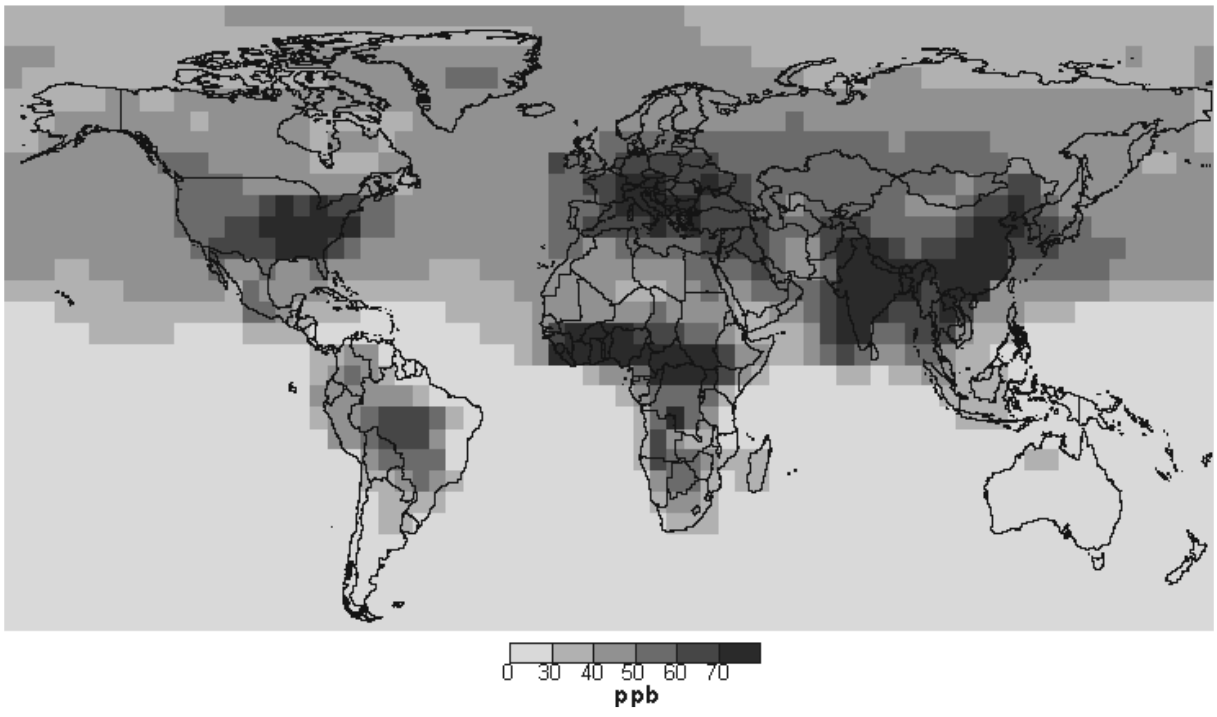
Le tube à diffusion passive Gradko destinés à mesurer les NO sont constitués comme les précédents d'un tube acrylique comportant dans la partie haute un capuchon de couleur rouge contenant deux grilles circulaires en acier inoxydable sur lesquels est adsorbé le même réactif que celui utilisé précédemment pour les tubes passifs à NO_2, une solution de Triéthanolamine (TEA) (à 50% dans de l'eau désionisée). Ce dispositif est surmonté d'un capuchon de plastique noir contenant des granules d'oxydants ('oxidising granules'). Une fois que le capuchon blanc obturant la partie inférieure du tube est retirée, les oxydes d'azote (NO /NO_2) pénètrent dans le tube par diffusion moléculaire et le dioxide d'azote est absorbé par la solution de TEA/eau désionisée alors que les oxydes d'azote passent à travers les grilles sans réagir avec le réactif TEA vers les granules oxydantes. Après réaction, et rétro diffusion les NO_2 sont fixés sur la solution de TEA adsorbée sur les grilles en acier inoxydable.

Annexes Chapitre 4

Annexe 4.1 : Modèle STOCHEM (Collins et al. 2000)



Concentrations d'O_3 maximales moyennes mesurées au cours de la période de végétation en 1990 et localisation des zones de biosurveillance où ont été observées des atteintes à la végétation, visibles et spécifiques de l'ozone. Cartographie mondiale produite à partir du modèle STOCHEM (Collins et al. 2000).



Prévisions des concentrations d'O_3 maximales moyennes au cours de la période de végétation de 2030. Cartographie mondiale produite à partir du modèle STOCHEM (Collins et al. 2000).

Annexe 4.2 : Cycle de l'ozone

<u>En atmosphère non polluée</u>

Cycle simplifié de l'ozone au sein de la troposphère en atmosphère non polluée

Dissociation photochimique du NO2		**Constante de formation**
$NO_2 + h\nu$ (λ<410 nm) ---------- $O^\bullet + NO$ (1)	(1)	0.4 min^{-1}
Génération et dissociation de l'ozone (cf conditions non polluées)		
$O^\bullet$ + air (O_2) ---------- O_3	(2)	1.32 10^{-5} $ppm^{-2}.min^{-1}$
O_3 + hν ---------- $O^\bullet + O_2$	(5)	
$O^\bullet$ + H2O ---------- 2 $OH^\bullet$		
$OH^\bullet$ + O3 ⟶ $HO_2^\bullet$ + O2		
$HO_2^\bullet$ + O3 ⟶ $HO^\bullet$ + O2		
$HO^\bullet$ + CO ⟶ $HO_2^\bullet$ + CO2		
$HO2^\bullet$ + NO ⟶ $HO^\bullet$ + NO2		
NO2+ hν ⟶ $O^\bullet$ + NO **retour à (1)**		
Réactions radicalaires avec les COV		
$O^\bullet$ + H_2O ⟶ 2$OH^\bullet$ **en compétition avec (2)**	(6)	
$OH^\bullet$+ CO+O_2 ⟶ CO_2 + $HO_2^\bullet$ (radical hydropéroxyle)	(6)	6100 $ppm^{-1}.min^{-1}$
$OH^\bullet$+ CH_4 +O_2 ⟶ $CH_3O_2^\bullet$ + H_2O	(6)	
$OH^\bullet$+ RH +O_2 ⟶ $RO_2^\bullet$ + H_2O (radical alkylpéroxyle)	(6)	
Réactions radicalaires avec NO		
NO + $HO_2^\bullet$ ⟶ NO_2 +$OH^\bullet$	(7)	
NO+ $CH_3O_2^\bullet$ ⟶ NO_2 + C $H_3O^\bullet$	(7)	
NO + $RO_2^\bullet$ ⟶ NO_2 + $RO^\bullet$	(7)	
Resynthèse de l'ozone		
NO_2 + hν (λ>400 nm) ⟶ $O^\bullet$ + NO	(1)	
$O^\bullet$ + O_2 ⟶ O_3	(2)	

D'après (Kanoun et al., 2001; Kanoun, 2003)

D'après Eschenroeder et Martinez (1972) dans Guderian « Air pollution by photochemical oxidants », Formation, transport, control and effects on plants, Springer verlag, 1985.

Fitted Rate constant		
Dissociation photochimique du NO2		
1 hν + NO2→NO + $O^{\bullet}$	photolyse NO2	0.4 min^{-1}
Génération (ou dissociation de l'ozone)		
2 $O^{\bullet}$+O2+M→ O3+M (azote; oxygène de l'air)		1.32 10^{-5} $ppm^{-2}.min^{-1}$
Réactions radicalaires avec les COV		
3 $O^{\bullet}$ + HC→ $2RO2^{\bullet}$		6100 $ppm^{-1}.min^{-1}$
4 $OH^{\bullet}$ + HC → $2RO2^{\bullet}$	= peroxyradicals	80 $ppm^{-1}.min^{-1}$
5 $RO2^{\bullet}$+ NO→NO2 + 0.5 $OH^{\bullet}$		1500 $ppm^{-1}.min^{-1}$
6 $RO2^{\bullet}$+ NO2→PAN		6 $ppm^{-1}.min^{-1}$
Réactions radicalaires avec NO et NO2		
7 $OH^{\bullet}$+NO→HONO		10 $ppm^{-1}.min^{-1}$
8 $OH^{\bullet}$ + NO2→HNO3		30 $ppm^{-1}.min^{-1}$
9 (H2O+) NO + NO2 →2HONO		0.01$ppm^{-1}.min^{-1}$
10 hν +HONO→$OH^{\bullet}$ +NO		0.001 40 min^{-1}
Dissociation de l'ozone		
11 O3+ HC→ $RO2^{\bullet}$		0.0125 $ppm^{-1}.min^{-1}$
12 O3+ NO → NO2 + O2	ozone destruction	40 $ppm^{-1}.min^{-1}$

Légende : HC hydrocarbures, COV ; $HO^{\bullet}$, $RO2^{\bullet}$, espèces radicalaires.

Ces constantes de formations montrent que les réactions radicalaires sont privilégiées par rapport à la formation et la destruction de l'ozone : NO réagit de manière privilégiée avec les espèces radicalaires. Ceci est à mettre en relation avec les accumulations d'ozone en milieu et fin de journée L'échelle de temps de la formation des oxydants et leur résidence dans lamasse d'air peut atteindre plusieurs jours durant lesquels les précurseurs et les oxydants sont transportés sur des centaines de km

Table des Figures

Chapitre I

Figure 1.1 : Localisation géographique de la zone d'étude : La Maurienne ; a , – France ; b, – Région Rhône-Alpes ; c, – vallée de l'Arc – La Maurienne
Figure 1.2 : Evolution des emprises industrielles en vallée de Maurienne
Figure 1.3 : Carte de la pollution fluorée de la végétation (en 1977) établie en 1977 à partir de concentrations en ions fluor dans les aiguilles d'épicéa (Picea excelsa Lk.). Doc. JP Garrec
Figure 1.4 : Evolution du tonnage par kilomètre transporté (1980 / 1998) selon les modes de transports (EEA, 2001, 2001a). (GDP : Gross Domestic Product = Produit intérieur brut)
Figure 1.5 : Passages transalpins routiers et ferroviaires (en 2005)
Figure 1.6 : Origines/destinations des Poids Lourds aux différents points de passages alpins français en 1999 (EEA, 2001a)
Figure 1.7 : Répartition des stations météorologiques et roses des vents en vallée de Maurienne
Figure 1.8 : Carte des vents de la Maurienne : Les vents en Maurienne : Le Foëhn
Figure 1.9 : Brises de versant : brise diurne montante et brise nocturne descendante
Figure 1.10 : Carte des hauteurs de précipitations moyennes annuelles en Savoie (1971-2000)
Figure 1.11 : Distribution des principaux groupements forestiers, en Maurienne en fonction de l'altitude (Fournier and Peltier, 1987)

Chapitre II

Figure 2.1 : Mécanisme de formation des particules diesels (Van Setten et al, 2001).
Figure 2.2 : Carte de répartition des points de prélèvements situés à proximité du site industriel de l'usine Thermphos d'Epierre (Copyright IGN – Projection Lambert II étendu / NTF)
Figure 2.3 : Protocole d'analyse des dépôts particulaires foliaires
Figure 2.4 : Surfaces d'aiguilles de *Pinus sylvestris* L. avant (**a**) et après (**b**) extraction des dépôts particulaires foliaires au solvant toluène / tétrahydrofurane
Figure 2.5 : Surface d'aiguille de *Picea abies* (L.). **A :** G x 3670. A gauche, formations de cires recouvrant l'ostiole des stomates ; à droite, dépôts d'éléments d'origine biologique (pollen et spores). **B :** G x 2850. Structures biologiques retenues sur les cires ; en haut à droite, formations de cires recouvrant l'ostiole des stomates
Figure 2.6 : Variation du trafic routier sur la Route Nationale 6 pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005). Station d'Argentine. a) Nombre de Poids Lourds (Véhicules X 100) ; b) Nombre de Véhicules Légers (Véhicules X 1000)
Figure 2.7 : Variation du trafic autoroutier sur l'Autoroute A43 (en milliers de Véhicules) pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005). Péage de Saint-Michel-de-Maurienne. a) Nombre de Poids Lourds ; b) Nombre de Véhicules Légers
Figure 2.8 : Production de P_2O_5 Thermphos Epierre (en milliers de Tonnes) pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005)
Figure 2.9 : Variations de la Pluviométrie totale (mm) pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005). a) Sainte-Marie-de-Cuines ; b) Saint-Michel-de-Maurienne
Figure 2.10 : Variations de l'Humidité Relative moyenne (%) pour les pas de temps de 5, 10, 15 et 30 jours (campagnes 2004 et 2005). a) Sainte-Marie-de-Cuines ; b) Saint-Michel-de-Maurienne

Protocole

Figure 2.11 : Relation entre les mesures des particules en suspension dans la solution d'extraction NTM (NTU) et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres WP (mg)

Figure 2.12 : Relation entre la masse de particules extraites et déposées sur les filtres WP (mg) et la masse d'aiguilles sèches échantillonnées Mt0 (g)
Figure 2.13 : Relation entre les mesures des particules en suspension dans la solution d'extraction NTM (NTU) et la masse d'aiguilles sèches échantillonnées Mt0 (g)
Figure 2.14 : Relation entre la masse de particules déposées sur les filtres WP (mg) et la surface foliaire développée des aiguilles échantillonnées FS (mm^2)
Figure 2.15 : Relation entre les mesures des particules en suspension dans la solution d'extraction NTM (NTU) et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres WP (mg) pour les 3 espèces étudiées
Figure 2.16 : Relation entre les Surfaces Foliaires **FS** corrigées des lots d'aiguilles sèches et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres **WP** avant (**a**) et après correction (**b**)
Figure 2.17 : Site 1. Comparaison des concentrations des éléments constitutifs du dépôt selon l'espèce prélevée (*Picea abies* L. et *Pinus sylvestris* L .) (ns : non significatif)
Figure 2.18 : Site 1. Coefficient de variation entre mesures en fonction de la concentration moyenne mesurée pour chaque élément. **a)** *Picea abies* L.; **b)** *Pinus sylvestris* L.
Figure 2.19 Site 2. Comparaison des concentrations des éléments constitutifs du dépôt selon l'espèce prélevée (*Picea abies* L. ; *Pinus sylvestris* L .). (* : <0.05 ; ns : non significatif)
Figure 2.20 : Site 2. Coefficient de variation entre mesures en fonction de la concentration moyenne mesurée pour chaque élément. **a)** *Picea abies* L.; **b)** *Pinus sylvestris* L.
Figure 2.21 : Site 3. Comparaison des concentrations des éléments constitutifs du dépôt selon l'espèce prélevée (*Picea abies* L. et *Pinus nigra*) (* : <0.05 ; ns : non significatif)
Figure 2.22 : Site 3. Coefficient de variation entre mesures en fonction de la concentration moyenne mesurée pour chaque élément. **a)** *Picea abies* L. ; **b)** *Pinus nigra*

Site de Référence

Figure 2.23 : Concentrations moyennes mensuelles des éléments Mg, Al, Si, K, Ti et Fe (ppm) au cours des campagnes 2004 et 2005
Figure 2.24 : Concentrations moyenne mensuelle (ppm) en Mg, Al, Si, K, Ti et Fe des dépôts particulaires foliaires du site de Référence (2004/2005)
Figure 2.25 : Valeur moyenne mensuelle des concentrations en Na/Cl (gauche) et P (droite) et écart-type pour les campagnes 2004 et 2005 (ppm)

Site d'Epierre

Figure 2.26 : Relations entre les mesures des particules en suspension dans la solution d'extraction (en NTU) et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres (WP) (mg), pour **A**, *Picea abies*, **B**, *Pinus nigra*, **C**, *Pinus sylvestris*, **D**, toutes espèces confondues
Figure 2.27 : Orientation 1 ; Zone Sud-Est de l'usine Thermphos**. a)** 2004 ; **b)** 2005
Figure 2.28 : Orientation 1 ; Zone Nord-Ouest de l'usine Thermphos. **a**) 2004 ; **b**) 2005
Figure 2.29 : Cartographie des masses des dépôts particulaires foliaires sur la zone d'Epierre.
Figure 2.30 : Orientation 1 ; Zone Sud-Est de l'usine Thermphos ; Campagne 2004 et 2005
Figure 2.31 : Orientation 2 ; Zone Sud-Ouest de l'usine Thermphos ; Campagne 2004 et 2005
Figure 2.32 : Orientation 3 ; Zone Nord-Ouest de l'usine Thermphos ; Campagne 2004 et 2005
Figure 2.33 : Cartographie de la pollution phosphorée sur la zone d'Epierre

Type d'Infrastructure

Figure 2.34 : Masses moyennes des dépôts particulaires foliaires selon le site étudié. La significativité des différences entre types d'infrastructures est spécifié (seuil de significativité : ***, P<0,001 ; **, P<0,01 ; *, P<0,05 ; ns, non significatif). Le classement des types d'infrastructures est identifié par des lettres

Figure 2.35 : Concentrations moyennes en Silicium selon le site étudié. La significativité des différences entre types d'infrastructures est spécifié (seuil de significativité : ***, P<0,001 ; **, P<0.01 ; *, P<0,05 ; ns, non significatif). Le classement des types d'infrastructures est identifié par des lettres

Masse des dépôts sur l'ensemble des sites

Figure 2.36 : Relations entre les mesures des particules en suspension dans la solution d'extraction (en NTU) et la masse de particules extraites et déposées sur les filtres (WP) (en g) ; **A** Saint-Pierre-de-Belleville ; **B** Sainte-Marie-de-Cuisnes ; **C** Saint-Michel-de-Maurienne ; **D** Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse en **Rouge** ; Partie Moyenne en **Orange** ; Partie Haute en **Vert** ; régression linéaire de la courbe d'étalonnage de l'espèce *Pinus sylvestris* L. en **Noir**) ; **E** La_Chapelle ; **F** Les_Etalons

Saint-Pierre-de-Belleville

Figure 2.37 : Vue aérienne de l'Aire de Repos de Saint-Pierre-de-Belleville (de droite à gauche : Point 1 (54 m), 2 (58 m), 3 (112 m), 4 (137), 5 (184 m))

Figure 2.38 : Variations du Sodium dans les dépôts en fonction de la distance **(a)** et relation Sodium/Chlore **(b)**

Figure 2.39 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005) et Fe (e, 2004 ; f, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log (Distance))

Sainte-Marie-de-Cuines

Figure 2.40 : Vue aérienne de l'Aire de Repos de Sainte-Marie-de-Cuines (Point 1 (53 m), 2 (37 m), 3 (93 m), 4 (25 m), 5 (47 m))

Figure 2.41 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (mesure logarithmique) – Sainte-Marie-de-Cuines

Figure 2.42 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005), Ti (c, 2004 ; d, 2005) et Fe (e, 2004 ; f, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée de l'autoroute A43 (Log (Distance))

Lieu dit Les_Etalons

Figure 2.43 : Vue aérienne du transect Les Etalons

Figure 2.44 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts (ppm) en fonction de la distance à la chaussée (échelle1ogarithmique) en 2004

Figure 2.45 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005) et Fe (e, 2004 ; f, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log (Distance))

La_Chapelle

Figure 2.46 : Vue aérienne du transect de La Chapelle

Figure 2.47 : Variations (ppm) du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle 1ogarithmique) en 2004

Figure 2.48 : Variations mensuelles en 2004 des éléments (a) Al, (b) Si, Ti (c) et (d) Fe en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log (Distance))

Saint-Michel-de-Maurienne

Figure 2.49 : Vue aérienne de la Barrière de Péage de Saint-Michel-de-Maurienne (**Sens 1 :** point 1 (125 m), 2 (100 m), 3 (25 m), 4 (120 m), 5 (160 m) ; **Sens 2 :** point 6 (75 m), 7 (110 m), 8 (140 m), 9 (5 m))

Figure 2.50 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle 1ogarithmique)

Figure 2.51 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

Figure 2.52 : Variations mensuelles des éléments Ti (a, 2004 ; b, 2005) et Fe (c, 2004 ; d, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log (Distance))

Saint-Julien-Montdenis

Figure 2.53 : Vue aérienne de l'Aire de Repos et de Services de Saint-Julien-Montdenis
Figure 2.54 : Localisation des points de prélèvements sur l'Aire de Repos Saint-Julien-Montdenis

Saint-Julien-Montdenis – Partie Basse

Figure 2.55 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle 1ogarithmique)
Figure 2.56 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005), Ti (e, 2004 ; f, 2005) et Fe (g, 2004 ; h, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

Saint-Julien-Montdenis – Partie Moyenne

Figure 2.57 : Déposition des particules à la surface des aiguilles de *Pinus sylvestris* L.. (a) Aperçu des surfaces foliaires G X 1630 ; Impaction de particules (à dominante Silicium) au niveau de l'ostiole d'un stomate G X 7000
Figure 2.58 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle 1ogarithmique)
Figure 2.59 : Dépôt particulaire foliaire en période hivernale avec la présence de nombreux cristaux, cubiques ou en trémie (identifiés comme Na/Cl). **(a)** Particules impactées à la surface d'aiguilles ; **(b)** Particules extraites et collectées sur filtre 0,2µm
Figure 2.60 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005), Ti (e, 2004 ; f, 2005) et Fe (g, 2004 ; h, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

Saint-Julien-Montdenis – Partie Haute

Figure 2.61 : Variations du Sodium **(a)** et du Chlore **(b)** dans les dépôts en fonction de la distance à la chaussée (échelle 1ogarithmique) en 2004
Figure 2.62 : Variations mensuelles des éléments Al (a, 2004 ; b, 2005), Si (c, 2004 ; d, 2005), Ti (e, 2004 ; f, 2005) et Fe (g, 2004 ; h, 2005) en fonction de la Distance à l'axe de la chaussée (Log)

- **Relation au trafic**

- **Figure 2.63 :** Relation entre le trafic autoroutier (Trafic Véhicules Légers) et la concentration estimée au point 0 des éléments Al, Si, Ti et Fe (C_0) : Site de Saint-Pierre-de-Belleville
- **Figure 2.64 :** Relation entre le trafic autoroutier (Trafic Véhicules Légers) et la concentration estimée au point 0 des éléments Al, Si, Ti et Fe (C_0) : Site de Sainte-Marie-de-Cuines

Chapitre III

Figure 3.1 : Réduction des émissions avec la mise en place des normes Euro
Figure 3.2 : Signature isotopique ($\delta^{15}N$) des ions ammonium et nitrate adsorbés sur des particules atmosphériques collectées sur le toit du NCAR de Boulder, Colorado
Figure 3.3 : Principes généraux de stockage et d'élimination des oxydes d'azote
Figure 3.4 : voies métaboliques déterminant le delta ^{15}N
Figure 3.5 : Topographie des différents transects d'étude de la diffusion de la pollution azotée
Figure 3.6 : Dispositif expérimental pour l'exposition des plants de Molinie

NO_2/NO_x

Figure 3.7 : Relations entre les concentrations atmosphériques relatives $Crel^{(NO2\ ;\ NOx)}$ en fonction de la distance à la chaussée (m). Site de La_Chapelle (RN6) 2005

Figure 3.8 : Relations entre les concentrations $C_0^{(NO2\ ;\ NOx)}$ atmosphériques calculées à la distance x=0, et les données de comptage du trafic routier Tout type de Véhicules (TV)

$^{15}N/N$

Figure 3.9 : Relations entre les concentrations atmosphériques relatives $Crel^{(15N\ ;\ N)}$ en fonction de la distance à la chaussée (m). Site de La_Chapelle (RN6) 2004

Figure 3.10 : Relations entre les concentrations $C_0^{(15N\ ;\ N)}$ atmosphériques calculées à la distance x=0 m et les données de comptage du trafic routier Tout type de Véhicules (TV)

Figure 3.11 : Relation entre le trafic routier (tous véhicules confondus) et la concentration calculée au point 0

Figure 3.12 : Accroissement de la masse sèche des parties aériennes des plants de Molinie en fonction de la distance à l'axe des chaussées. Campagne 2004

Figure 3.13 : Accroissement de la masse sèche des parties aériennes des plants de Molinie en fonction de la distance à l'axe des chaussées. **a**, Campagne 2004 RN6 et A43 ; **b**, Campagne 2005 RN6 ; **c,** Autoroute A43

Figure 3.14 : Accroissement de la Masse Sèche de Molinie en fonction des concentrations atmosphériques de NO_2 (Mesure par Capteurs Passifs)

Chapitre IV

Figure 4.1 : Variations mensuelles de la pression partielle en ozone à 5 km et 20 km d'altitude au dessus de l'observatoire du Hohenpeissenberg (Allemagne).

Figure 4.2 : Cycle simplifié de l'ozone au sein de la troposphère en atmosphère non polluée

Figure 4.3 : Mécanismes simplifiés de production de l'ozone

Figure 4.4 : Evolution des niveaux de NOx et de O_3

Figure 4.5 : Effets de l'ozone dans la feuille. D'après Furher and Brooker, 2003.

Figure 4.6 : Facteurs limitants du rendement en agriculture et effets de l'ozone. D'après Furher, 2003

Figure 4.7 : Niveaux d'ozone cumulés et accumulation dans les plantes. D'après Grunhage and Jäger, 2003.

Figure 4.8: Carte de la vallée de la Maurienne et des sites de bio-surveillance mis en place au cours des saisons estivales 2004 et 2005.

Figure 4.9 : Variations saisonnières de l'ozone (analyseurs automatique UV d'Ozone versus Tubes à Diffusion Passive) sur les sites de référence au cours de l'été 2005. SAH =Saint-Alban-des-Hurtières – Les Champs ; SJM=Saint-Jean-de-Maurienne ; SMM=Saint-Michel-de-Maurienne – La Buffaz.

Figure 4.10 a, b : Evolution des concentrations horaires d'ozone enregistrées à Saint-Jean-de-Maurienne (SJM) et AOT40 cumulé calculé pendant les heures présentant des radiations globales > 50 $W.m^{-2}$ en 2004 (3a) et 2005 (3b).

Figure 4.11 a, b, c : Variations des niveaux d'ozone au cours des 3 périodes d'exposition de deux semaines de 2004, en fonction du numéro du site ; 4a=Période 1, 4b=Période 2, 4c=Période 3. L'accroissement en altitude des sites est indiqué par une ligne continue.

Figure 4.12 a, b, c, d : Variations des niveaux d'ozone au cours des 4 périodes d'exposition de deux semaines de 2005, en fonction du numéro du site ; 5a=Période 1, 5b=Période 2,

5c=Période 3, 5d=Période 4. L’accroissement en altitude des sites est indiqué par une ligne continue.

Table des Tableaux

Chapitre I

Tableau 1.1 : Trafic autoroutier entre la France et l'Italie : tunnels alpins (Nombre moyen de véhicules par jour)

Tableau 1.2 : Répartition altitudinale des moyennes mensuelles des **températures minimales** dans la vallée de la Maurienne et sur la station de Chambéry-Voglans, dans les Préalpes (Météo France, données 2001)

Tableau 1.3 : Répartition altitudinale des moyennes mensuelles des **températures maximales** dans la vallée de la Maurienne et sur la station de Chambéry-Voglans, dans les Préalpes (Météo France, données 2001)

Chapitre II

Tableau 2.1 : Sites et lieux d'implantation des bio-stations

Tableau 2.2 : Récapitulatif des traitements statistiques appliqués aux données

Protocole

Tableau 2.3 : Relations **Mesure Néphélométrique de la Turbidité (NTM) / Masse de Particules déposées sur le filtre (WP)** établies pour les espèces étudiées

Tableau 2.4 : Relation **Masse sèche avant extraction (Mt0) / Turbidité (NTM)** établie pour les espèces étudiées dans la gamme 0 à 1 g et au-delà de 1g (0.75 g pour l'épicéa)

Tableau 2.5 : Relation **Masse sèche avant extraction (Mt0) / Masse de particules extraites (WP)** établie pour les espèces étudiées

Tableau 2.6 : Relations **Surface des organes foliaires (FS) / Masse de particules extraites (WP),** établies pour les espèces étudiées

Tableau 2.7 : Site 1. Eléments (ppm) dans le dépôt et coefficient de variation entre les mesures répétées en EDS pour les espèces **a)** *Picea abies* L. ; **b)** *Pinus sylvestris* L .

Tableau 2.8 : Site 2. Eléments (ppm) dans le dépôt et coefficient de variation entre les mesures répétées en EDS pour les espèces **a)** *Picea abies* L. ; **b)** *Pinus sylvestris* L.

Tableau 2.9 : Site 3. Eléments (ppm) dans le dépôt et coefficient de variation entre les mesures répétées en EDS pour les espèces **a)** *Picea abies* L. ; **b)** *Pinus nigra*

Site de Référence

Tableau 2.10 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence : Effet Mois

Tableau 2.11 : Modèle 1b d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence : Effet Trafic

Tableau 2.12 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence : Effet Saison

Tableau 2.13 : Modèle 1e d'explication des variations saisonnières de masse des dépôts particulaires foliaires du site de Référence : Effet Trafic/Saison

Tableau 2.14 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Référence

Tableau 2.15 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Référence (Eté : Juillet à Octobre) (ns, non significatif ; * $p<0,05$; ** $p<0,01$; *** $p<0,001$)

Tableau 2.16 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Référence : Effet Mois

Tableau 2.17 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale et hivernale dans les dépôts particulaires du site de Référence

Tableau 2.18 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des

éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Référence
Tableau 2.19 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Référence (Eté/Hiver) (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)
Tableau 2.20 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Référence : Effet Saison

Site d'Epierre

Tableau 2.21 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires du site d'Epierre : Effet Mois
Tableau 2.22 : Modèles 2aS d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires du site d'Epierre : Effet Orientation
Tableau 2.23 : Modèle 2b d'explication des variations estivales du Phosphore dans le dépôt particulaire foliaire d'Epierre – ORI 1
Tableau 2.24 : Modèle 2b d'explication des variations estivales du Phosphore dans le dépôt particulaire foliaire d'Epierre – ORI 2
Tableau 2.25 : Modèle 2b d'explication des variations estivales du Phosphore dans le dépôt particulaire foliaire d'Epierre – ORI 3

Type d'Infrastructure

Tableau 2.26 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires des sites de Basse et Moyenne Maurienne
Tableau 2.27 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de masse des dépôts particulaires foliaires des sites de Basse et Moyenne Maurienne

Saint-Pierre-de-Belleville

Tableau 2.28 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Pierre-de-Belleville
Tableau 2.29 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Pierre-de-Belleville
Tableau 2.30 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Saint-Pierre-de-Belleville (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)
Tableau 2.31 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Pierre-de-Belleville
Tableau 2.32 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Pierre-de-Belleville

Sainte-Marie-de-Cuines

Tableau 2.33 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines
Tableau 2.34 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines
Tableau 2.35 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Sainte-Marie-de-Cuines (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)
Tableau 2.36 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines
Tableau 2.37 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Sainte-Marie-de-Cuines

Lieu dit Les_Etalons

Tableau 2.38 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale et hivernale dans les dépôts particulaires du site Lieu dit Les_Etalons
Tableau 2.39 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site Lieu dit Les_Etalons (ns,

non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

La_Chapelle

Tableau 2.40 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale et hivernale dans les dépôts particulaires du site de La_Chapelle
Tableau 2.41 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de La_Chapelle (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)

Saint-Michel-de-Maurienne

Tableau 2.42 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Michel-de-Maurienne
Tableau 2.43 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Michel-de-Maurienne
Tableau 2.44 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Saint-Michel-de-Maurienne (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)
Tableau 2.45 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Michel-de-Maurienne
Tableau 2.46 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Michel-de-Maurienne

Saint-Julien-Montdenis – Partie Basse

Tableau 2.47 : Distance (échelle logarithmique) des points de prélèvements à l'axe de la chaussée de l'Autoroute A43
Tableau 2.48 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse
Tableau 2.49 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse
Tableau 2.50 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)
Tableau 2.51 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse
Tableau 2.52 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Basse

Saint-Julien-Montdenis – Partie Moyenne

Tableau 2.53 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne
Tableau 2.54 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne
Tableau 2.55 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)
Tableau 2.56 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne
Tableau 2.57 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Moyenne

Saint-Julien-Montdenis – Partie Haute

Tableau 2.58 : Concentrations moyennes des éléments (ppm) mesurées en saison estivale dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute
Tableau 2.59 : Modèle 1a d'explication des variations estivales de la composition chimique

élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute
Tableau 2.60 : Tableau de corrélation de Pearson entre éléments ; Site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute (ns, non significatif ; * p<0,05 ; ** p<0,01 ; *** p<0,001)
Tableau 2.61 : Comparaison des concentrations moyennes (ppm) estivales et hivernales des éléments présents dans les dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute
Tableau 2.62 : Modèle 1d d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires du site de Saint-Julien-Montdenis, Partie Haute

Distance d'impact

Tableau 2.63 : Distance évaluée du bruit de fond par rapport aux voies de circulation : Site de Saint-Pierre-de-Belleville
Tableau 2.64 : Distance évaluée du bruit de fond par rapport aux voies de circulation : Site de Sainte-Marie-de-Cuines
Tableau 2.66 : Distance évaluée du bruit de fond par rapport aux voies de circulation : Site de La_Chapelle
Tableau 2.65 : Détermination de la distance évaluée du bruit de fond par rapport aux voies de circulation : Site Lieu dit Les_Etalons

Chapitre III

Tableau 3.1 : Principaux polluants émis par les transports et incidence sur la pollution atmosphérique globale
Tableau 3.2 : Concentrations et compositions isotopiques en azote de particules prélevées dans l'atmosphère de Paris
Tableau 3.3 : Variations périodiques du trafic routier/autoroutier et des paramètres climatiques déterminés pour les 4 sites d'exposition

NO_2/NO_x

Tableau 3.4: Détermination du bruit de fond Cb^{NO2} / Cb^{NOx} des sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons
Tableau 3.5 : Détermination des valeurs d'émission $C0^{NO2}$ / $C0^{NOx}$ des sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons
Tableau 3.6 : Equations des droites de régressions déterminées selon Pleijel et al. (2004) pour les sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons

$^{15}N/N$

Tableau 3.7 : Détermination du bruit de fond Cb^{15N} et Cb^{N} des sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons
Tableau 3.8 : Détermination des valeurs d'émission $C0^{15N}$ / $C0^{N}$ des sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons
Tableau 3.9 : Equations des droites de régressions déterminées selon Pleijel et al. (2004) pour les sites routiers et autoroutiers de Aiton, La_Chapelle, et Les_Etalons

Effet des concentrations de NO_2 atmosphérique et du Trafic

Tableau 3.10 : Modèle 1 d'explication des variations du rapport $^{15}N/^{14}N$, de l'enrichissement en azote et de la croissance des feuilles de Molinie
Tableau 3.11 : Modèle 2 d'explication des variations du rapport $^{15}N/^{14}N$, de l'enrichissement en azote et de la croissance des feuilles de Molinie

Chapitre IV

Tableau 4.1 : Liste des sites de mesure en vallée de Maurienne en 2004 et 2005. La numérotation des sites sera reprise dans les Figures suivantes.

Tableau 4.2 : Concentrations d'ozone (ppb) et $AOT40_{site}$ (ppb.h) enregistrés à l'aide des analyseurs automatiques UV sur les trois sites de référence au cours de l'été 2005.

Tableau 4.3 : Caractéristiques géographiques des sites (latitude, longitude, altitude), températures moyenne, pluviométrie et VPD calculé pour les trois sites de référence de la vallée de la Maurienne pour les saisons expérimentales de 2004 et 2005. Le site de Bramans a été utilisé comme référence pour la Haute-Maurienne pour la collecte de données météorologiques. Légende : SAH, Saint Alban des Hurtières, SJM Saint Jean de Maurienne, SMM, Saint Michel de Maurienne, BRA, Bramans

Tableau 4.4 : Coefficient de correlation (R^2) entre l'Indice de Dégâts Foliaires (IDF) des plants de tabacs Bel-W3 et les mesures de concentrations d'ozone réalisées à l'aide des TDP au cours des été 2004 et 2005.

Tableau 4.5 : Effet de l'altitude sur l'estimation des niveaux d'ozone à l'aide des plants de tabacs bio-indicateurs (biologique) et les concentrations mesurées par les TDP (chemique). Les régressions linéaires pour les deux méthodes sont données dans les trois parties de la vallée.

Table des Annexes

Chapitre I

Annexe 1.1 : Diagrammes ombrothermiques de douze stations météorologiques représentatives des variations climatiques en Maurienne

Chapitre II

Annexe 2.1 : Les normes Euro : Moteur diesel
Annexe 2.2 : Les normes Euro : Moteur essence
Annexe 2.3 : Les normes Euro : Moteur Diesel Poids Lourd, bus et cars
Annexe 2.4 : Teneurs en métaux lourds dans les sels de déneigement relevées dans la littérature, en $mg.kg^{-1}$
Annexe 2.5 : Récapitulatif des teneurs en éléments mesurées dans la gomme des pneumatiques
Annexe 2.6 : Estimation des émissions unitaires provenant de l'usure des pneumatiques en $\mu g.véhicule^{-1}.km^{-1}$
Annexe 2.7 : Eléments présents dans les garnitures de frein ($mg.kg^{-1}$)
Annexe 2.8 : Estimation des émissions de matériaux liées à l'usure des garnitures de freins ($mg.km^{-1}$)
Annexe 2.9 : Estimation des quantités d'éléments émises par usure des garnitures de frein, en $\mu g.véhicule^{-1}.km^{-1}$
Annexe 2.10 : Quantités d'éléments émis par les revêtements et les structures des véhicules ainsi que les émissions par les gaz d'échappement ($mg.kg^{-1}$)
Annexe 2.11 : Comparaison du taux d'émission des polluants des voitures essence et diesel en $g.km^{-1}$
Annexe 2.12 : Teneurs en éléments traces métalliques des carburants analysés, en $mg.L^{-1}$
Annexe 2.13 : Teneurs moyennes en éléments traces métalliques des huiles moteur, en $\mu g.g^{-1}$ et des émissions maximales, en $\mu g.véh^{-1}.km^{-1}$
Annexe 2.14 : Concentrations élémentaires relevées dans les roches et bitumes des chaussées
Annexe 2.15 : Flux de polluants issus de la corrosion des glissières de sécurité et des toitures
Annexe 2.16 : a, Principe de la Microscopie électronique et de la microanalyse X ; **b,** Projet 1 et 2 : Cartographie des éléments constitutifs des agrégats particulaires à la surface d'aiguilles
Annexe 2.17 : Détermination de la surface foliaire
Annexe 2.18 : Modèle 1b d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires du site de Référence ; Effet Trafic
Annexe 2.19 : Modèle 1e d'explication des variations saisonnières de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires du site de Référence ; Effet Trafic/Saison.
Annexe 2.20 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Analyse globale du site d'Epierre. ***, P<0.001 ; **, P<0.01 ; *, P<0.05 ; (*), P<0.06
Annexe 2.21 et 2.22 : Modèle 2a et 2b d'explication des variations estivales de la composition chimique élémentaire des dépôts particulaires foliaires du site d'Epierre – influence trafic RN6 (2.21) et A43 (2.22)
Annexe 2.23 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Orientation Sud-Est – Partie haute d'Epierre. ***, P<0,001 ; **, P<0,01 ; *, P<0,05 ; (*), P<0,06
Annexe 2.24 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Orientation Sud-Ouest – Partie basse d'Epierre. ***, P<0,001 ; **, P<0,.01 ; *, P<0,05 ; (*), P<0,06
Annexe 2.25 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Orientation Nord-Ouest – Partie Saint Pierre de Belleville. ***, P<0,001 ; **, P<0,01 ; *, P<0,05 ; (*), P<0,06

Annexe 2.26 : Tableau de corrélation de Pearson entre les éléments du dépôt particulaire foliaire – Ensemble des sites étudiés
Annexe 2.27 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de masse des dépôts particulaires foliaires des différents sites étudiés
Annexe 2.28 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de masse des dépôts particulaires foliaires des différents sites étudiés
Annexe 2.29 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Pierre-de-Belleville
Annexe 2.30 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Pierre-de-Belleville
Annexe 2.31 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Sainte-Marie-de-Cuines
Annexe 2.32 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Sainte-Marie-de-Cuines
Annexe 2.33 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site autoroutier lieu dit Les_Etalons
Annexe 2.34 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site autoroutier lieu dit Les _Etalons
Annexe 2.35 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de La_Chapelle : effet RN6
Annexe 2.36 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de La_Chapelle : effet RN6
Annexe 2.37 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Michel-de-Maurienne
Annexe 2.38 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Michel-de-Maurienne
Annexe 2.39 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse)
Annexe 2.40 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Basse)
Annexe 2.41 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Moyenne)
Annexe 2.42 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Moyenne)
Annexe 2.43 : Modèle 3c d'explication des variations estivales de Al, Si, Ti et Fe sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Haute) : effet RN6
Annexe 2.44 : Modèle 3d d'explication des variations saisonnières de Al, Si, Ti, Fe, Na et Cl sur le site de Saint-Julien-Montdenis (Partie Haute) : effet RN6
Annexe 2.45 : Processus de formation des dépôts particulaires foliaires

Chapitre III

Annexe 3.1 : *Molinia caerulea* L.
Annexe 3.2 : types de Véhicules en circulation
Annexe 3.3 : Structure des couches limites atmosphériques intervenant sur la diffusion des gaz et des particules (Deletraz, 2002)
Annexe 3.4 : Principe de fonctionnement des tubes Gradko

Chapitre IV

Annexe 4.1 : Modèle STOCHEM (Collins et al. 2000)
Annexe 4.2 : Cycle de l'ozone

Pollution atmosphérique dans la vallée de l'Arc (Maurienne, Savoie)
Nouvelles approches en biosurveillance

Résumé

La Maurienne est soumise à un trafic routier et autoroutier intense qui traverse les Alpes par le tunnel du Fréjus. La pollution atmosphérique associée a été étudiée, au niveau local, à l'aide d'un maillage reposant sur deux approches complémentaires, biologique et chimique.
Les propriétés de rétention des particules des aiguilles de *Pinus sylvestris*, *Pinus nigra* et *Picea abies* ont été utilisées pour réaliser un suivi spatio-temporel des émissions. Les dépôts ont été analysés par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie de rayons X. L'analyse a porté sur le Phosphore et les traceurs de pollution routière (Al, Ti, Fe). Il a pu être montré que les distances de dispersion particulaires dépassaient 300 m pour les axes routiers et plusieurs kilomètres pour le Phosphore.
La pollution primaire azotée émise par les véhicules en circulation a été étudiée avec *Molinia caerulea*, poacée bioaccumulateur nitrophile. Sa capacité de croissance et d'accumulation de l'azote est liée aux émissions et à la densité du trafic. De plus, la composition isotopique de la Molinie ($\delta^{15}N$) dépendant des oxydes d'azote véhiculaires permet d'envisager son utilisation comme bioindicateur. Ces données permettent de mieux comprendre l'impact potentiel du trafic sur les écosystèmes à proximité des grands axes de circulation.
L'étude des niveaux et de la répartition de l'ozone troposphérique en vallée de Maurienne a été étudiée en 2004 et 2005 selon des méthodes biologiques et chimiques. Les résultats confirment l'efficacité du matériel biologique (tabac Bel-W3) et des capteurs chimiques dans la détermination des niveaux d'ozone aux basses altitudes. En revanche, une perte de sensibilité a été identifiée dans les conditions spécifiques de montagne qui limitent son utilisation au-dessus de 1000m.
Ce travail, à travers différentes approches de la biosurveillance et un maillage dense de stations d'avoir une image réaliste de la pollution atmosphérique dans une vallée de montagne et de ses impacts potentiels sur les écosystèmes forestiers.

Mots clés : trafic routier, pollution atmosphérique, particules, oxydes d'azote, ozone

Summary

The Maurienne is subjected to a heavy traffic of lories and cars crossing the Alps through the Frejus tunnel. Atmospheric pollution depending on traffic has been studied using a dense net of biological and chemical sensors.
The adhesive properties of plant cuticles of *Pinus sylvestris*, *Pinus nigra* and *Picea abies* were used for spatio-temporal analyses of emitted particles. Elementary composition of deposits was determined using SEM and Xray spectrometry. Analyses were focused on P and traffic tracers (Al, Ti, Fe). Results show that traffic particles can be transported as far as 300 m from the roads and highways while Phosphorus was detected at some kilometers from the factory.
The poaceae *Molinia caerulea* was used for nitrogen pollution study. Leaf growth and nitrogen content were related to NO_x levels and traffic density. Moreover, nitrogen isotopic composition (δ15N) of leaves depend on exposure to traffic related nitrogen oxides. Taken altogether, results show that *Molinia* can be used as a nitrogen bioindicator and give information on the potential impact on mountain ecosystems in the vicinity of main roads and motorways.
Both biological (tobacco Bel-W3) and chemical methods were used for determination of levels and distribution of tropospheric ozone in the Maurienne valley in 2004 and 2005. Results confirm the usefulness of both biological and chemical approachs for ozone levels determination at low altitudes. However, a sensitivity loss of ozone sensitive tobacco plants in hard mountainous conditions was characterized, limiting its use under 1000 m.
This approach by the simultaneous use of several techniques and a dense network of stations give a realistic picture of the atmospheric pollution in a mountain valley and its potential impacts on forest ecosystems.

Keywords : traffic, atmospheric pollution, particles, nitrogen oxides, ozone