



Les aérosols de pollution en zone urbaine et industrielle sous influence marine. Physico-chimie des particules

Juliette Rimetz

► To cite this version:

Juliette Rimetz. Les aérosols de pollution en zone urbaine et industrielle sous influence marine. Physico-chimie des particules. Océan, Atmosphère. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2007. Français. NNT : . tel-00282543v2

HAL Id: tel-00282543

<https://theses.hal.science/tel-00282543v2>

Submitted on 28 May 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de
L'Université des Sciences et Technologies de Lille**

Discipline : Structure et Dynamique des Systèmes réactifs

Juliette RIMETZ – PLANCHON

**Les aérosols de pollution en zone urbaine et industrielle sous
influence marine.**

Physico-chimie des particules

Jean-Claude GALLOO
Jean-Louis COLIN
Henri WORTHAM
Jean-Luc JAFFREZO
Nadine MATTIELLI
Esperanza PERDRIX
Sophie SOBANSKA
Claude BREMARD

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examinatrice
Encadrante scientifique
Encadrante scientifique
Directeur de thèse

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), CNRS UMR 8516, Bât C5 et C8, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655, Villeneuve d'Ascq.
Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, 941, rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai Cedex



Remerciements

Je remercie Monsieur Jean-Claude GALLOO, directeur du Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, ainsi que Monsieur Guy BUNTINX, directeur du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, CNRS, UMR 8516), de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je remercie Monsieur Robin BOCQUET et Monsieur Jean-Pierre SAWERYSYN, coordinateurs de l'axe « Qualité de l'air » au sein de l'Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI) issu du Contrat Plan Etat Région (CPER) Nord Pas-de-Calais, d'avoir accueilli favorablement ce sujet de thèse. Je remercie également le Ministère de l'Industrie et des Finances pour leur soutien financier.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Claude GALLOO pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie également Monsieur Jean-Louis COLIN et Monsieur Henri WORTHAM d'avoir accepté de juger mon travail de thèse et pris sur leur temps pour se pencher sur la lecture du présent manuscrit. Je suis très reconnaissante envers Madame Nadine MATTIELLI et Monsieur Jean-Luc JAFFREZO d'être venus jusqu'à Villeneuve d'Ascq afin de participer au jury en tant qu'examineurs.

Un grand merci à Monsieur Claude BREMARD, Directeur de Recherches au LASIR, d'avoir accepté de diriger mon travail et certainement de m'avoir appris à argumenter mes opinions. J'exprime ma profonde reconnaissance envers mes deux encadrantes Madame Espérance PERDRIX et Madame Sophie SOBANSKA de m'avoir épaulée au cours de ces 3 années. Merci d'avoir partagé mon enthousiasme, mes interrogations et mes doutes et de m'avoir suivie depuis les prélèvements la nuit au Port de Dunkerque jusqu'à l'impression de la dernière page du manuscrit.

Je remercie Madame Karine DEBOUDT, de l'équipe LABEL ELICO, de m'avoir enseigné, avec tout son enthousiasme et son énergie, la rigueur de l'analyse par MEB-EDS automatisé. Karine, merci pour tes conseils et l'intérêt que tu as porté à mon travail. J'en profite pour remercier chaleureusement les habitants de la MREN pour leur convivialité et leur accueil dans ce laboratoire perché sur la falaise au bord d'une mer qui, je vous assure, n'est pas toujours grise.

Je remercie Monsieur Jean-Luc JAFFREZO, du Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement de m'avoir aidée pour les mesures de la fraction carbonée, de m'avoir enseigné la méthodologie d'échantillonnage des aérosols et de m'avoir permis de retrouver, pour un temps, Belledonne, le Chartreuse et le Vercors.

Je remercie Monsieur Jacky LAUREYNS et Madame Myriam MOREAU, du LASIR, pour m'avoir aidée à utiliser le μ Raman et d'être venus, de temps à autre, me soutenir alors que j'avais le nez dans le microscope. Merci également à Monsieur Bruno MALET, du Département Chimie et Environnement, pour son aide à terminer les manips et pour son humour décalé.

Je remercie Monsieur Philippe RECOURT, du laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires, spécialiste du MEBE mais également des mots fléchés du 20min et des Ansériformes, d'avoir passé des journées entières à cartographier des centaines de particules, toutes plus ressemblantes les unes que les autres.

Je remercie Monsieur Lahcen KHOUCHAF, de l'Ecole des Mines de Douai, de m'avoir appris la théorie et la pratique de la Diffraction des Rayons X et d'avoir inauguré le nouveau MEB par l'étude de l'un de mes échantillons. Merci également à Paul pour le temps passé sur les échantillons.

Sans les volontaires des campagnes d'échantillonnage, ce manuscrit n'existerait pas. Alors, merci à : Alison, André, Benoît, Bruno, Céline, Dominique, Emmanuel, Espéranza, Estelle, Fred, Guillaume, Hélène, Jérémy, Laure, Laurent A., Laurent R., Sabine, Sophie et Thierry. Merci d'avoir subi avec le sourire et un certain dévouement les aléas des prélèvements sur le terrain : installation et réparation des appareils, perçage du toit du préau de l'école, nuits coincés entre les deux écluses, montées et descentes du toit de Grande Synthe, changement des filtres les mains dans la boîte à gants,...mais aussi : siestes sur la plage de Malo, restos sur la digue, « course poursuite » du la digue du Break, petite ambrée aux 3 brasseurs,...

Je remercie toute le Département Chimie et Environnement et notamment les doctorants qui m'ont accompagnée. Tout d'abord les anciens : Angélique (coloc provisoire de bureau, partenaire de badminton), Caroline (ses chaussures, sa twingo, sa bonne humeur et sa planche spéciale 3 brasseurs avec os à moelle), Estelle (et son poussin), Fabien (co-inventeur du « nounours ball », élève non assidu des cours d'italien), Laure (mêmes manips, mêmes galères ! son foie gras et son pineau), Pierre (co-inventeur du « nounours ball » et habitant du cagibi. Son accent du sud, son pont de Courtaison, ses tongs), Sabine (MacGyver de la cellule Tomas. Sa voix fluette (?), son sombrero, ses scores de bowling, sa Chevrolet bleue) et Yann (alcoolique non anonyme). Finalement les nouveaux : Emese (ou quand la Hongrie est la bienvenue chez nous), Giovanni (faux italien de la Mayenne et gaffeur de première), Jérémy (alcoolique végétarien, le cœur sur la main et prêt à dormir dans un petit cagibi pourri de Dunkerque), Joëlle (son écoute et ses petits plats libanais) et Myriam (son franc parlé alsacien (?), ses talents d'organisatrice de bons plans, sa bonne humeur). Merci également à toute l'équipe du midi et ses sujets de conservation toujours scientifiques (?), et à nos trois secrétaires préférées (lolo, merci pour la blouse ; Véro, vive l'équitation, et Magalie). Je remercie toute l'équipe du LASIR et notamment les habitantes du bureau : Manon (Martine valenciennoise), Marion (Martine du Sud Ouest) et Sara (Martine italienne) ; les habitants du bureau d'à côté (Mathieu et Florence) ainsi que l'équipe du midi (Erwan, Kashia, Laetitia, Marion, Sara). Ne vous ayant vu que par intermittence au cours de la thèse, je suis désormais ravie de votre compagnie quotidienne.

Je remercie toutes celles et ceux qui m'ont aidée directement ou indirectement pendant ces trois ans de thèse et dont la place me manque pour les citer tous.

Enfin, une infinie reconnaissance à ma famille pour leur soutien quoi qu'il arrive et pour leur amour...

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	5
Introduction générale	9
Chapitre I : Site d'étude et stratégie de recherche	19
1. Dunkerque : agglomération côtière et industrialisée	21
2. Contexte météorologique	25
3. Travaux antérieurs sur la zone d'étude	26
4. Objectifs et stratégie de recherche	29
Chapitre II : Matériel et méthodes	33
1. Prélèvement des PM ₁₀ et analyse de leur composition chimique	36
1.1. Choix des espèces analysées	36
1.2. Prélèvements par filtration en vue de l'analyse globale	37
1.3. Echantillonnage et analyse des ions inorganiques	38
1.4. Détermination des concentrations en éléments	54
1.5. Analyse du Carbone Organique (OC) et du Carbone Élémentaire (EC)	67
2. Prélèvements par impaction	68
2.1. Impacteur ELPI utilisé pour la distribution en taille des éléments et ions présents dans les PM ₁₀	69
2.2. Impacteur utilisé pour l'analyse des particules individuelles	70
3. Analyse à l'échelle de la particule	75
3.1. Microscopie électronique à balayage analytique	75
3.2. Microspectrométrie et imagerie Raman	79
3.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	87
4. Outils statistiques	88
Chapitre III : Régimes de pollution	93
1. Variabilité spatiale des polluants réglementés et typologie des stations	98
2. Variabilité temporelle des polluants réglementés	106
2.1. Evolutions saisonnières	106
2.2. Evolutions hebdomadaires	109
2.3. Evolutions journalières	111
3. Régimes de pollution en PM ₁₀	115

Chapitre IV : Régime anticyclonique – campagne estivale 2005	123
1. Contexte météorologique et qualité de l'air	125
2. Evolution de la composition chimique des PM ₁₀	127
3. Concentrations en éléments, ions, EC et OC en fonction du diamètre aérodynamique des particules	131
4. Analyse des particules individuelles	135
Chapitre V : Régime dépressionnaire – campagne hivernale 2006	145
1. Contexte météorologique et qualité de l'air	147
2. Evolution de la composition chimique des PM ₁₀	154
3. Concentrations en éléments et ions en fonction du diamètre aérodynamique des particules	172
4. Analyse des particules individuelles	177
Chapitre VI : Régime anticyclonique – campagne estivale 2006	197
1. Contexte météorologique et qualité de l'air	199
2. Evolution de la composition chimique des PM ₁₀	208
3. Concentrations en éléments et ions en fonction du diamètre aérodynamique des particules	222
4. Analyse des particules individuelles	228
Conclusion	237
Bibliographie	243
Annexes	263

Introduction générale

L'atmosphère terrestre est l'enveloppe gazeuse entourant notre planète. Elle est divisée en 5 couches à partir de la surface de la terre : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, la thermosphère et l'exosphère. Les limites de ces couches sont fixées selon les discontinuités dans les variations de la température en fonction de l'altitude.

Située dans les 8 à 15 premiers kilomètres selon la latitude, la troposphère contient 80 % de la masse de l'atmosphère. Elle est constituée d'environ 79 % d'azote, de 20 % d'oxygène et de 1 % d'argon. Les espèces gazeuses mineures ou traces sont principalement la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, le dioxyde de soufre, l'ozone, les oxydes d'azote et les aérosols. A la différence de la stratosphère, la compréhension de l'évolution de la composition chimique de la troposphère nécessite la prise en compte des sources d'émissions variées, naturelles ou émises par l'Homme (sources anthropiques), des phénomènes météorologiques et de la réduction significative du rayonnement solaire UV par la couche d'ozone.

Actuellement, les activités humaines polluent la troposphère. La pollution atmosphérique est définie comme « l'introduction par l'Homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels et à provoquer des nuisances olfactives excessives » (*Loi française sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie, L n°96-1236, J.O. 30 décembre 1996*). Elle se concentre principalement dans les 3 premiers kilomètres de la troposphère, appelée couche limite, dans laquelle nous vivons. La pollution atmosphérique accompagne le développement économique des pays industrialisés et certains d'entre eux, ayant pris conscience des risques, cherchent à contrôler leurs émissions.

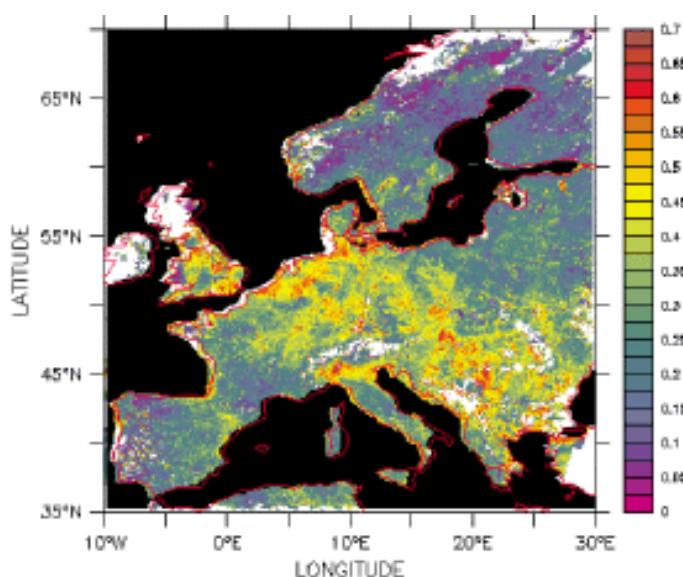
Si les aérosols font partie des constituants troposphériques mineurs en masse, ils n'en sont pas moins primordiaux de part leurs effets. Les aérosols sont définis comme étant des particules, liquides et solides en suspension dans la phase gazeuse (Seinfeld et Pandis, 1998). Les nuages, le brouillard et les fumées sont des formes visibles des aérosols atmosphériques. Ils jouent un rôle important, sur le climat et la qualité de l'air, qui est directement lié à leurs caractéristiques physico-chimiques et à leur cycle de vie.

Les particules liquides sont essentiellement constituées d'eau et forment les nuages et les hydrométéores (pluie, brouillard, neige, givre, ...). Leur étude est une thématique à part entière (Azimi *et al.*, 2003; Desboeufs, 2001; Desboeufs *et al.*, 2005). Les particules solides sont de natures très diverses, en terme de composition, de taille et de morphologie, et la connaissance de leurs caractéristiques et de leurs effets n'atteint pas encore celle dédiée aux gaz.

Les sources d'aérosols sont nombreuses et variées. Elles peuvent être naturelles (marines, terrigènes, biogéniques ou issues de combustions naturelles) ou anthropiques. Les poussières du sol, les embruns marins, les suies, les pollens ou encore les spores sont des aérosols dits primaires, car émis directement dans l'atmosphère. En revanche, les aérosols secondaires sont les produits de réactions chimiques. La dynamique atmosphérique et le rayonnement solaire influencent fortement le cycle de vie des aérosols. Ils évoluent chimiquement (réactions homogènes et hétérogènes) et physiquement (nucléation, condensation, coagulation) avant leur retombée au sol par voie sèche ou humide (hydrométéores) (Holmes, 2007; Raes *et al.*, 2000).

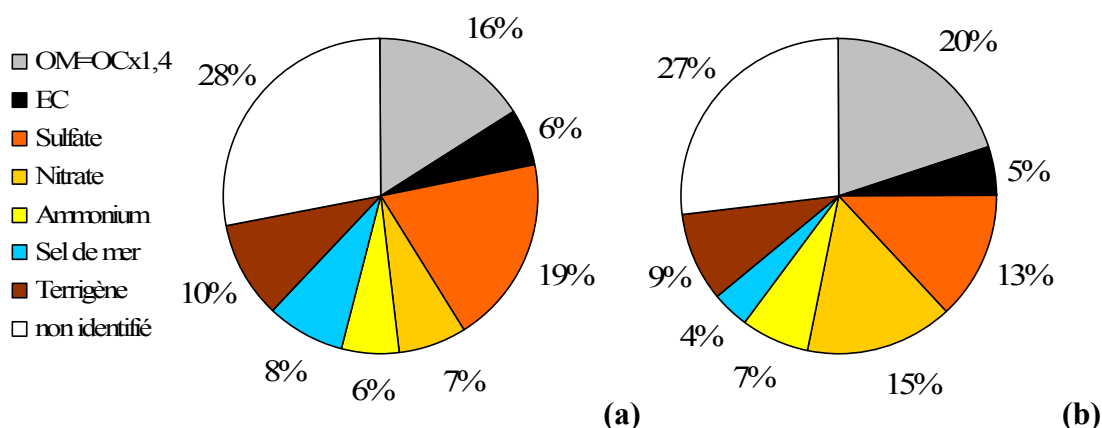
La surveillance satellitaire de la planète permet d'acquérir une vision globale de la distribution spatiale des aérosols, par la mesure de l'épaisseur optique (Figure 1). Ainsi, en Europe, les zones les plus influencées par les aérosols sont également les plus urbanisées et industrialisées (Royaume-Uni, Nord de la France, Belgique, Pays Bas, Italie du Nord et Europe de l'Est) (Gonzalez *et al.*, 2000).

Figure 1 : Répartition spatiale de l'épaisseur optique moyenne à 0,555 μm , traduisant la densité de particules, sur l'Europe en 1997 et obtenue à partir des données du satellite ATSR-2. En noir : la mer et en blanc, les zones non définies en raison des nuages (Gonzalez *et al.*, 2000).



De nombreuses études ont été menées sur la caractérisation chimique des aérosols atmosphériques collectés au sol (Ho *et al.*, 2005; Hueglin *et al.*, 2005; Krivacsy *et al.*, 2001; Ledoux, 2003; Lonati *et al.*, 2005; Ma *et al.*, 2004; Putaud *et al.*, 2004; Turnbull et Harrison, 2000; Wang *et al.*, 2005; Yin *et al.*, 2005). Leur composition est un mélange complexe de plusieurs espèces organiques et minérales, qui dépend beaucoup de la typologie des sites de prélèvement. La fraction organique se décline en Carbone Élémentaire (EC), qui est assimilé aux suies, et en Carbone Organique (OC), qui représente plusieurs milliers de composés organiques fonctionnalisés (alcanes, alcènes, HAP, dioxines, ...) (Marchand, 2003). La fraction minérale est principalement constituée de nitrate, de sulfate, d'ammonium, de sodium, de chlorure et de métaux. Une part importante de la matière particulaire comprend également de l'eau et des composés encore non identifiés à ce jour (Figure 2).

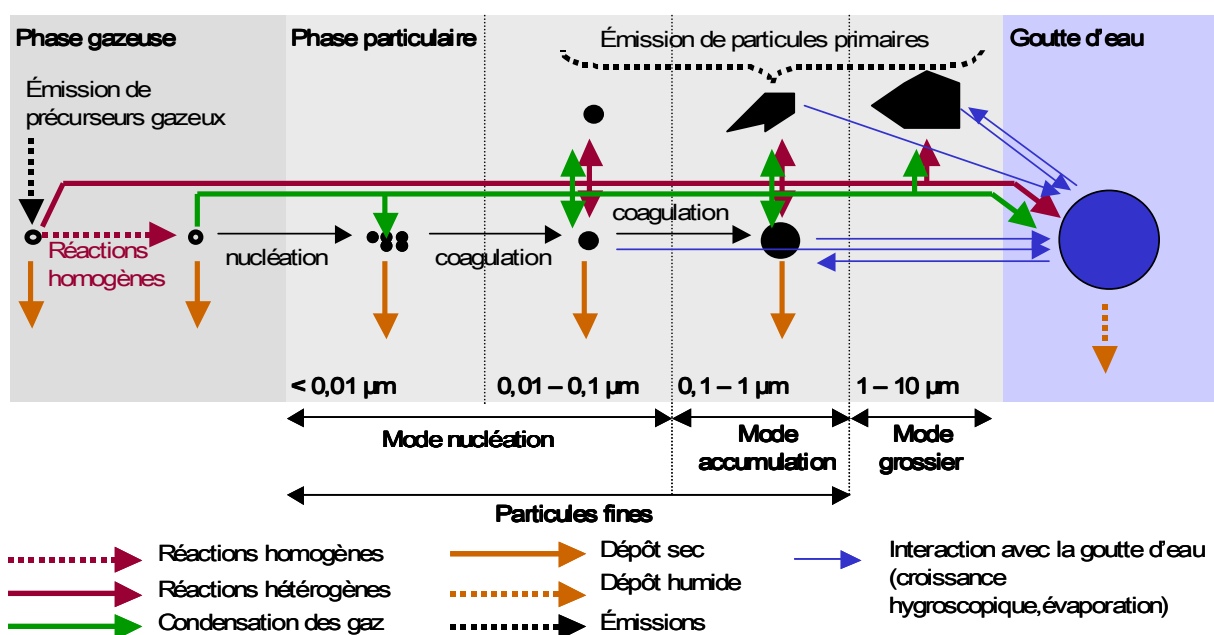
Figure 2 : Composition chimique moyenne en masse des PM₁₀ typiques de sites (a) ruraux et naturels et (b) urbains et périurbains en Europe (Putaud *et al.*, 2004). La fraction non identifiée comprend notamment l'eau.



Trois modes de taille de particules sont généralement rencontrés dans l'atmosphère : le mode nucléation ou mode d'Aitken, de quelques nanomètres à 100 nm, le mode accumulation, de 100 nm à environ 1 µm, et le mode grossier supérieur à 1 µm (Whitby, 1977). Nous trouvons également dans la littérature les notions de fines et de grosses particules, qui correspondent respectivement aux particules submicroniques et supermicroniques. Dans le domaine de la qualité de l'air, d'autres termes sont utilisés, tels que PM₁₀ (particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 10 µm), PM_{2,5} (particules inférieures à 2.5 µm) ou encore PM₁ (particules inférieures à 1 µm).

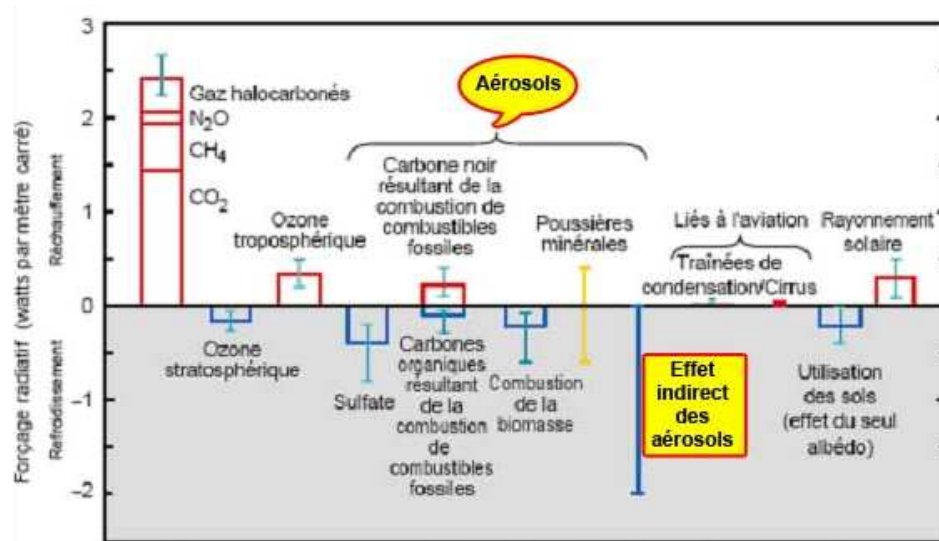
La figure 3 résume, de manière simplifiée, les processus physico-chimiques de transformation des aérosols présents dans la troposphère et associés à la notion de granulométrie. Les particules présentes dans le mode nucléation sont en général issues de phénomènes de nucléation homogène ou de sources directes liées à la combustion d'énergies fossiles ou de la biomasse. Dans le mode accumulation, les particules proviennent de la coagulation de particules du mode nucléation et d'émissions primaires issues de la combustion. La condensation de gaz après oxydation est préférentiellement observée dans ce mode. Enfin, les particules supermicroniques proviennent en général de sources primaires.

Figure 3 : Schéma simplifié des processus physico-chimiques de transformation des aérosols atmosphériques (adapté de (Raes et al., 2000))



L'impact des aérosols sur le changement climatique est important (GIEC, 2002; Jacobson, 2001). Ils agissent de façon directe, en diffusant le rayonnement solaire ou en absorbant les infrarouges, et indirecte, de part leurs actions dans la chimie des nuages. Les experts du GIEC (2002) estiment que le forçage radiatif direct dû aux aérosols de sulfate est de $-0,4 \text{ W/m}^2$ (négatif) et que celui dû aux aérosols organiques de combustion des énergies fossiles est de $+0,2 \text{ W/m}^2$ (positif) (Figure 4).

Figure 4 : Forçage radiatif moyen global du système climatique en l'an 2000 par rapport à 1750 (GIEC, 2002)



Les aérosols sont aussi des acteurs primordiaux de la chimie atmosphérique. Ils ouvrent de nouvelles voies réactionnelles (chimie hétérogène) et servent de puits de composés. La composition, le nombre et la taille des particules affectent les propriétés optiques, la durée de vie des nuages (Fahey *et al.*, 2005; Schaap, 2003) et donc le cycle hydrologique global. L'impact des aérosols s'étend donc aux autres compartiments terrestres, que sont l'hydrosphère, la lithosphère et la biosphère. Les aérosols peuvent être transportés sur de grandes distances (Seinfeld et Pandis, 1998) et ainsi modifier les grands cycles biogéochimiques des éléments (Jaenicke, 1998; Pooley et Mille, 1999). Les zones dites naturelles deviennent alors vulnérables.

L'Homme vit dans un système dans lequel les compartiments sont interconnectés. Il respire l'air plus ou moins pollué présent dans la troposphère, il boit l'eau plus ou moins contaminée des nappes et des rivières et il se nourrit de végétaux et d'animaux dans lesquels, des espèces toxiques peuvent s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. L'inhalation est le chemin direct de l'exposition de l'Homme à la pollution atmosphérique. L'exemple le plus cité est certainement celui du Smog londonien, de 1952, d'origine industrielle, ayant entraîné la mort de plus de 400 personnes (Brimblecombe, 1999). De nombreuses études épidémiologiques ont établi une relation forte entre les concentrations en aérosols et la mortalité (U.S.EPA., 2004). Mais l'impact sanitaire ne dépend pas uniquement des concentrations atmosphériques.

Leur nature chimique, leur surface, leur morphologie et leur taille influencent également leur toxicité. Les particules les plus fines sont considérées comme les plus dangereuses pour leur capacité à pénétrer plus profondément dans l'appareil respiratoire, et à cause de leur plus longue durée de vie en suspension dans l'atmosphère.

La pollution atmosphérique particulaire est donc devenue l'une des problématiques de grand intérêt à travers le monde et nécessite des connaissances dans de nombreuses disciplines (chimie, géochimie, physique, météorologie, modélisation...). D'importants programmes réunissant un grand nombre d'équipes ont vu le jour, soutenus par les instances nationales, européennes et internationales. Nous pouvons, par exemple, citer « *l'EPA's particulate matter supersite* » (1997) aux Etats-Unis (Sioutas *et al.*, 2004) ou « *l'ACE Asia1* » (2001) en Asie (Topping *et al.*, 2004).

A l'échelle européenne, la présence des réseaux de surveillance permet un suivi de la qualité de l'air. C'est le cas, par exemple, du programme EMEP² « *Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air pollutants in Europe* », qui vise à décrire le transport transfrontalier de la pollution atmosphérique par l'étude des émissions, par des mesures de terrain et par de la modélisation. D'autres études récentes, dont INTERCOMP2000, ont permis de compiler les données de composition des aérosols troposphériques collectés à des stations de typologies variées (Muller *et al.*, 2004; Putaud *et al.*, 2004; ten Brink, 2004; ten Brink *et al.*, 2004; van Dingenen *et al.*, 2004). Au niveau national, des campagnes de terrain, telles que ESCOMPTE en 2001 (expérience sur site pour contraindre les modèles de pollution atmosphérique et de transport d'émissions) (Cachier *et al.*, 2005; Cros *et al.*, 2004) ou encore POVA en 2002 et 2003 (Pollution des Vallées Alpines) (Jaffrezo *et al.*, 2005), ont permis d'améliorer les connaissances sur la pollution atmosphérique de sites spécifiques tels que la zone urbano-industrielle de Marseille/Fos-Berre ou les vallées alpines. Les résultats des investigations de ces programmes ont permis de prédire des épisodes de pollution et de valider des modèles de physico-chimie atmosphérique. Au niveau de la région Nord Pas-de-Calais, nous pouvons citer le programme IRENI³ (Institut de Recherches en ENvironnement Industriel), issu du Contrat de Plan Etat Région Nord Pas-de-Calais (CPER) (2004-2006).

¹ <http://saga.pmel.noaa.gov/Field/aceasia/ACEAsiaDescription.html>

² <http://www.emep.int/index.html>

³ <http://www.ireni.fr>

Les objectifs de IRENI sont, d'une part, de développer les recherches sur la qualité de l'air, ses impacts sanitaires, socio-économiques et juridiques et, d'autre part, de fédérer ces recherches sur un terrain d'investigation préférentiel fortement anthropisé et à caractère industriel : l'agglomération de Dunkerque. Ce site présente certaines similitudes avec celui choisi pour la campagne ESCOMPTE, en termes de proximité marine et d'activités industrielles (sidérurgie et pétrochimie). Les travaux décrits dans ce mémoire s'inscrivent dans l'action « qualité de l'air – aérosols » du programme IRENI.

Le plan de la thèse s'articule de la manière suivante : après une présentation de la zone d'étude de Dunkerque, les objectifs et la stratégie de recherche sont exposés dans le chapitre I. Le chapitre II fait état des techniques et méthodes utilisées dans ce travail. Dans le chapitre III sont présentés les résultats sur la mise en évidence des régimes de pollution sur l'agglomération dunkerquoise. Les résultats obtenus sur les échantillons de particules collectées pendant une première campagne exploratoire menée en 2005 sont exposés dans le chapitre IV. Les chapitres V et VI font état des résultats obtenus à partir des particules prélevées lors de deux campagnes optimisées respectivement pour un régime dépressionnaire (hiver 2006) et un régime anticyclonique (été 2006). Enfin, les apports spécifiques à la physico-chimie des aérosols de pollution atmosphériques seront discutés dans la conclusion.

Chapitre I :

Site d'étude et stratégie de recherche

La zone d'étude est l'agglomération de Dunkerque (51°N, 2°E), située dans le Nord de la France (59) sur le littoral de la partie sud de la mer du Nord (Côte d'Opale). Le port de Dunkerque est au centre d'une zone très urbanisée et fortement industrialisée, soumise à un climat océanique tempéré. Tout d'abord, la situation géographique, les activités industrielles principales ainsi que les caractéristiques météorologiques de la zone d'étude sont décrites dans ce chapitre. Puis, il est fait état des sources identifiées de pollution atmosphérique, en particulier particulaire, avec un résumé des travaux antérieurs menés sur la zone. La stratégie et le contexte de l'étude sont également exposés. Enfin, la pertinence des techniques utilisées est justifiée.

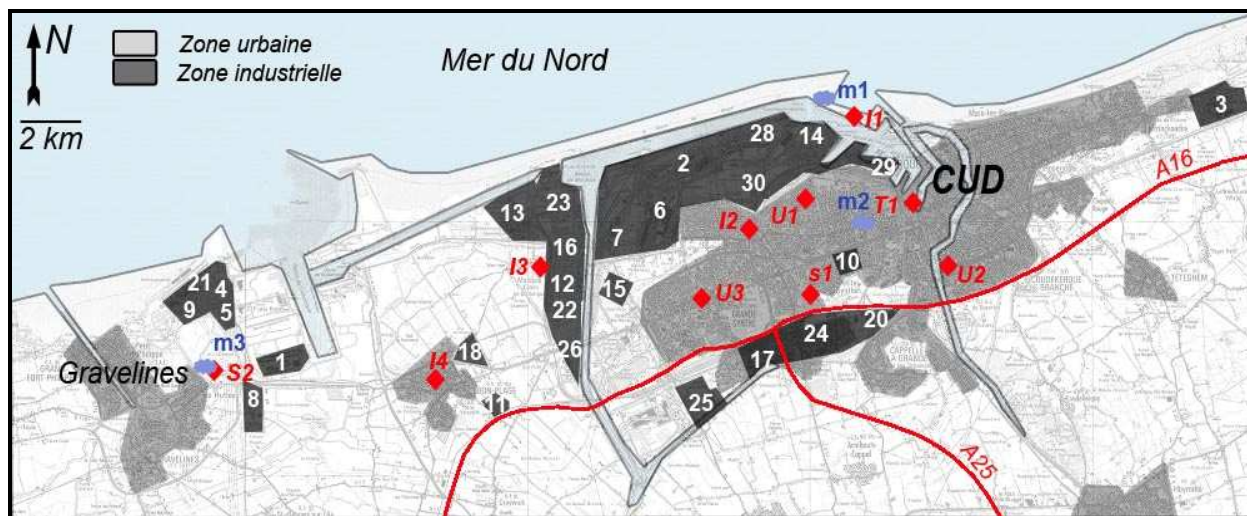
1. Dunkerque : agglomération côtière et industrialisée

Une carte de l'agglomération de Dunkerque est présentée en figure 5. Les industries des zones d'activité (en noir) sont référencées par des chiffres, qui ont leur correspondance dans le tableau 1. Elles sont localisées essentiellement au nord et à l'ouest de la zone urbaine (en gris). Le port de Dunkerque est le 3^{ème} port de marchandises français et le 1^{er} pour l'importation de minerais et de charbons. Les zones urbaines et industrielles, qui constituent le site d'étude, couvrent une surface d'environ 65 km², qui est bordée, au sud, par deux autoroutes. Les alentours de l'agglomération sont principalement ruraux.

Les industries lourdes, que sont la pétrochimie, la sidérurgie et la cimenterie, émettent de grandes quantités de SO₂, CO, CO₂, NO, NO₂, de Composés Organiques Volatils (COV), ainsi que de poussières, qui, elles, forment la matière particulaire en suspension (Ps). Les productions en tonnage ainsi que les émissions polluantes mesurées par la Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE) en 2005 apparaissent dans le tableau 1.

Dix stations du réseau régional de surveillance de la qualité de l'air, ATMO Nord Pas-de-Calais, mesurent automatiquement et en continu sur une base quart horaire, les concentrations en SO₂, CO, NO, NO₂, O₃, PM₁₀ et PM_{2,5}. Neuf stations sont dans la zone d'étude et une est située à l'ouest près de Gravelines (en rouge sur la figure 5).

Figure 5 : Localisation des principales zones urbaines, des axes autoroutiers, des sources industrielles, des stations météorologiques et de mesure de la qualité de l'air de l'agglomération de Dunkerque.



CUD = Communauté Urbaine de Dunkerque.

Les stations météorologiques **m1** (Station Météo France alt. 11m, Lat. 51°03'2", Lon g. 2°2'03"), **m2** (Station ATMO NPdC St Pol Sud alt. 4m, Lat. 51°1'49", Long. 2°21'12") et **m3** (Station ATMO NPdC Gravelines alt. 7m, Lat. 50°58'54", Long. 2°8'35") sont en bleu.

Les stations de mesure de la qualité de l'air sont en rouge. **T1** : station trafic, **U1 à U3** : stations urbaines, **I1 à I4** : stations industrielles et **S1 et S2** : stations périurbaines.

Tableau 1 : Données de production (en tonnes) des principales industries présentes dans la zone d'étude et de leurs émissions en SO₂, NO_x, composés organiques volatils (COVNM) et poussières (Ps) (en t/an) pour l'année 2005.

Sociétés	Communes	Activités	Production	SO ₂	NO _x	COVNM	Ps
Sidérurgie, métallurgie, fonderie							
Aluminium Dunkerque (1)	Loon	Production d'aluminium par électrolyse	254648	3292	40,82	16,24*	231*
Arcelor Atlantique & Lorraine – Dunkerque (2)	Gde Synthe	Sidérurgie, métallurgie, coke	6169573	5979	7609	891	3033 ^a
Ascometal (3)	Leffrinckoucke	Production d'acier brut, aciéries	378159	16	92	7,35*	51,63 ^b
Bus Valera sas (4)	Gravelines	Ferro-alliages, abrasifs. Produits enrichis en Ni et Cr	66347	0,31	23,3	15,6	26,53 ^c
Comilog (ex DEM) (5)	Gravelines	Ferro-alliages, abrasifs. Silico-manganèse		5	39,19	4	11,18
GTS industries (6)	Gde Synthe	Laminage de tôles fortes	785000	287	87,30	65,01	16,80
RDME Rio Doce Manganèse Europe (7)	Gde Synthe	Ferromanganèse, abrasifs	108840	219	137	20	20 ^d
Chimie, parachimie, pétrole							
Ajinomoto Euro-Aspartame (8)	Gravelines	Production d'aspartame		1,44	41,4	14,08*	5,85
APF (9)	Gravelines	Dépôt de pétrole				9,52	
Astra Zeneca (10)	Dunkerque	Industrie pharmaceutique	103	0,12	10,2	4,06*	
BASF Agri-production (11)	Dunkerque	Phytopharmaceutiques, pesticides	17694065 L	0,01	1,36	0,39*	
Polimeri Europa France sas (Dunes) (12)	Loon	Craquage d'hydrocarbures, production d'éthylène et de polyéthylène	321351	445	711	1791*	39
Polimeri Europa France sas (Fortelet) (13)	Loon	Stockage d'hydrocarbures et de GPL				98,30	
Rubis Terminal Unican (14)	Dunkerque	Dépôt de pétrole, produits dérivés du gaz naturel				18,09	
SOGIF – Groupe Air Liquide (15)	Gde Synthe	Production de gaz de l'air		0,15	2,68		
Total France sa (16)	Loon	Raffinage de pétrole, carburants et lubrifiants	6904614	6678	2863	680,18*	190

société	commune	activité	Production	SO2	NOx	COVNM	Ps
Agro-alimentaire							
Daudruy Van Cauwenberghe & Fils (17)	Dunkerque	Huile et graisses animales et végétales	71853	1,45	18,29		0,06
Distillerie Ryssen (18)	Loon	Distillerie d'alcool	784565 hL	200	16,9		
Gaston Ringo Ets (19) (localisation exacte inconnue)	Gde Synthe	Sécherie de chicorée	17219	22,75	4,61		
Lesieur (20)	Coudekerque branche	Huiles et graisses	228441	3,04	15,01		0,27
Rexam Beverage Can (ex Nacanco) (21)	Gravelines	Production d'emballages métallique pour boissons	871 million	0,05	9,94		
Plastiques							
Polychim industrie (22)	Loon	Fabrication de matières plastiques de base				82,10*	
Verre - matériaux							
Lafarge aluminates (23)	Dunkerque	Fabrication d'aluminates de Ca (cimenterie)	268695	759,18	268,45	3,90	5,65
SDME (24)	Dunkerque	Centrale d'enrobage	143000	9,92			1,10
Traitement des surfaces							
Arcelor Atlantique & Lorraine Mardyck (25)	Gde Synthe	Mécanique, traitement des surfaces	1685056	16,69	159,41	5,92	
Traitement des déchets							
Téris Loon plage sas (26)	Loon	Traitement et incinération de déchets industriels spéciaux	16850	0,86	11,02	0,37	0,20
Energie							
Centrales thermiques de Dunkerque	Dunkerque	Chaufferie urbaine		190	148		10,8
DK6 (28)	Dunkerque	Production d'électricité		958,42	844,22		7,59
Dunkerque Grand Littoral Chaufferie de l'Ile Jeanty (29)	Dunkerque	Production de chaleur	20096 MWh	36,42	13,76		1,19
Société de la raffinerie de Dunkerque (30)	Dunkerque	Raffinage de pétrole : carburants et lubrifiants	1004023	2841	459,3		266,6

a. dont Pb : 7527 kg/an, Zn : 1641 kg/an et Cd : 220 kg/an. b. dont Pb : 118 kg/an, Zn : 2473 kg/an et Cd : 4 kg/an.
c. dont Pb : 308 kg/an, Zn : 2243 kg/an et Cd : 15 kg/an. d. dont Pb : 994 kg/an, Zn : 375 kg/an et Cd : 47 kg/an. * Prise en compte des émissions diffuses.

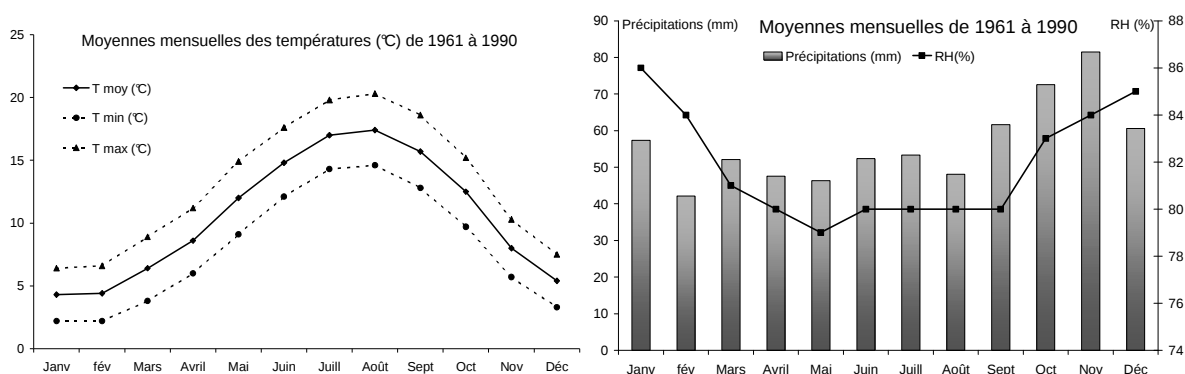
Les numéros entre parenthèses correspondent à ceux répertoriés sur la figure 5

2. Contexte météorologique

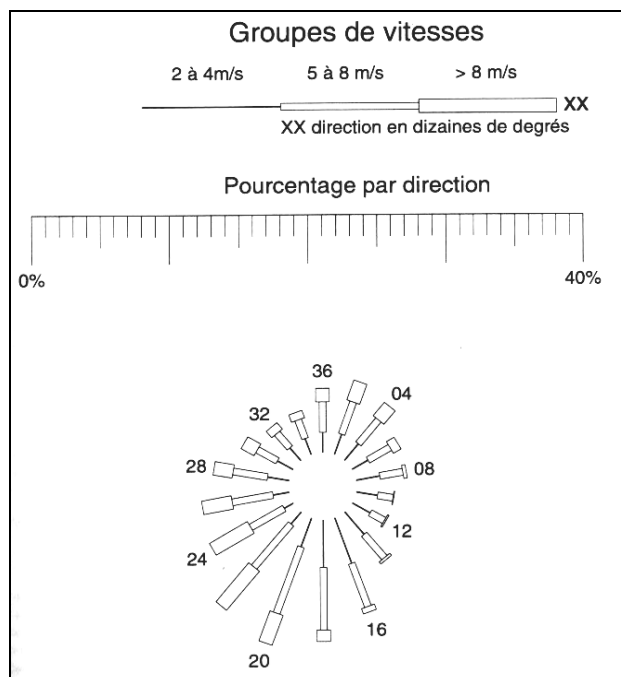
De type océanique tempéré, le climat, à Dunkerque, présente des amplitudes thermiques saisonnières faibles et des précipitations régulières tout au long de l'année (676 mm en moyenne par an). La quantité des pluies est sensiblement la même à Dunkerque et à Toulouse (656 mm/an). Par contre, les jours de pluie sont fréquents, avec, en moyenne, 120 jours/an. La température et l'humidité relative moyennes annuelles sont de 10,5 °C et 82 %, respectivement. Le caractère septentrional procure à la zone d'étude un ensoleillement réduit et des hivers relativement froids (4,3°C/an). Les vents dominants sont le *suroît*, vent en provenance du sud-ouest et le *nordet*, vent soufflant du nord-est.

Trois stations météorologiques, référencées m1, m2 et m3 sur la figure 5, enregistrent la température, la pression, l'humidité relative, le volume des précipitations, la vitesse et la direction du vent. La figure 6 présente les moyennes météorologiques mensuelles obtenues à partir des données Météo France de 1961 à 1990⁴ à la station m1. Il est à signaler que l'agglomération de Dunkerque est soumise aux phénomènes de brises de mer, qui se manifestent au printemps et en été.

Figure 6 : Moyennes mensuelles des températures, des précipitations, de l'humidité relative, de la vitesse et de la direction des vents, mesurées à Dunkerque de 1961 à 1990 (station m1 Météo France).



⁴ Normales climatiques Période 1961 – 1990. Tome 1 – Stations de métropole. Division climatologie et banques de données – Service central d'exploitation de la météorologie. Météo France.

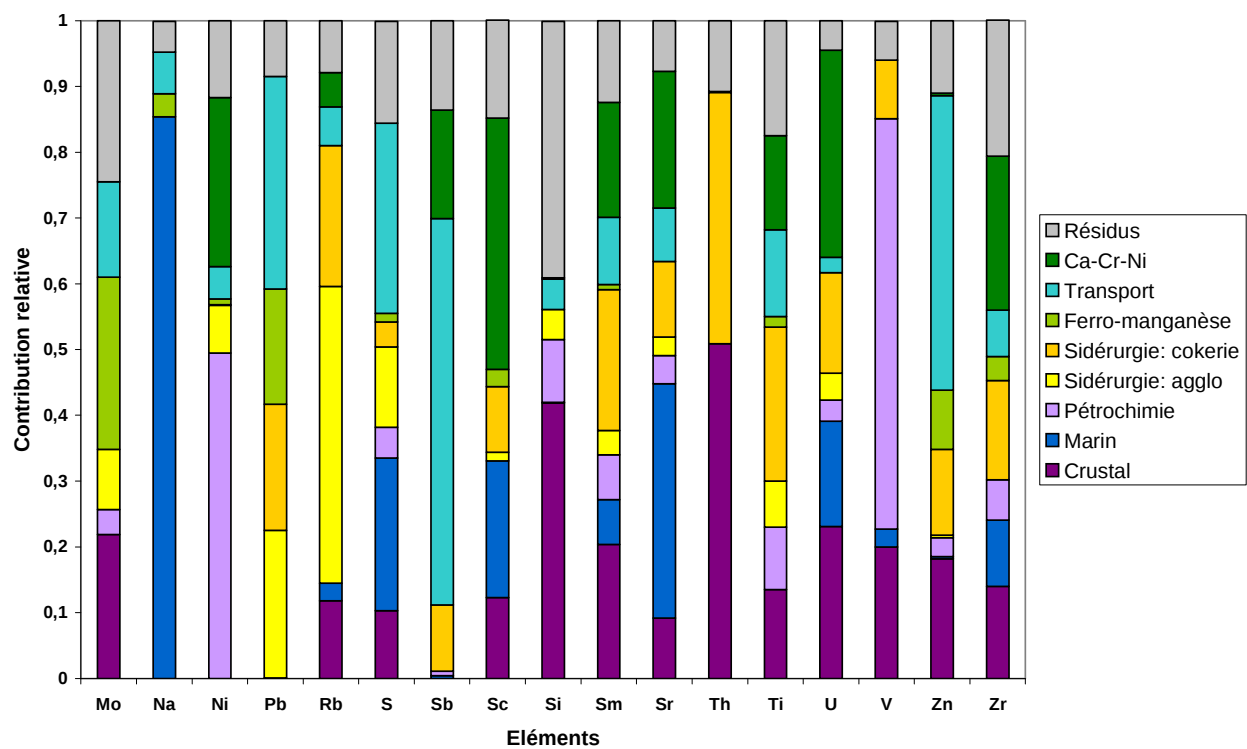
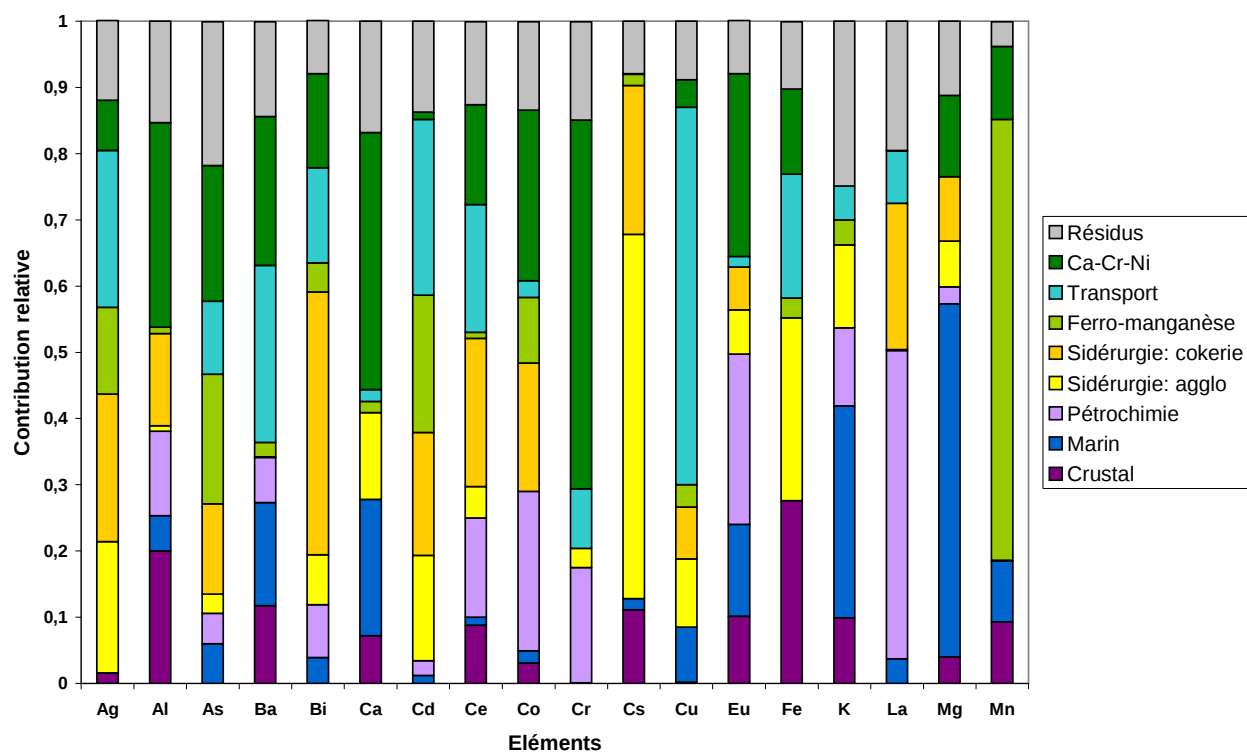


3. Travaux antérieurs sur la zone d'étude

Les nombreuses sources d'émission de polluants et les phénomènes météorologiques locaux font de l'agglomération de Dunkerque un cas d'étude représentatif de l'effet du développement industriel et urbain sur la qualité de l'air sous influence marine. Depuis quelques années, des travaux menés dans la zone de Dunkerque ont permis d'identifier et d'évaluer l'impact des sources d'émissions industrielles sur la pollution atmosphérique. La source la plus visible des émissions de particules est l'industrie sidérurgique, qui suscite la majeure partie des publications (Bourrier et Desmati, 2007; Choël *et al.*, 2007; Dagher *et al.*, 2007; Deboudt *et al.*, 2004; Lamaison, 2006; Ledoux, 2003, 2003; Ledoux *et al.*, 2006; Ledoux *et al.*, 2006; Ledoux *et al.*, 2004). Ainsi, sur la figure 7 sont présentées les contributions relatives modélisées des sources (modèle source – récepteur *Positive Matrix Factorization* PMF) aux concentrations en éléments présents dans les PM₁₀ (Lamaison, 2006). Les travaux sur les COV et la dynamique atmosphérique sont plus rares (Badol, 2005; Badol *et al.*, 2004; Bigot *et al.*, 2003; Cuny *et al.*, 2002).

Le projet IRENI sur les aérosols atmosphériques est basé sur deux approches concertées et complémentaires. La première porte sur le comportement et les impacts de l'aérosol d'origine industrielle. Elle fait appel à des mesures de terrain. La seconde traite des interactions entre les COV oxygénés et les aérosols. Elle utilise des études de laboratoire (2006; Aboukaïs *et al.*, 2006). Les travaux de thèse s'inscrivent clairement dans la première approche tout en bénéficiant des avancées de la seconde, pour l'interprétation des observations au niveau de la particule individuelle. Des résultats partiels des travaux de thèse ont été présentés lors de congrès (Aboukaïs *et al.*, 2006; Rimetz-Planchon *et al.*, 2006; Rimetz-Planchon *et al.*, 2006; Rimetz-Planchon *et al.*, 2005, 2006, 2007; Rimetz *et al.*, 2005, 2006; Rimetz *et al.*, 2006, 2006; Sobanska *et al.*, 2006).

Figure 7 : Contributions relatives de chaque source aux concentrations de chaque élément et issues du modèle PMF (Lamaison, 2006).



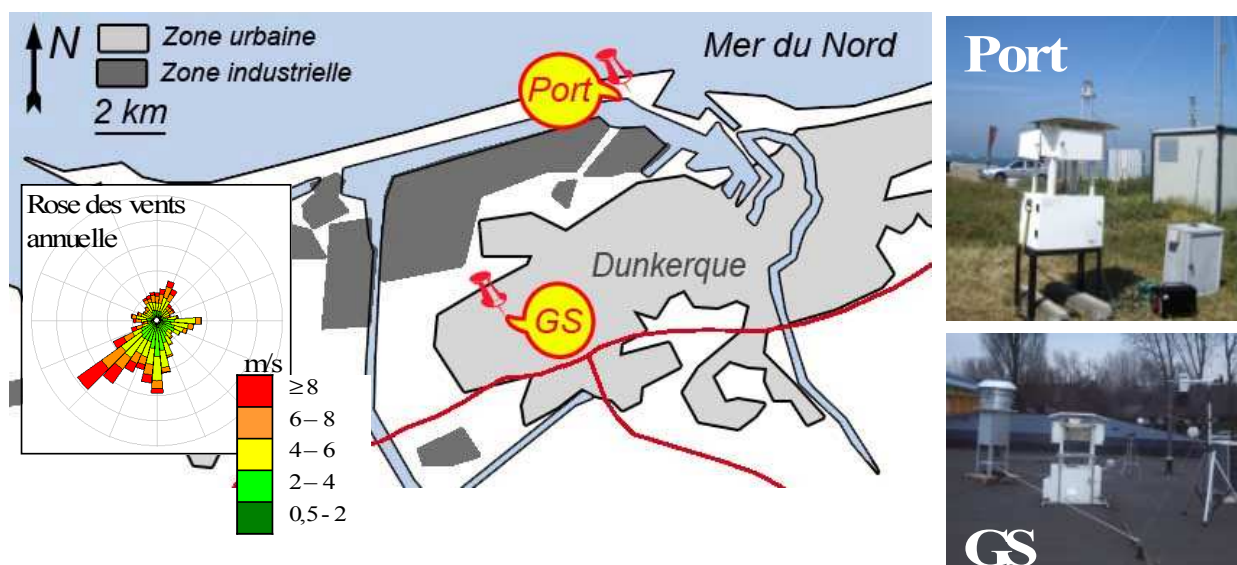
4. Objectifs et stratégie de recherche

L'analyse des travaux antérieurs sur la pollution atmosphérique de la zone de Dunkerque indique que l'approche sources – récepteurs a été la plus utilisée. Nous proposons une analyse plus complète de la qualité de l'air basée sur des mesures de concentrations en plusieurs polluants, par un réseau de surveillance installé sur la totalité de la zone, pendant une longue période. Couplée aux données météorologiques, cette étude apporte un complément indispensable à la recherche des régimes de pollution et à la mise en évidence de la variabilité spatio-temporelle des concentrations en polluants (Aldrin et Haff, 2005; Castanho et Artaxo, 2001; Flemming *et al.*, 2005; Gong *et al.*, 2005; Harrison *et al.*, 1997). Les nombreux travaux publiés de part le monde, montrent que le niveau des connaissances sur la formation et le vieillissement des aérosols de pollution, par nucléation, coagulation et condensation, ne permet pas encore de décrire la complexité des phénomènes au niveau moléculaire et au niveau de la particule individuelle (Chabas et Lefevre, 2000; Choël *et al.*, in press; Figler *et al.*, 1996; Kasparian *et al.*, 1998; Krueger *et al.*, 2004; Machemer, 2004; Moreno *et al.*, 2003; Okada *et al.*, 2001; Paoletti *et al.*, 1999; Rietmeijer et Janeczek, 1997; Umbria *et al.*, 2004; Utsunomiya *et al.*, 2004; Zou et Hooper, 1997).

La zone de Dunkerque est représentative de beaucoup d'autres zones portuaires dans le monde. Le premier objectif de l'étude est d'identifier les principaux régimes de pollution rencontrés dans la zone de Dunkerque. Le second objectif est de déterminer les concentrations des différents constituants des PM₁₀, fraction inhalable de l'aérosol, en fonction de leur taille. Le troisième objectif est d'acquérir des informations élémentaires et moléculaires au niveau de la particule individuelle, qui renseignent sur ses transformations dans une masse d'air d'origine marine et traversant une zone d'activités anthropiques.

Pour atteindre le premier objectif, nous avons utilisé les mesures de polluants effectuées par ATMO Nord Pas-de-Calais. La base de données est analysée par des méthodes statistiques mono et multivariées (cf. chapitre III). Les résultats mettent en évidence deux régimes de pollution prédominants, qui permettent de mieux cibler et de réduire les campagnes de prélèvements des PM₁₀. Ainsi, le choix de deux sites d'échantillonnage apparaît suffisant pour décrire la contribution des sources locales aux PM₁₀. Ils sont présentés en figure 8.

Figure 8 : Localisation des sites de GS et du Port et rose des vents annuelle à Dunkerque.



Le site de Grande Synthe (GS) est installé dans un quartier résidentiel sur le toit d'une école primaire et en aval de la zone industrielle côtière sous les vents dominants en conditions anticycloniques (secteur NNE). La station ATMO de GS, de typologie urbaine (ADEME, 2002), se situe à 50 m de notre site d'échantillonnage. GS est également influencé par le trafic local et autoroutier. Le site du Port Est (Port), de typologie industrielle (ADEME, 2002), est représentatif de l'apport des activités anthropiques aux PM_{10} dans les conditions de dépression caractérisées par des vents dominants de secteur SO. La distance de 2,5 km entre les deux sites, parcourue en 12 min par des masses se déplaçant à 3,5 m/s (12,6 km/h), est, à priori, peu propice à l'observation de transformations chimiques de longue durée mais est imposée de façon à réduire la dispersion des émissions de la zone d'activité.

La stratégie d'échantillonnage consiste en des prélèvements par filtration et par impaction des PM_{10} par incréments de 6 heures, 12 heures ou 5 jours menés simultanément sur les deux sites d'échantillonnage (GS et Port). Les techniques de filtration classiques s'avèrent adaptées à l'échantillonnage des éléments métalliques et du carbone élémentaire (EC) mais sont responsables d'artéfacts liés à l'absorption de composés gazeux et la volatilisation d'espèces semi-volatiles telles que certaines espèces ioniques (sulfate, nitrate, ammonium, chlorure) et organiques (OC).

Ces artefacts entraînent une surestimation ou une sous-estimation des concentrations réellement présentes dans les aérosols, et dépendantes des conditions de températures, d'humidité relative et de prélèvement (débit de pompage, type de filtre) (Chow et Watson, 1998; Claes *et al.*, 1998; Keck et Wittmaack, 2005; Keck et Wittmaack, 2005; Keck et Wittmaack, 2006; Kitto et Colbeck, 1999; Pathak et Chan, 2005; Schaap, 2003; Schaap *et al.*, 2004). Le prélèvement des espèces ioniques inorganiques semi-volatiles nécessite l'emploi de la technique du dénuder Filter Pack (Acker *et al.*, 2004; Charron, 1999; Chen *et al.*, 2003; Coddeville *et al.*, 2004; Hering *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 1996; McCurdy *et al.*, 1999; Pathak et Chan, 2005; Pathak *et al.*, 2004; Sauvage *et al.*, 2000; Schaap *et al.*, 2004) (cf. chapitre II).

L'utilisation simultanée de deux impacteurs (E)LPI (*Low Pressure Impactor*, Dekati Ltd.) (cf. chapitre II) sur les deux sites d'échantillonnage, permet de discriminer les PM₁₀ selon leur diamètre aérodynamique dans la gamme 0,1 à 10 µm et de comparer les apports spécifiques des activités urbaines et industrielles de l'agglomération de Dunkerque.

La pertinence des mesures quantitatives des éléments, des ions inorganiques et de la fraction carbonée (EC, OC) est tributaire de la qualité et des quantités de matière particulaire prélevées. Les techniques analytiques, ICP-AES pour les éléments majeurs, ICP-MS pour les éléments mineurs et traces (Azimi *et al.*, 2003; Hoenig, 2001; Lamaison, 2006), chromatographie ionique pour les ions et analyseur thermo-optique pour EC et OC (Aymoz, 2005), sont détaillées dans le chapitre II.

Les prélèvements des particules individuelles par impaction relèvent de la même démarche et sont menés simultanément avec les prélèvements par filtration sur les deux sites d'échantillonnage. Toutefois, les temps de prélèvement sont relativement courts (30 min) pour une bonne dispersion des particules sur le support de collecte.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de caractériser la morphologie des particules, avec une résolution adaptée à la taille des objets (Buffat, 1999; Grasserbauer, 1983; Jambers *et al.*, 1999). La microscopie optique est, quant à elle, limitée en résolution spatiale en raison des phénomènes de diffraction optique mais est adaptée aux conditions *in situ*. L'analyse chimique des particules dans leur globalité ne permet pas de mettre en évidence l'hétérogénéité des particules. Le MEB couplé à une sonde de spectrométrie X en dispersion d'énergie (EDS) est appliqué avec succès à la microanalyse élémentaire des particules individuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 µm³.

Cette technique renseigne sur la composition moléculaire dans le cas où la particule est constituée d'une même espèce dans le volume analysé (mélange externe). En revanche, dans le cas de mélanges d'espèces (mélange interne), l'analyse élémentaire ne permet pas d'atteindre cette information moléculaire (Choël *et al.*, in press; Ebert *et al.*, 2000; Jambers *et al.*, 1996; Ledoux *et al.*, 2006; Van Borm *et al.*, 1990; Van Malderen *et al.*, 1996). La technique MEB-EDS est plus efficace si elle est associée à une recherche automatique des particules individuelles (Buffat, 1999; Choël, 2005; Choël *et al.*, 2007; Choël *et al.*, 2006; Choël *et al.*, 2005). Celle du MEB-EDS dit environnemental (MEBE-EDS) permet de travailler à pression réduite de vapeur d'eau, et ainsi, de limiter la dégradation de certaines espèces (Szaloki et al., 2000; Szaloki et al., 2001). Le MEB-EDS automatisé et le MEBE-EDS appliqués dans le cadre de notre étude.

L'utilisation de la microspectrométrie et de l'imagerie Raman permet d'obtenir une information moléculaire avec une résolution spatiale de l'ordre du μm^3 dans des conditions *in situ* (Batonneau *et al.*, 2004; Batonneau *et al.*, 2000; Batonneau *et al.*, 2001; Batonneau *et al.*, 2006; Lee et Chan, 2007; Nelson *et al.*, 2001; Potgieter-Vermaak et Van Grieken, 2006; Sobanska, 1999a; Sobanska *et al.*, 2006; Sobanska *et al.*, 2002; Sobanska *et al.*, 1999b; Stefaniak *et al.*, 2006). Son association avec la cartographie élémentaire par MEBE-EDS et les méthodes multivariées de traitement des spectres de type *Multi Curve Resolution* (MCR) apportent des informations uniques sur les mélanges internes des particules élémentaires.

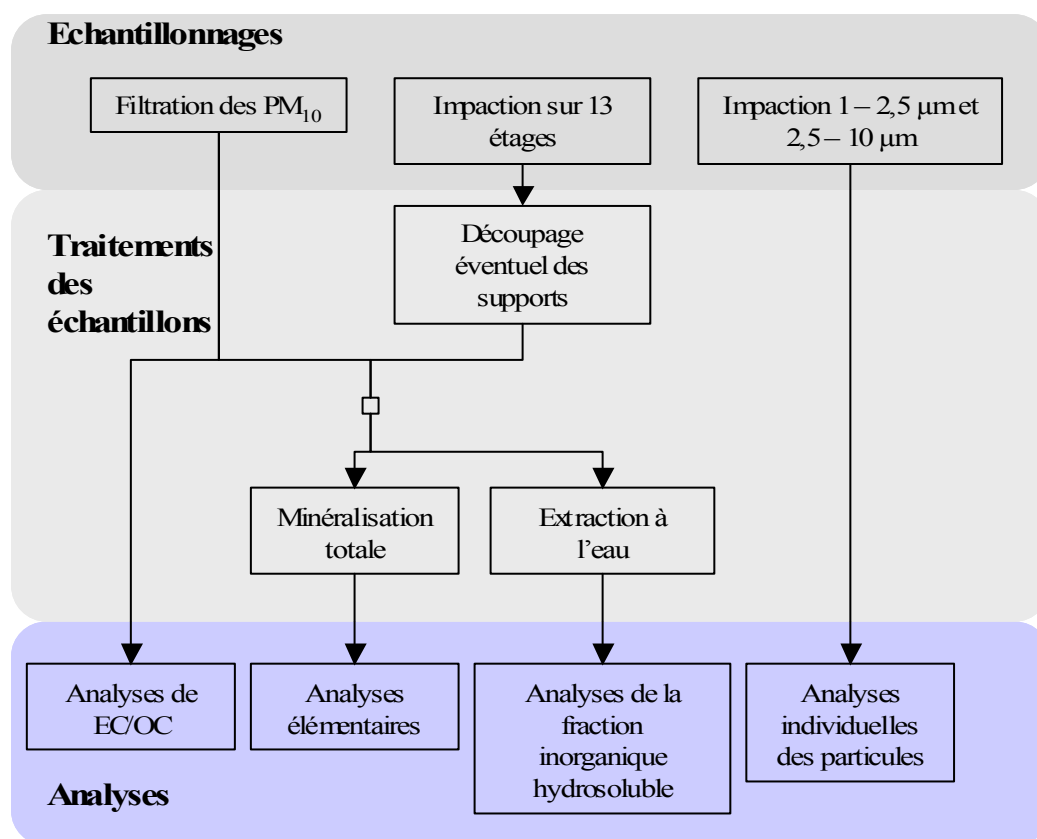
L'utilisation de la spectrométrie de masse par la technique TOF-SIMS offre la possibilité d'explorer la surface des particules (≈ 3 nm d'épaisseur) avec une résolution latérale de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$ (Falgayrac, 2006). Toutes ces informations complémentaires obtenues ont l'ambition d'imaginer des scénarii de phénomènes de nucléation, de coagulation entre particules et de condensation d'espèces, qui sont susceptibles de se produire dans les masses d'air qui traversent la zone urbano-industrielle de Dunkerque.

Chapitre II :

Matériel et Méthodes

Dans ce chapitre, sont décrits, d'une part, les différentes techniques de prélèvement et d'analyse des échantillons et, d'autre part, les principaux outils de traitement des résultats utilisés. La figure 9 résume la méthodologie mise en œuvre à chaque campagne d'échantillonnage. Elle traduit une stratégie privilégiant la mesure de nombreux paramètres, au moyen de diverses techniques complémentaires, sur de courtes périodes, afin de caractériser au mieux l'aérosol.

Figure 9 : Méthodologie globale appliquée durant les campagnes



1. Prélèvement des PM₁₀ et analyses de leur composition chimique

1.1. Choix des espèces analysées

Les espèces analysées aux cours de notre étude sont le Carbone Organique (OC) et Elémentaire (EC), les ions inorganiques et les métaux. Une attention particulière a été portée sur la fraction inorganique des aérosols pour les raisons suivantes :

- L'agglomération dunkerquoise, très proche de la mer, est soumise à de fortes émissions d'aérosols marins. Ces aérosols, émis sous forme liquide et dont la composition s'approche de celle de l'eau de mer, sont très riches en éléments et composés dissous. Cette fraction inorganique hydrosoluble peut représenter jusqu'à 90 % de la masse des PM₁₀ en milieu côtier (Desboeufs, 2001).
- En zone urbaine, la fraction inorganique des PM₁₀ comprend principalement le nitrate et le sulfate, qui se doivent d'être étudiés en raison de leurs impacts reconnus sur les écosystèmes et cités dans l'introduction. La formation du nitrate peut également affecter le cycle de l'ozone troposphérique (Khoder, 2002; Schaap, 2003) et la présence du sulfate joue un rôle important dans le changement climatique. Le nitrate et le sulfate particuliers peuvent être émis de façon primaire dans l'atmosphère mais sont majoritairement issus de l'oxydation hétérogène des oxydes d'azote et de soufre (cf. Annexe 1).
- Le choix des métaux analysés porte sur leur impact sanitaire et sur leur caractère de traceur de sources. Certains éléments ont des effets néfastes sur la santé et sont soumis à la réglementation européenne. C'est le cas de Pb, dont la concentration limite annuelle est de 500 ng/m³ (Directive n° 1999/30/CE du 22 avril 1999), mais aussi de As, Cd et Ni, dont les valeurs cibles sont respectivement de 6, 5 et 20 ng/m³ (Directive n° 2004/107/CE du 15 décembre 2004). De plus, d'autres éléments traces, tels que Zn ou Cr, bien que non réglementés dans l'air ambiant, sont toxiques pour les écosystèmes et la santé (Ghio et Samet, 1999; Kampa et Castanas). Par ailleurs, certains éléments peuvent être considérés en tant que traceurs de sources industrielles (ex : Fe, Rb, Cr, Ni, La) et urbaines (ex : Sb, Cu) (Lamaison, 2006).

1.2. Prélèvements par filtration en vue de l'analyse globale

En vue de l'analyse de la composition globale des PM_{10} , les particules sont collectées par filtration à bas débit (10 L/min) via un préleveur séquentiel Partisol Spéciation 2300 (R&P Co. Inc, Albany, USA). Ce système permet un échantillonnage simultané sur 4 voies, avec un enregistrement en continu des débits de pompage, de la température et de la pression atmosphérique. Chaque voie du Partisol dispose d'un système de prélèvement, nommé « cartouche de prélèvement » constitué, dans sa configuration la plus simple, d'un impacteur en entrée, permettant l'élimination des particules de diamètre aérodynamique supérieur à 10 μm , suivi d'un filtre de collecte (Figure 10).

Figure 10 : Photo du Partisol 2300 et des cartouches de prélèvement



Les paramètres de fonctionnement de ce préleveur (débit d'aspiration et diamètre de coupure) sont comparables aux caractéristiques de la respiration humaine. La fraction particulaire collectée est donc considérée comme représentative de la fraction inhalable des particules atmosphériques. Différents types de filtre sont choisis en fonction des espèces étudiées et des outils analytiques utilisés (Tableau 2).

Tableau 2 : Types de filtres utilisés pour les prélèvements des PM10 à l'aide du Partisol 2300

Echantillonnage	Analyse
Membranes en Téflon Zéfluor™ (φ 47 mm, porosité 1µm, Pall Gelman)	Analyses élémentaires par ICP-AES et ICP-MS après minéralisation totale sous micro-ondes et sous pression.
Filtres en fibre de quartz QMA (φ 47 mm, Whatman®) préalablement grillés pendant 2h à 500°C	Analyse de EC et OC par méthode thermo-optique
Membrane en Téflon Fluoropore™ (φ 47 mm, porosité 1µm, Millipore) utilisée avec un système <i>Denuder Filter Pack</i>	Analyse de la fraction inorganique soluble par chromatographie ionique (sodium, ammonium, potassium, chlorure, nitrate et sulfate) et par ICP-AES (calcium, magnésium, fer,...)

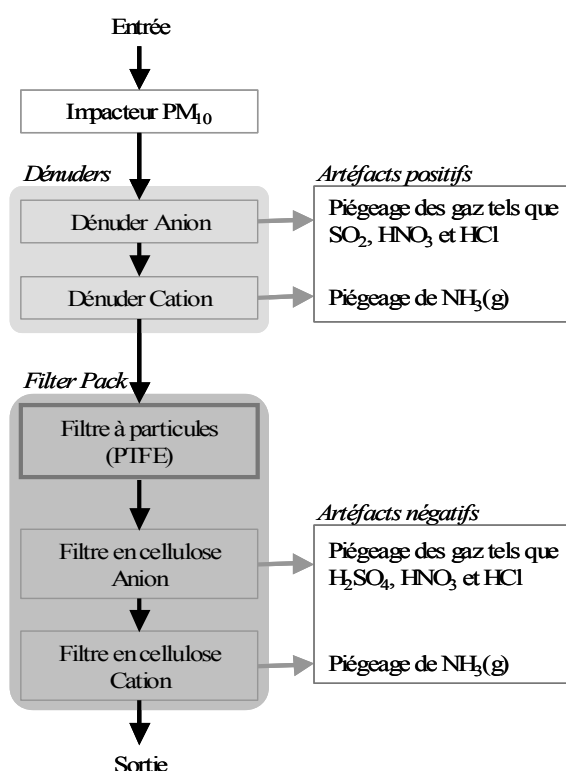
1.3. Echantillonnage et analyse des ions inorganiques

L'échantillonnage des espèces ioniques inorganiques, telles que le sulfate, le nitrate, l'ammonium et le chlorure nécessite des précautions particulières, notamment la préparation des cartouches de prélèvement, l'extraction des échantillons sous air purifié, le prélèvement à faible débit pour limiter ainsi la volatilisation et l'utilisation d'un système d'échantillonnage de type dénuder Filter Pack (Koutrakis et al., 1992).

La préparation des cartouches de prélèvement dénuder Filter Pack et l'extraction des échantillons sont effectuées dans une boîte à gant, balayée par de l'air purifié⁵. Le système dénuder filter pack CHEMCOMB (R&P) est composé d'un impacteur en acier inoxydable en entrée, suivi du système dénuder constitué d'un cylindre creux en acier inoxydable à l'intérieur duquel sont disposés deux dénuders en verre en série, et d'un système filter pack en téflon en sortie, le tout relié au système de pompage du Partisol. Le système filter pack se compose de trois supports de filtre en série (Figure 11).

⁵ Air filtré sur 3 adsorbants : Silicagel, Purafil et charbon actif

Figure 11 : Montage d'un dénuder filter pack



Les dénuders en verre possèdent une structure en nid d'abeilles et sont enduits d'une solution d'absorption adaptée, permettant de piéger les gaz par réactions acido-basiques (Tableau 3).

Tableau 3 : Solutions d'imprégnation des dénuders et des filtres en cellulose

Objectifs	Solutions d'imprégnation
Piégeage des espèces acides	10 mL (pour les dénuders DA) et 300 µL (pour les filtres en cellulose CA) de KOH à 5,6 g/L en solution dans du méthanol.
Piégeage de l'ammoniac	10mL (pour les dénuders DC) et 300µL (pour les filtres en cellulose CC) d'acide citrique à 20 g/L en solution dans du méthanol.

Le dénuder Anion (DA) piège les gaz acides et le dénuder Cation (DC), les gaz basiques, principalement l'ammoniac. Le flux d'air et de particules, à priori épuré des gaz interférents, arrive ensuite sur le filter pack. Les particules sont collectées sur un filtre en Téflon (Fluoropore™ ϕ 47 mm, porosité 1µm, Millipore). Les espèces éventuellement re-volatilisées, en aval du filtre à particules, sont piégées sur deux filtres en cellulose imprégnés (grade 40, ϕ 47 mm, Whatman®), le premier destiné aux anions (CA), et le second aux cations (CC).

La manipulation délicate des dénuders peut entraîner d'importantes contaminations en sulfate, nitrate, chlorure et ammonium et différents tests ont été menés afin de limiter les sources de contamination et ainsi de pouvoir prélever les échantillons sur des temps courts (12 h). Avant leur première utilisation les dénuders sont rincés abondamment à l'eau distillée, envoyée à fort débit dans les alvéoles. Les DA et les DC sont nettoyés séparément et différemment suivant une adaptation du protocole utilisé dans le cadre du programme MERA (Coddeville et al., 2004; Sauvage et al., 2000) (cf. Annexe 2). Avant leur imprégnation, les dénuders sont rincés avec 10 mL de leur solution d'extraction respective (Tableau 4) puis parfaitement séchés.

Tableau 4 : Solutions d'extraction des dénuders et des filtres

dénuders (DA) et filtre en cellulose anion (CA)	15 mL d'H ₂ O ₂ 0,3% dans de l'eau ultrapure
dénuders (DC) et filtre en cellulose cation (CC)	15 mL d'HNO ₃ 0,01N dans de l'eau ultrapure
Filtre en Téflon (PTFE)	15 mL d'eau ultrapure

Les teneurs en ions solubles après lavage ont été vérifiées par chromatographie ionique (cf. Annexe 3). Cette dernière étape de lavage s'est révélée importante dans la diminution des niveaux de blanc comme le montre le tableau 5.

Tableau 5 : Concentrations en Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ et NH₄⁺ lors de 2 extractions successives d'un même dénuder venant d'être nettoyé.

C (µg/dénuders)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
Extraction 1	0,7	1,3	1,3	7,9
Extraction 2	0,2	0,4	0,5	2,0

L'eau oxygénée est apparue comme l'une des sources majeures de contamination en anions. Une attention particulière doit être portée sur sa qualité (norme « suprapur ») et sa conservation (au froid, à l'abri de la lumière et enfermée dans un sac en plastique). Une fois ouverte, la solution ne se conserve pas plus de trois semaines. Le méthanol est de qualité HPLC, utilisé habituellement pour l'analyse des acides organiques par chromatographie ionique.

Le KOH et l'acide citrique utilisés sont de qualité « puriss » (Fluka). Les bouteilles sont enfermées dans des sacs en plastique et stockées dans un endroit sec. L'acide nitrique utilisé est de qualité « suprapur ».

L'imprégnation et l'extraction des dénuders demandent une certaine dextérité et est effectuée dans une boîte à gants. Une fois les dénuders imprégnés, ils sont mis à sécher dans la boîte à gant. Il est indispensable qu'ils soient parfaitement secs.

Ils sont ensuite bouchés de chaque côté et stockés individuellement dans un sac en plastique à 4°C jusqu'à leur utilisation dans la semaine qui suit leur conditionnement.

Après l'échantillonnage, les dénuders et les filtres sont extraits par les solutions décrites dans le tableau 4. L'eau oxygénée permet d'oxyder les nitrites en nitrates et les sulfites en sulfates, les nitrites et les sulfites étant instables en solution. L'acide nitrique permet de maintenir les cations sous forme d'ions et d'éviter l'adsorption sur les parois du flacon. Les aliquotes sont stockés à 4 °C dans des flacons en HDPE. Chaque échantillon est soumis une demi-heure aux ultrasons juste avant son analyse par chromatographie ionique.

L'analyse est réalisée par chromatographie ionique (DX 120, Dionex) à détection conductimétrique⁶. Pour la mesure des cations, deux colonnes ont été testées, la CS12 et la CS16. La CS16 permet une bien meilleure séparation du sodium et de l'ammonium contrairement à la CS12 mais ne permet pas la quantification du calcium et du magnésium. Les conditions analytiques sont indiquées en Annexe 3. Les concentrations totales pour ces deux derniers éléments sont analysées par ICP-AES.

1.3.1. Validation du protocole

Afin de valider le protocole opératoire, plusieurs tests sont effectués. Ils concernent les niveaux de concentrations dans les blancs, la reproductibilité des mesures, l'efficacité de piégeage des dénuders et la comparaison des montages « avec » et « sans » dénuders.

- *Concentrations dans les blancs et problèmes de contamination*

Le tableau 6 présente les concentrations en ions chlorure, nitrate, sulfate et ammonium mesurées dans les dénuders, les filtres en Téflon et les filtres en cellulose blancs (procédure et terrain⁷). Les concentrations obtenues dans les filtres en Téflon blancs ne sont pas détectables. D'importants problèmes de contamination sont rencontrés pour les dénuders et les filtres en cellulose. Les blancs de terrain ne sont pas significativement différents des blancs de procédure. Nous les avons regroupés sous le nom générique de « blancs ». Les niveaux très élevés rencontrés au cours de la campagne test sont liés au nombre trop important de manipulateurs durant cette campagne d'ajustement des protocoles.

⁶ Optimisation du protocole de prélèvement et d'analyse par chromatographie ionique des principaux ions qui composent la fraction inorganique soluble des aérosols atmosphériques, H. Colot, Stage DUT, 2005, Ecole des Mines de Douai.

⁷ Les blancs de terrain sont, contrairement aux blancs de procédure, les échantillons amenés sur le terrain sans prélèvement et qui subissent les mêmes traitements que les échantillons. Les blancs de procédure concernent les dénuders et filtres restés au laboratoire.

Tableau 6 : Concentrations en ions majeurs dans les dénuders et filtres en cellulose blancs en µg/filtre ou par dénuder mesurées par chromatographie ionique.

Espèces	Campagne test	Hiver 2006	Eté 2006
Dénuders			
Cl ⁻	5,0 ± 2,8	0,7 ± 0,5	0,7 ± 0,2
NO ₃ ⁻	6,0 ± 0,8	1,7 ± 1,7	3,6 ± 1,6
SO ₄ ⁻	35,4 ± 7,4	3,5 ± 0,9	4,1 ± 0,8
NH ₄ ⁺	6,2 ± 6,4	6,2 ± 2,1	19,4 ± 9,4
Filtres en cellulose			
Cl ⁻	2,0 ± 1,3	n.d.	0,7 ± 0,1
NO ₃ ⁻	2,8 ± 0,4	n.d.	0,2 ± 0,4
SO ₄ ⁻	9,9 ± 1,3	n.d.	0,2 ± 0,4
NH ₄ ⁺	2,1 ± 1,1	n.d.	8,2 ± 8,4

n.d. non déterminé. Les moyennes sont calculées à partir des blancs de procédure et des blancs de terrain. N = 5

- *Détermination de l'efficacité de piégeage des dénuders*

Deux dénuders identiques sont installés en série dans une même cartouche de prélèvement. Le second dénuder joue le rôle de dénuder de garde. Deux tests comprenant chacun deux essais sont réalisés, le premier à Douai (site trafic du réseau de surveillance de la qualité de l'air ATMO Nord Pas-de-Calais) et le second à Grande Synthe (site urbain de l'agglomération de Dunkerque). Le tableau 7 présente les concentrations, en sulfate, nitrate et ammonium, mesurées dans les dénuders et dénuders de garde. Les concentrations en ions dans les dénuders de garde sont inférieures aux limites de détection. Les dénuders piègent donc correctement les espèces gazeuses dans les conditions météorologiques et d'émissions de l'étude.

Tableau 7 : Résultats des tests d'efficacité de piégeage des dénuders (en µg/m³). Essai I : Douai. Avril 2005 ; Volume d'air prélevé : 32m³ et Essai II : Gde Synthe (Dunkerque). Avril 2005 ; Volume d'air prélevé : 2,4m³

ESSAI I	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	ESSAI II	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Test 1				Test 1			
Dénuder	4,0	< 0,5	4,6	Dénuder	30,5	< 0,5	< 0,3
Dénuder de garde	< 0,8	< 0,5	< 0,3	Dénuder de garde	< 0,8	< 0,5	< 0,3
Test 2				Test 2			
Dénuder	4,9	< 0,5	3,9	Dénuder	33,8	< 0,5	< 0,3
Dénuder de garde	1,3	< 0,5	< 0,3	Dénuder de garde	< 0,8	< 0,5	< 0,3

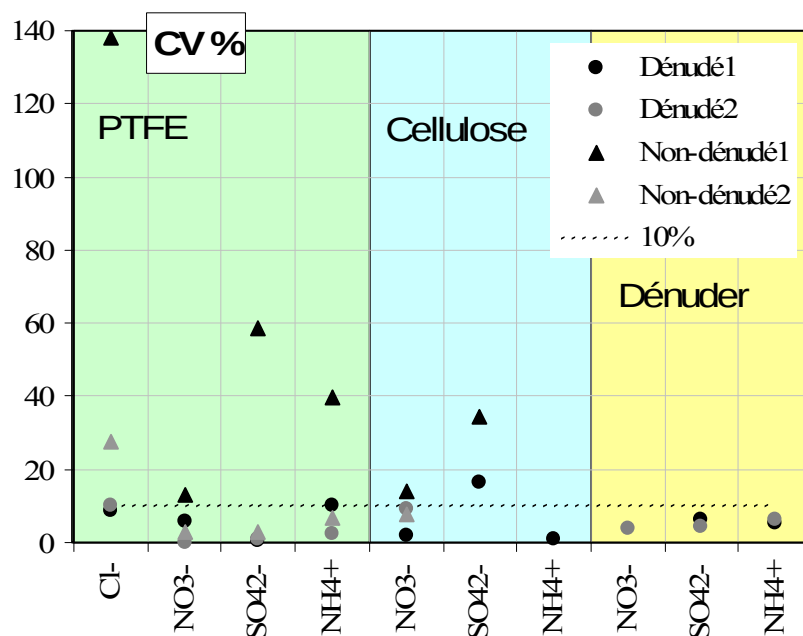
- *Calcul de la reproductibilité*

4 séries de prélèvements sont menées à Douai et à Grande Synthe afin de tester la reproductibilité du protocole d'échantillonnage. Le test consiste à mettre en parallèle deux cartouches identiques avec ou sans dénuder. Pour des raisons d'échéancier, ces tests sont menés en hiver, à basses températures ($T = -3$ à $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\text{RH} > 70\%$) favorables à la condensation des espèces vers la phase particulaire. La reproductibilité s'évalue à l'aide du coefficient de variation calculé de la façon suivante :

$$\text{CV}\% = \left| \frac{C1 - C2}{\min(C1, C2)} \times 100 \right|,$$

C1, la concentration dans la cartouche 1 et C2, celle dans la cartouche 2. La figure 12 présente les résultats pour des montages avec dénuders (« dénudé ») et sans dénuder (« non dénudé »). CV est inférieur à 10 % dans la majorité des cas. Notre protocole est donc satisfaisant. Les plus mauvais résultats sont observés dans le cas de filtres non-dénudés.

Figure 12 : Coefficient de variation CV (%) des concentrations en chlorure, nitrate, sulfate et ammonium dans les dénuders, les filtres en PTFE et les filtres en cellulose



- *Comparaison « avec » et « sans » dénuder*

Le tableau 8 regroupe les concentrations en nitrate, sulfate et ammonium mesurées dans les filtres en cellulose et en Téflon (PTFE) pour un montage « avec » ou « sans » dénuder, lors de deux essais, l'un à Douai, et l'autre à Grande Synthe.

Aucun artéfact ne semble modifier les concentrations sur le filtre en PTFE dans les conditions météorologiques étudiées. Cependant, La présence d'un dénuder semble améliorer la reproductibilité. Les concentrations, en sulfate et ammonium, dans le filtre en cellulose sont plus importantes dans le cas du montage sans dénuder, ce qui correspond à une absorption du SO₂(g) et de NH₃(g) présents dans l'atmosphère. Les dénuders sont utilisés de façon à obtenir une meilleure reproductibilité ainsi qu'un aperçu de la répartition des espèces entre les phases gazeuse et particulaire.

Tableau 8 : Concentrations en nitrate, sulfate et ammonium dans les filtres en cellulose et en PTFE pour des montages avec et sans Dénuder et Coefficient de Variation (CV %).

Espèces analysées	Sans Dénuder	Avec Dénuder	CV (%)
Essai 1			
Nitrate (µg/m ³ d'air)	Cellulose : 0,5 PTFE : 11,5	Cellulose : 0,5 PTFE : 10,7	Cellulose : 0 % PTFE : 7 %
Sulfate (µg/m ³ d'air)	Cellulose : <LD PTFE : 8,5	Cellulose : <LD PTFE : 8,2	Cellulose : <LD PTFE : 4 %
Ammonium (µg/m ³ d'air)	Cellulose : <LD PTFE : 221,4	Cellulose : <LD PTFE : 210,9	Cellulose : < LD PTFE : 5 %
Essai 2			
Nitrate (µg/m ³ d'air)	Cellulose : 0,2 PTFE : 1,6	Cellulose : 0,2 PTFE : 1,1	Cellulose : 0 % PTFE : 31 %
Sulfate (µg/m ³ d'air)	Cellulose : 4,0 PTFE : 0,9	Cellulose : 0,2 PTFE : 1,0	Cellulose : 95 % PTFE : 10 %
Ammonium (µg/m ³ d'air)	Cellulose : 1,5 PTFE : 0,8	Cellulose : 0,3 PTFE : 0,8	Cellulose : 80 % PTFE : 0 %

Essai 1 : Grande Synthe. 22/02/2005. 35,4 m³ d'air prélevés. 10 L/min. PM₁₀. T_{moy} = 0,9°C

Essai 2 : Douai. 16/12/2005. 76,3 m³ d'air prélevés. 15,1 L/min. PM_{2,5}. T_{moy} = 4,1 °C.

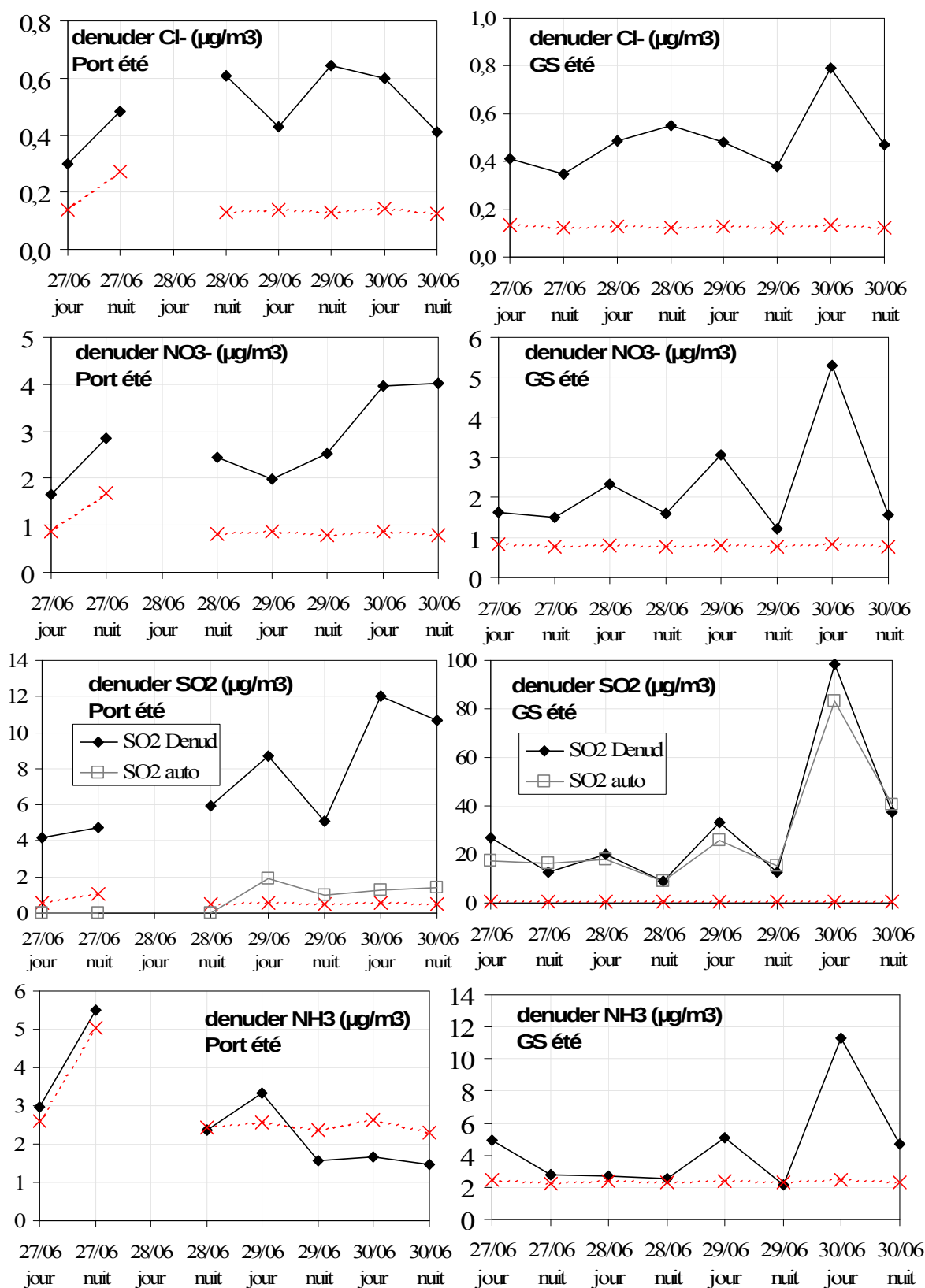
1.3.2. Application à la campagne estivale de 2006

Le montage dénuder filter pack est utilisé dans le cadre de la campagne estivale en 2006 (cf. chapitre VI). Les conditions météorologiques (T élevées) sont propices aux phénomènes de volatilisation des espèces les plus thermiquement instables. Nous proposons, dans un premier temps, de déterminer les concentrations en Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ piégées dans les dénuders afin d'avoir une estimation des teneurs présentes dans la phase gazeuse. Dans un second temps, la partition des ions entre la phase gazeuse et la phase particulaire est étudiée. Dans un dernier temps, certains phénomènes de volatilisation des espèces sont mis en évidence.

- *Concentrations dans la phase gazeuse*

Les concentrations en chlorure, nitrate et ammonium mesurées dans les dénuders, lors de chacun des prélèvements, sont présentées en figure 13. La valeur maximale du blanc terrain (BT max) est ajoutée sur chacun des graphes. La contamination n'est pas négligeable (BT max élevée, entre 22 et > 100 % de la mesure pour l'ammonium, entre 17 et 56 % pour le chlorure, entre 15 et 63 % pour le nitrate et entre 1 et 23 % pour le sulfate). Les concentrations en ammoniac au Port ne sont pas significativement différentes de la valeur du blanc terrain.

Figure 13 : Concentrations en chlorure, nitrate, dioxyde de soufre et ammoniac mesurées dans les dénuders. Pour le SO₂, comparaison avec des données d'analyseur automatique. La valeur maximale du Dénuder blanc terrain a été ajoutée en rouge pointillé sur le graphe.



Quels que soient les ions, aucune tendance n'est nettement observée au Port. A GS, les concentrations les plus importantes sont enregistrées le jour et notamment le 29 et le 30 juin. Ces deux derniers prélèvements correspondent aux journées particulièrement anticycloniques, chaudes et soumises à des brises de mer très marquées, conditions favorables à l'accumulation des polluants à GS (cf. chapitre VI).

Il a été montré que le sulfate piégé dans le dénuder est représentatif des concentrations en $\text{SO}_2(\text{g})$ dans l'atmosphère (UMEG, 2002). La figure 13 présente les concentrations en SO_2 mesurées dans les Dénuders⁸ et dans l'air par analyseur automatique⁹. Ainsi, au Port, les concentrations mesurées par l'analyseur automatique sont inférieures à celles mesurées par Dénuder. Cela s'explique par les nombreuses valeurs quart horaires non détectables par l'analyseur automatique. L'échantillonnage par Dénuder pendant 12 heures permet par contre de quantifier le SO_2 . A GS, les concentrations sont largement détectables. La comparaison des deux techniques donne de très bons résultats : pour une large gamme de concentrations atmosphériques (9 à 99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), nous obtenons une bonne corrélation ($r^2=0,96$) et une pente proche de 1 (Analyseur automatique/Dénuder = 0,87)

- *Partition entre la phase gazeuse et la phase particulaire*

Pour chacune des espèces i mesurées dans le dénuders, nous avons calculé les coefficients de partition K_i (Bian et Bowman, 2005) tels que :

$$K_i = \frac{A_i}{G_i \times M_o},$$

avec A_i , la concentration dans la phase particulaire (filtre en Téflon + filtre en cellulose) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, G_i , la concentration en phase gazeuse en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et M_o , la somme des concentrations des espèces semi-volatiles en phase particulaire (chlorure, nitrate, sulfate et ammonium) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Plus K est élevé, plus la partition tend vers la phase particulaire. Afin de prendre en compte les valeurs des blancs de terrain (BT min et BT max), $K_{i_{\min}}$ et $K_{i_{\max}}$ ont été calculés de la façon suivante :

$$K_{i_{\min}} = \frac{A_i}{(G_i - BT_{\min}) \times M_o} ; K_{i_{\max}} = \frac{A_i}{(G_i - BT_{\max}) \times M_o}$$

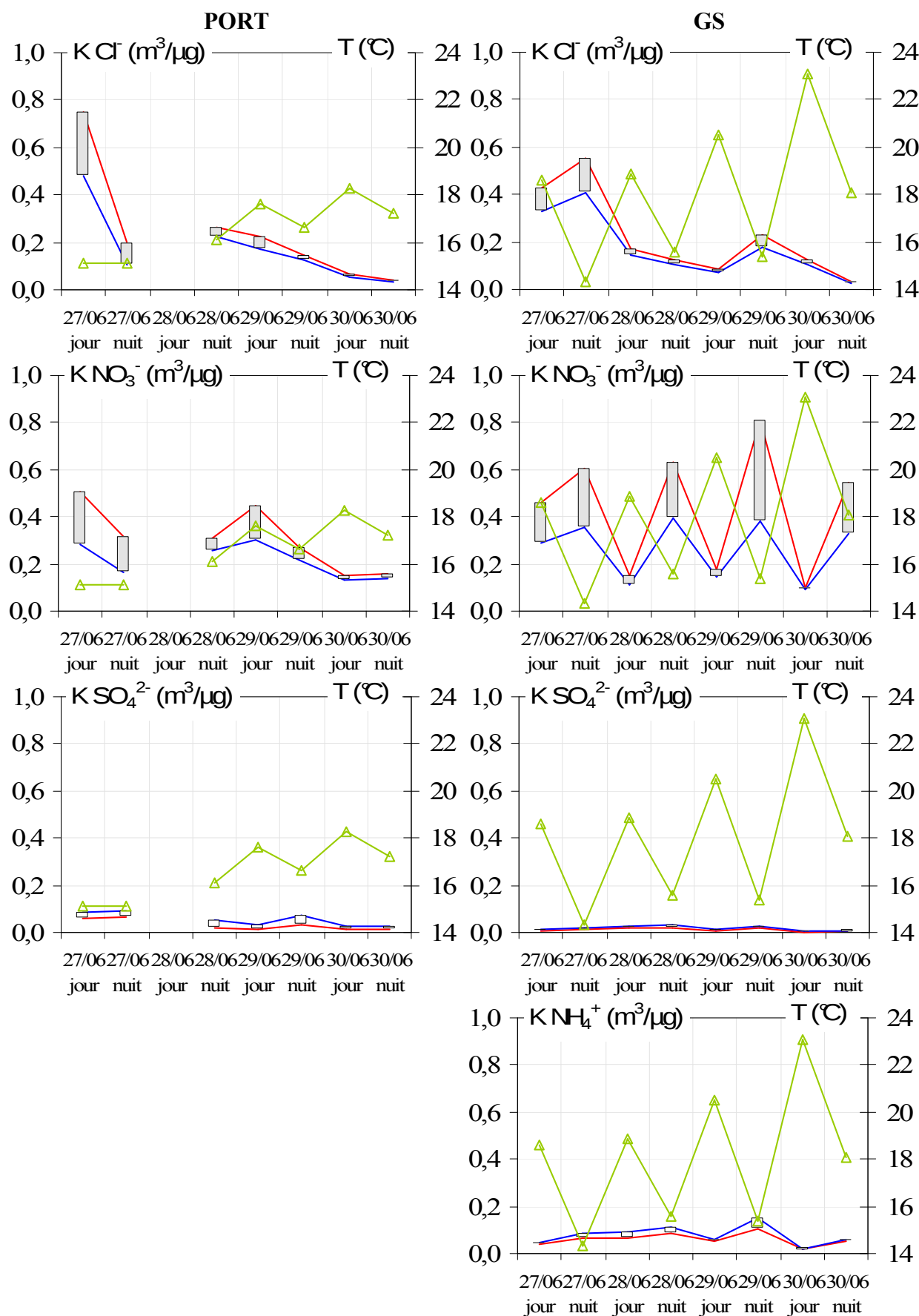
⁸ Avec $\text{SO}_2 \text{denuder} = \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{SO}_4^{2-}}} \times \text{SO}_4^{2-} \text{denuder} = 0,6667 \times \text{SO}_4^{2-} \text{denuder}$

⁹ moyenne effectuée sur la durée de chaque prélèvement à partir des données quart horaires

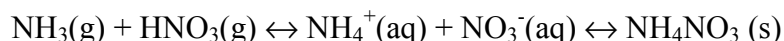
Pour chaque espèce à chaque station, les gammes des coefficients de partition entre la phase gazeuse et la phase particulaire sont présentées en figure 14. L'ammoniac au Port n'est pas considéré car les concentrations sont inférieures à celles des blancs de terrain. Sur la figure ont été ajoutés les variations des températures locales mesurées par le Partisol Spéciation 2300.

Tout d'abord, nous remarquons que $K_{\text{SO}_4^{2-}}$ est très faible, ce qui montre que le soufre est majoritairement sous forme gazeuse (SO_2) aux sites d'échantillonnage. Seul le coefficient K_{NO_3} présente, à GS, une nette alternance jour/nuit, avec des valeurs plus élevées la nuit en parfaite opposition avec la température locale et en accord avec l'humidité relative (non montré). En revanche, au Port, aucun cycle jour/nuit n'est observé pour cette espèce.

Figure 14 : Coefficients de partition K ($\text{m}^3/\mu\text{g}$) entre la phase gazeuse et la phase particulaire en été 2006. La température locale a été ajoutée sur les graphes (données Partisol).

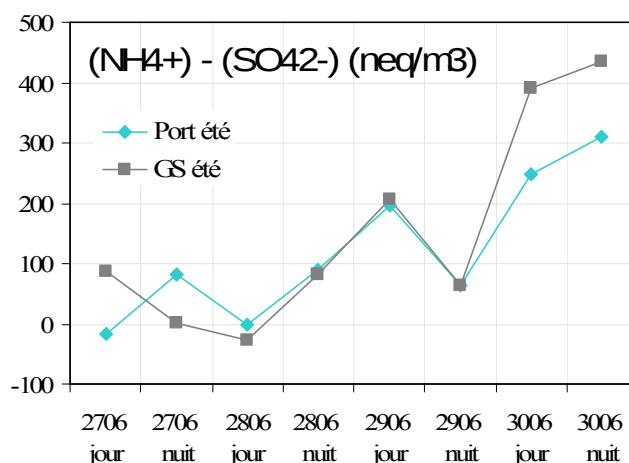


L'équilibre de formation du nitrate d'ammonium à partir de l'ammoniac et de l'acide nitrique gazeux s'écrit de la façon suivante :



La constante d'équilibre est de $4,0 \cdot 10^{17} \text{ mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{atm}^{-2}$. Elle est largement plus faible que celle de l'équilibre entre l'acide sulfurique gazeux et l'ammoniac ($\gg 10^{17} \text{ mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{atm}^{-2}$) (Chang et Allen, 2006). L'ammonium doit donc être en excès par rapport au sulfate pour qu'il y ait une possible formation de nitrate d'ammonium (Dasgupta et al., 2007). Ceci est le cas durant la majorité de la campagne et notamment lors des deux derniers prélèvements (Figure 15). La présence de nitrate d'ammonium est donc possible.

Figure 15 : Concentrations en ammonium soustraites de celles en sulfate sous forme particulaire (Prise en compte de l'artefact négatif) au cours de la campagne estivale de 2006 au Port et à GS (en neq/m³).



- *Mise en évidence de l'artéfact négatif d'échantillonnage*

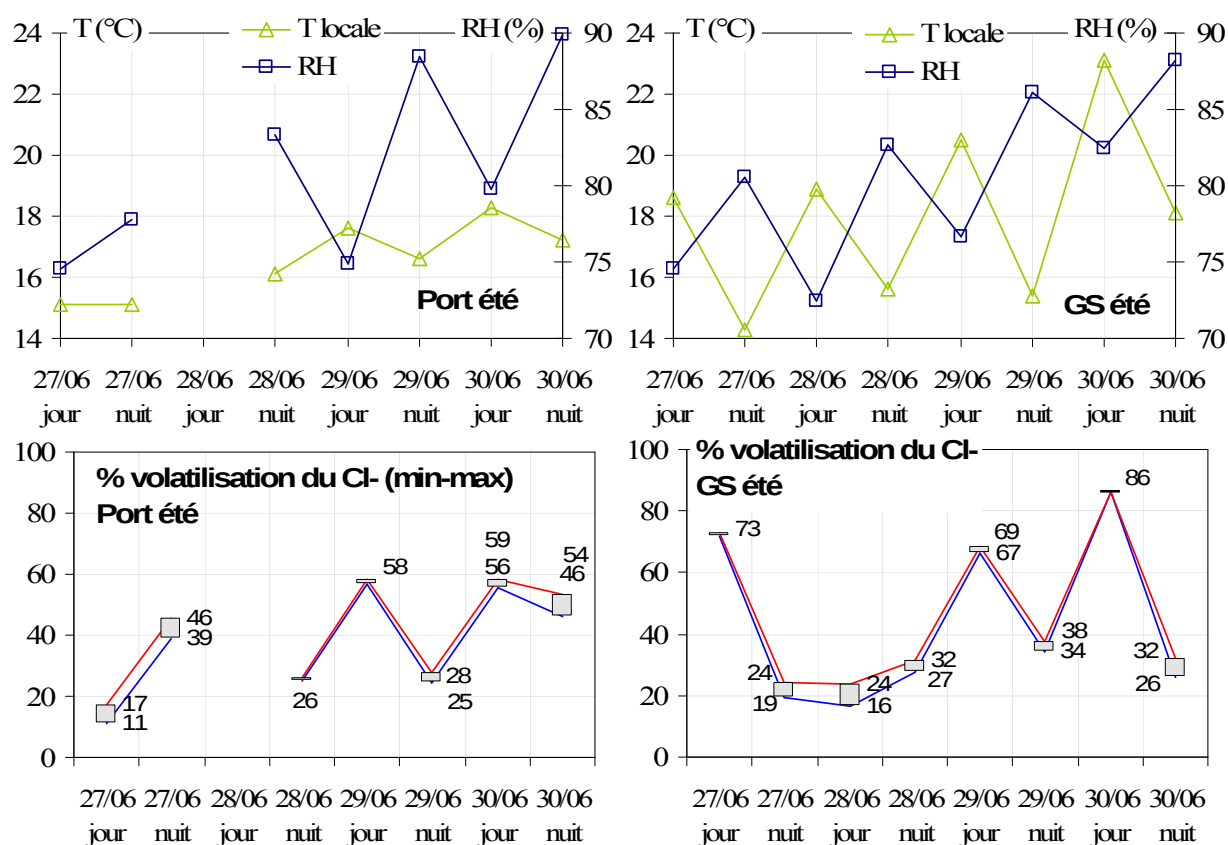
Pour chacun des ions, le pourcentage de volatilisation du filtre à particules (ou artéfact négatif) est calculé de la façon suivante :

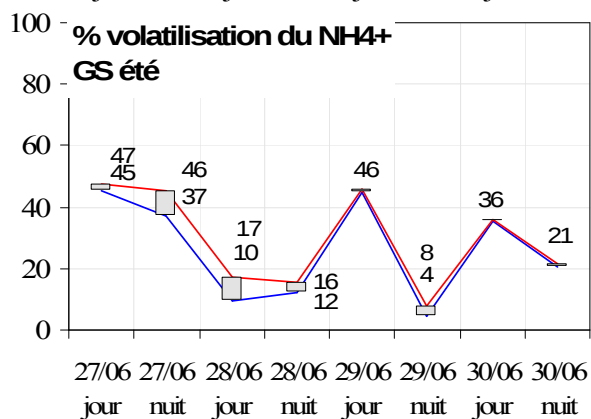
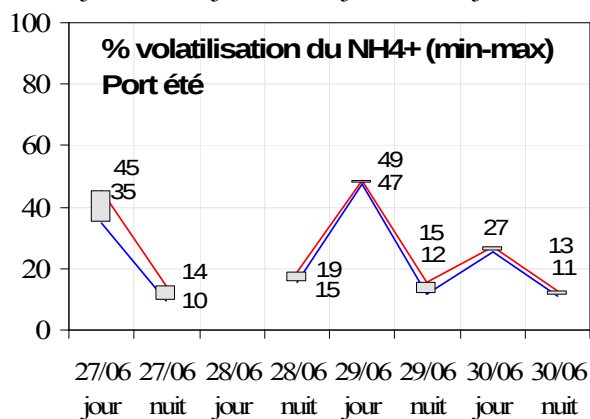
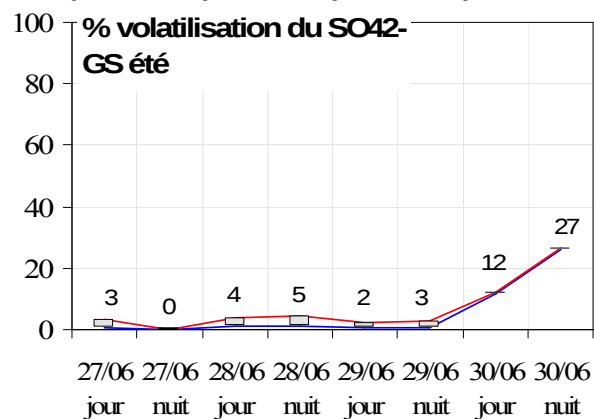
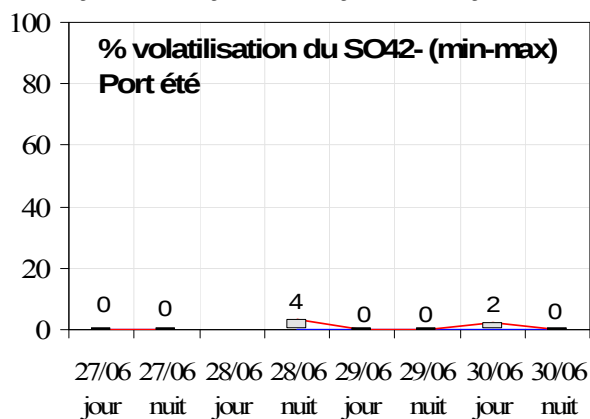
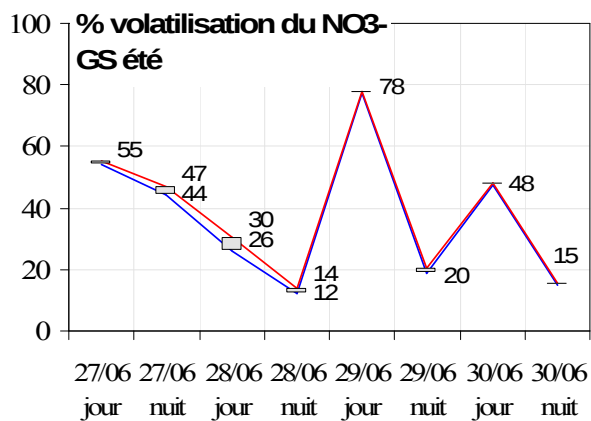
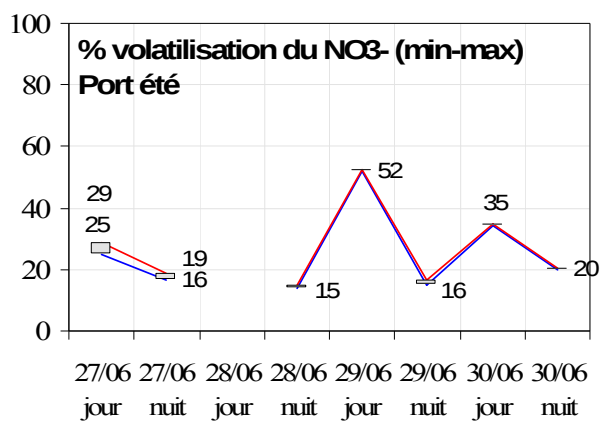
$$\% \text{volatilisé} = \frac{C_{\text{Cellulose}}}{C_{\text{Cellulose}} + C_{\text{PTFE}}} \times 100$$

Avec, $C_{\text{Cellulose}}$, la concentration mesurée sur le filtre en cellulose et C_{PTFE} , la concentration mesurée sur le filtre à particules en téflon. Afin de considérer la valeur du blanc terrain (BT) n'étant pas négligeable sur le filtre en cellulose, nous avons retranché le BT min ou le BT max afin d'obtenir une gamme de pourcentage de volatilisation [%min ; %max]. Les résultats sont présentés en figure 16 pour chacune des espèces à chaque site.

Les pourcentages de volatilisation sont très variables (de 0 à 86 %). En moyenne, la volatilisation des espèces est plus importante à GS qu'au Port. Le sulfate particulaire est particulièrement stable puisque la volatilisation est nulle aux deux sites sauf la journée et la nuit du 30/06/2006 à GS (respectivement 12 et 27 %). Cela pourrait être attribué à un perçage du dénuder puisque les concentrations en SO₂ sont très importantes lors de ces prélèvements (respectivement 147 et 56 µg/m³). Cependant, la comparaison des concentrations obtenues par analyseur automatique de SO₂ et par piégeage dans les dénuders ne met pas en évidence cet éventuel perçage. Le faible artéfact positif lors du prélèvement du sulfate quelle que soit la température a déjà été mise en évidence dans la littérature (Keck et Wittmaack, 2005).

Figure 16 : Températures locales (Partisol), RH (MétéoFrance) et Gamme de volatilisation (en %) du chlorure, nitrate, sulfate et ammonium du filtre en PTFE (i.e. estimation de l'artéfact négatif) au Port et à GS en été 2006





Le comportement des autres espèces est un peu plus complexe :

- (1) Jusqu'à la journée du 28/06, les concentrations volatilisées sont assez faibles et proches de la valeur du blanc terrain. Toutefois, le journée du 27/06 se traduit, à GS, par une volatilisation plus importante des ions chlorure, nitrate et ammonium, bien que la température ambiante soit basse.
- (2) A partir de la nuit du 28/06 et jusqu'à la fin de la campagne, nous observons, aux deux sites, une très nette alternance jour/nuit avec une volatilisation plus intense le jour (Tableau 9).

Tableau 9 : Volatilisation (en %) des espèces les nuits du 28, 29 et 30 juin et les journées du 29 et 30 juin aux deux sites de prélèvement.

Dates	Chlorure	Nitrate	Ammonium
PORT			
Nuits (28, 29 et 30/06)	34 ± 13	17 ± 3	14 ± 3
Jours (29 et 30/06)	57 ± 1	43 ± 10	37 ± 13
GS			
Nuits (28, 29 et 30/06)	31 ± 4	16 ± 3	14 ± 7
Jours (29 et 30/06)	77 ± 11	63 ± 17	41 ± 6

La volatilisation des espèces peut être due d'une part à une augmentation de la température ambiante et une diminution de l'humidité relative et d'autre part à la dépression causée par le pompage, accentuée par la présence d'un dénuder. Ce dernier point peut être évalué à partir du prélèvement nocturne pour lequel la volatilisation est minimum, à savoir la nuit du 28/06. En considérant cette hypothèse, la volatilisation maximale due au système de pompage serait de 28 à 32 % pour le chlorure, de 12 à 14 % pour le nitrate et de 12 à 16 % pour l'ammonium.

D'après les constantes de réaction précédemment citées, la première espèce qui se volatilise est le chlorure d'ammonium puis le nitrate d'ammonium et enfin le sulfate d'ammonium. Les formes principales du sulfate, du nitrate et de l'ammonium trouvées dans la troposphère sont HNO_3 , NH_4NO_3 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et NH_4HSO_4 (Claes et al., 1998). En réalité, la présence d'autres composés organiques, tels que les acides carboxyliques (Oh et Andino, 2000; Ziajka et Pasiuk-Bronikowska, 2005; Zuo et Zhan, 2005), ou inorganiques va compliquer fortement le système. Aucune corrélation n'existe entre les ions chlorure et ammonium volatilisés. Si nous prenons en compte les ions nitrate, alors les corrélations¹⁰ sont les suivantes :

$$\text{Au Port, } [\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-] = 0,8 \times [\text{NH}_4^+] \text{ (} r^2 = 0,94 \text{)} ;$$

$$\text{A GS : } [\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-] = 0,8 \times [\text{NH}_4^+] \text{ (} r^2 = 0,78 \text{)}.$$

L'ammonium est donc principalement associé au nitrate. A GS, la corrélation entre les anions et les cations s'améliore si nous ajoutons les ions sulfate :

$$[\text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \times [\text{NH}_4^+] \text{ (} r^2 = 0,91 \text{)}.$$

Ainsi du sulfate sous forme de sulfate d'ammonium semble se volatiliser lors des deux derniers prélèvements (30/06 jour et nuit), avec 12 et 27 % de volatilisation du sulfate (Figure 17).

¹⁰ unité = neq/m³

1.4. Détermination des concentrations en éléments

De nombreuses publications ont pour objet la mesure des éléments dans les particules par ICP-AES et ICP-MS (Berlinger *et al.*, in press; Chandra Mouli *et al.*, 2006; Godoy *et al.*, 2005; Heal *et al.*, 2005; Hsu *et al.*, 2005; Hsu *et al.*, 2005b; Karthikeyan *et al.*, 2006; Kulkarni *et al.*, 2006; Kulkarni *et al.*, 2007; Park et Kim, 2005; Pekney et Davidson, 2005; Wang *et al.*, in press). La technique adoptée dans notre étude est basée sur les précédents travaux de thèse de Lamaison (2006).

- *Minéralisation des échantillons*

La minéralisation des aérosols atmosphériques est généralement effectuée par voie humide par un mélange d'acides (Alleman et Labarraque, 2005; Pekney et Davidson, 2005; Yang *et al.*, 2002). Même si toutes les réactions sont influencées par la spéciation de l'élément et la matrice de l'échantillon, le choix des acides peut s'effectuer à partir de la connaissance des potentiels standards. Les métaux suffisamment réducteurs, tels que Zn (Zn^{2+}/Zn -0,76 V), sont oxydés par les ions H^+ alors que les autres, tels que Ag (Ag^+/Ag 0,8 V) sont oxydés par des oxydants plus énergiques comme l'acide nitrique ($\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ 0,94 V). Certains auteurs utilisent également HCl, associé à HNO_3 pour former l'eau régale. L'inconvénient de l'emploi de HCl est la présence d'ions chlorure susceptibles de former des interférences isobariques polyatomiques lors de l'analyse par ICP-MS. Dans le cadre de notre étude, HCl n'est pas utilisé. Certains auteurs ajoutent également du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 1,76 V) en plus de l'acide nitrique afin d'oxyder la matière organique. Enfin, l'ajout de HF permet de minéraliser les aluminosilicates. Les inconvénients de cet acide sont, d'une part, la formation de fluorures volatils, qui peuvent s'échapper lors du dégazage des bombes de minéralisation, et, d'autre part, l'obligation d'utiliser des matériaux exempts de verre ou de quartz. Néanmoins, l'utilité de cet acide a été prouvée lors de précédents tests (Lamaison, 2006).

Les particules, collectées sur des filtres en Téflon, sont minéralisées sous micro-onde en système fermé (ETOS TC, Milestone) dans des bombes en Téflon de 100 mL contenant 10 mL de mélange réactionnel. Les aliquotes sont ensuite analysés par ICP-AES (espèces majeures) et par ICP-MS (espèces mineures et traces).

De nombreux problèmes sont apparus au cours de la minéralisation (explosion et déformation des bombes) et sont à attribuer au vieillissement de l'appareil et au changement de géométrie des bombes par le constructeur. Le protocole initial de Lamaison (2006) n'a donc pas pu être poursuivi. Nous avons notamment dû éliminer l'eau impliquant une dilution supplémentaire des échantillons après leur minéralisation. Certains éléments traces ont donc des concentrations en dessous des limites de détection. Une autre possibilité aurait été d'évaporer à sec la solution d'attaque puis de reprendre le résidu par une solution d'acide nitrique dilué. Cependant, les conditions lors de notre étude ne nous permettaient pas d'effectuer cette étape dans un lieu exempt de toute contamination.

Par ailleurs, les filtres en Téflon étant hydrophobes, l'attaque s'est révélée parfois incomplète, d'où l'ajout de lesteurs en Téflon permettant de « noyer » le filtre hydrophobe dans le mélange réactionnel.

L'acide nitrique utilisé est de qualité « normapur » pour le trempage du matériel, de qualité « suprapur » pour les minéralisations de lavage et de qualité « ultra-suprapur » (fluka) pour les attaques des échantillons. Pour ce dernier, les bouteilles de 500 mL sont stockées dans un sac en plastique sous la hotte à flux laminaire. L'acide fluorhydrique et le peroxyde d'hydrogène sont de qualité « suprapure ». La bouteille de H_2O_2 est stockée emballée à 4°C et à l'abri de la lumière. Les dilutions et les lavages utilisent de l'eau ultrapure. Les bombes Téflon, leurs couvercles et les lesteurs sont stockés dans un bain à 3 % en volume d'acide nitrique de qualité « normapur ». Les tubes à centrifuger sont remplis d'acide nitrique 3 % au moins 24 h avant leur utilisation. Les embouts de pipettes sont également nettoyés à l'acide nitrique dilué. Les bains sont déposés sous la hotte à flux laminaire.

La minéralisation de lavage se déroule ensuite de la façon suivante : (1) ajout de 2 mL de H_2O_2 « suprapur » ; (2) une demi-heure plus tard, ajout de 7,5 mL de HNO_3 « suprapur » et de 0,5 mL de HF « suprapur » ; (3) attaque sous micro-ondes. Le programme thermique du micro-onde est présenté dans le tableau 10. Les bombes sont ensuite rincées abondamment à l'eau ultrapure puis remplies à ras bord d'acide nitrique « normapur » dilué et stockées au moins 24h sous hotte. L'intérieur des bombes est ensuite rincé abondamment à l'eau ultrapure. Les bombes doivent être parfaitement sèches à l'extérieur avant d'être soumises aux micro-ondes.

Tableau 10 : Programmes thermiques de lavage des bombes et d'attaque des échantillons

Etapes successives	1	2	3
Programme « lavage »	De Tamb à 140°C en 15min	De 140 à 180°C en 10min	180°C pendant 20 min
Programme « attaque »	De Tamb à 160°C en 15min	De 160 à 200°C en 10min	200°C pendant 30 min

Le carrousel est constitué de 10 bombes en Téflon. Une séquence d'attaque se compose de un ou deux « blancs filtre » (mélange réactionnel et filtre prélevé directement dans la boîte), un « blanc acide » (mélange réactionnel uniquement), deux NIST (mélange réactionnel + filtre sur lequel de 1,5 à 10 mg de matériel de référence NIST SRM 1648 sont déposés) et des échantillons. Le mélange réactionnel est identique à celui utilisé pour le lavage des bombes hormis le fait que l'acide nitrique utilisé est de qualité « ultra-suprapure ». Le programme thermique est décrit dans le tableau 10. Après l'attaque et le refroidissement du mélange, ce dernier est transvasé dans des tubes à centrifuger de 50 mL et les filtres sont retirés à l'aide d'une pince en téflon. Les solutions sont complétées à 50 mL par de l'eau ultrapure puis conservées à 4°C emballées dans un sac en plastique jusqu'à leur analyse.

- *Analyse par ICP-AES*

L'analyse par ICP-AES (IRIS Intrepid, Thermo Elemental) permet l'analyse simultanée des éléments majeurs (Tableau 11). Les espèces sont ionisées dans un plasma d'argon à près de 6 000 K. Les intensités lumineuses émises par les ions libres sont détectées dans le visible ou dans l'ultraviolet par un Détecteur à Injection de Charge (CID). Le nébuliseur, la chambre de nébulisation et l'injecteur ne contiennent pas de silicates qui seraient dégradés par l'utilisation de HF. Les différents paramètres de la méthode ont été optimisés lors de précédents travaux (Lamaison, 2006) et sont présentés en annexe 4.

L'ajout d'yttrium (Y 224,3 nm et 377,4 nm) comme standard interne permet de corriger le signal des fluctuations de sensibilité au cours de la session d'analyse. Par ailleurs, un contrôle qualité (QC), fabriqué à partir d'une solution multi élémentaire certifiée, est effectué tous les 5 échantillons.

- *Analyse par ICP-MS*

L'analyse par ICP-MS (Elan 600, Perkin Elmer) permet de quantifier simultanément un grand nombre d'éléments (Tableau 11) présents à l'état de trace. Le système d'ionisation de l'ICP-MS est le même que celui de l'ICP-AES. Une fois ionisées, les espèces vont être entraînées par un vide de plus en plus poussé vers un spectromètre de masse (quadrupole) permettant une séparation des espèces en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Les détails de la méthode sont indiqués en Annexe 5.

Le problème majeur de cette technique est celui des interférences liées à la matrice de l'échantillon (interférences physico-chimiques) et à la présence d'espèces de même rapport m/z que l'isotope à doser (interférences isobariques).

Les interférences isobariques peuvent être, d'une part, élémentaires (exemple : ^{110}Cd). Le problème peut alors être résolu par un choix judicieux des isotopes analysés et par une correction basée sur les rapports isotopiques naturels connus. D'autre part, l'interférence peut être polyatomique. Elle est alors due à la recombinaison d'espèces telles que l'argon, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le fluor ou le chlore majoritairement présentes dans le plasma, l'air et la matrice de l'échantillon (exemple : interférence de l'espèce $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ sur $^{75}\text{As}^+$).

- *Validation du protocole opératoire*

Au cours de chaque session d'analyse, un Contrôle Qualité (QC) est effectué via l'analyse d'une solution multi élémentaire certifiée. Le QC est considéré comme satisfaisant lorsque les concentrations sont dans les 10 % de la concentration certifiée.

Les limites de détection (LDa) et de quantification analytique (LQa) sont calculées à partir de l'analyse de 10 blancs représentatifs de la matrice acide de l'échantillon lors d'une même session d'analyse. Elles sont définies conventionnellement égales à, respectivement, 3 et 10 fois l'écart type sur la moyenne des 10 mesures :

$$LDa = 3 \times \sigma_{\text{Blancs}} \quad \text{et} \quad LQa = 10 \times \sigma_{\text{Blancs}}$$

Les concentrations mesurées dans les échantillons sont non détectables lorsque inférieures à la LDa et non quantifiables lorsque inférieures à la LQa (Tableau 11).

Tableau 11 : Limites de détection analytique (LDa) et de quantification analytique (LQa) de l'ICP-AES et de l'ICP-MS (en ng/L de minéralisât). Le blanc analysé est constitué de 7,5% v/v HNO₃ + 0,5% v/v HF. N = 6. Entre parenthèse sont indiquées, soit les longueurs d'onde en nm dans le cas de l'ICP-AES, soit les isotopes considérés dans le cas de l'ICP-MS.

Eléments	LDa	LQa	Eléments	LDa	LQa
Al (396,1 nm)	26700	89100	Cu (65)	12	39
Ba (233,5 nm)	1700	5500	Zn (66) ¹	10	34
Ca (317,9 nm)	22200	74100	As (75)	9	29
Cr (205,5 nm)	2900	9800	Rb (85)	2	7
Cu (224,7 nm)	13000	43200	Sr (88)	3	8
Fe (259,9 nm)	8500	28400	Mo (98)	3	10
K (766,4 nm)	39800	132700	Cd (114)	4	13
Mg (279,5 nm)	300	800	Sb (121)	3	10
Mn (257,6 nm)	4400	14600	Cs (133)	1,1	4
Na (589,5 nm)	11200	37200	Ba (138)	131	437
Pb (220,3 nm)	31000	103400	La (139)	1,4	5
Sr (346,4 nm)	15100	50300	Ce (140)	1,5	5
Ti (323,4 nm)	6400	21300	Eu (153)	1,0	3
Zn (202,5 nm)	1400	4500	Sm (152)	1,4	5
V (51)	8	28	W (183)	0,9	3
Cr (52)	90	301	Pb (206)	9	29
Mn (55)	13	45	Bi (209)	3	9
Ni (60)	46	153	Th (232)	1,2	4
Co (59)	2	7	U (238)	1,3	4

¹ Blancs analysés : 0,75% v/v HNO₃ + 0,05% v/v HF.

L'analyse par ICP-AES de filtres vierges ZéfluorTM minéralisés (blancs filtres) et de blancs de terrain n'a pas révélé de contamination majeure aux niveaux étudiés hormis en magnésium (en moyenne 650 ng par filtre Zéfluor). Cette contamination est présente dans la solution d'attaque. L'utilisation d'acide nitrique en qualité « ultrasuprapure » a permis de diminuer considérablement les concentrations en éléments traces (notamment Pb) présents dans le mélange d'acides.

Les concentrations en éléments mesurés par ICP-MS dans les filtres Zéfluor et Mitex¹¹ sont présentées dans le tableau 12.

¹¹ Filtres utilisés dans l'impacteur 13 étages ELPI.

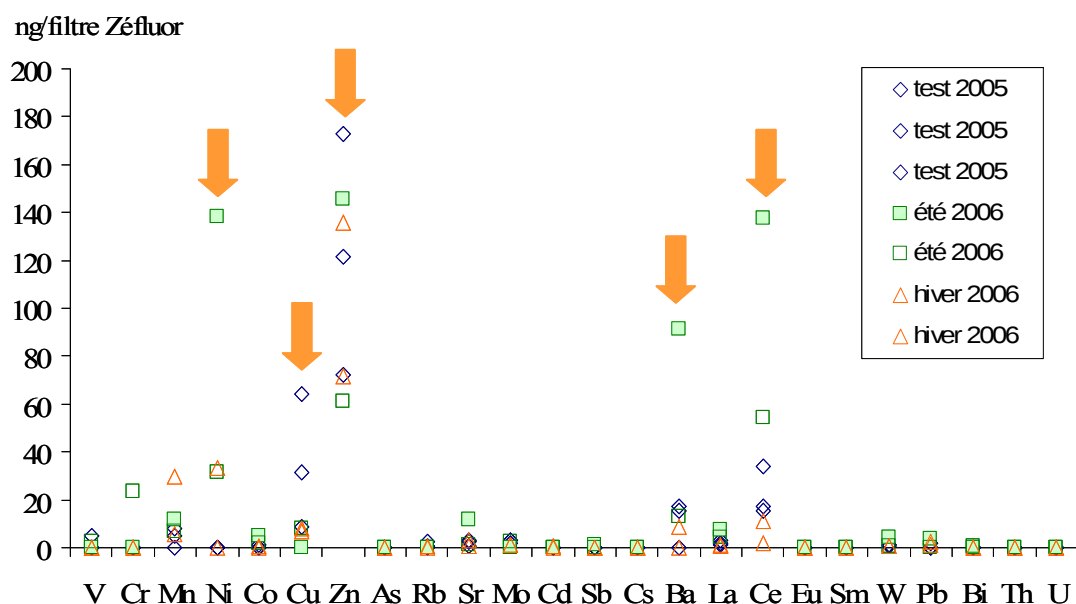
Tableau 12 : Concentrations en éléments trace, supérieures à limite de quantification analytique, dans les filtres Zéfluor et Mitex mesurées par ICP-MS (en ng par filtre vierges). Entre parenthèse, le nombre de mesures et en italique, la médiane.

Eléments	Filtres Zéfluor			Filtres Mitex ¹		
Mn	9,4 ± 12,3	(49)	<i>4,4</i>	-	-	-
Ni	41,7 ± 58,8	(49)	<i>14,8</i>	98,3 ± 11,5	(10)	96,5
Cu	7,8 ± 7,9	(49)	<i>6,5</i>	-	-	-
Zn	50,4 ± 83,6	(14)	<i>26,6</i>	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	7,3 ± 9,6	(49)	<i>2,8</i>	6,1 ± 3,1	(10)	5,3
Mo	3,2 ± 3,3	(49)	<i>2,2</i>	-	-	-
Cr	19,9 ± 41,7	(49)	<i>0,0</i>	40,7 ± 20,2	(10)	39,3
La	3,2 ± 3,1	(47)	<i>2,4</i>	-	-	-
Ce	54,9 ± 51,8	(49)	<i>44,1</i>	3,9 ± 3,1	(10)	2,8
W	3,1 ± 7,1	(49)	<i>1,1</i>	2,2 ± 1,8	(10)	1,5
Rb	-	-	-	1,6 ± 0,5	(10)	1,4

¹ Filtres imprégnés d'acide oléique. n.d. non déterminé

En plus des contaminations en Zn, Ni et Ce des filtres Zéfluor, les blancs terrains (Figure 17) ont des concentrations non négligeables en Ba et Mn. D'autres contaminations apparaissent ponctuellement. Premièrement, les échantillons de la campagne test sont chargés en Cu contrairement aux autres campagnes. Deuxièmement, l'un des deux blancs terrains de la campagne estivale de 2006 contient de larges quantités de Ni, Ba, Sr et Ce. Cet échantillon appartient à des séries d'attaques contaminées, en raison de problèmes techniques liés au nettoyage des bombes de minéralisation. Ces séries sont traitées à part.

Figure 17 : Masse (en ng) d'élément par filtre Zéfluor utilisés en tant que blancs de terrain



La justesse de la méthode est calculée à partir de l'analyse d'un Matériau Certifié de Référence minéralisé. Le choix s'est porté sur le NIST SRM 2648 (cf. Annexe 6), matière particulière collectée en milieu urbain, en raison de sa similitude vis-à-vis de nos échantillons. Entre 2 et 10 mg de poudre sont déposés sur un filtre vierge puis minéralisés selon la même procédure que celle définie pour les échantillons. Le taux de recouvrement R est calculé tel que :

$$R(\%) = 100 \times \frac{C_{\text{mesurée}}}{C_{\text{certifiée}}}$$

R traduit la justesse de la méthode (Tableau 13). La plupart des éléments ont des recouvrements satisfaisants compris entre 80 et 120 %. Les plus mauvais rendements sont obtenus en ICP-MS pour La, Cr, Th et W et en ICP-AES pour Cr et Na. Le problème du sodium mesuré par ICP-AES est dû à une défaillance du détecteur lors de l'analyse. Le faible rendement du chrome semble inhérent au NIST SRM 1648 (Lamaison, 2006; Swami et al., 2001) et celui du lanthane est en accord avec les résultats obtenus auparavant sur la même ICP-MS (Lamaison, 2006). Les concentrations en Th sont par ailleurs à la limite de détection de l'ICP-MS, ce qui expliquerait son mauvais taux de recouvrement.

Tableau 13 : Recouvrements calculés sur le NIST SRM 1648

Analyse	R > 120 %	80 % < R < 120 %	R < 80 %	R < 70 %
ICP-MS	W	Cu, Zn, As, Cd, Sb, Cs, Ba, Ce, Eu, Sm, Pb	V, Mn, Ni, Co, Rb, U	La, Cr, Th
ICP-AES	-	Al, Ba, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Ti, Zn	-	Cr, Na

Il faut toutefois être prudent puisque les teneurs massiques en Ba, Ce, Co, Cs, Eu, La, Mg, Rb, Sb, Sm et Th ne sont pas certifiées dans le SRM 1648 mais juste fournies à titre indicatif. De plus, les concentrations en Bi, Ca, Mo et Sr dans le SRM 1648 ne sont pas fournies. Les résultats obtenus pour ces éléments sont donc comparés à ceux de Lamaison (2006) : $R_{Ca} = 86 \pm 16 \%$, $R_{Bi} = 91 \pm 22 \%$, $R_{Mo} = 40 \pm 9 \%$ et $R_{Sr} = 283 \pm 66 \%$. Les recouvrements sont satisfaisants pour Ca et Bi mais les concentrations en Mo sont largement sous-estimées et celles en Sr largement surestimées par rapport aux données de Lamaison (2006). Les plus mauvais rendements peuvent s'expliquer par : (a) une erreur sur la pesée du NIST, (b) une mauvaise minéralisation, (c) une contamination (d) une influence de la matrice du NIST entraînant des interférences lors de l'analyse, (e) des teneurs en éléments trace proches de la limite de détection analytique et/ou (f) des pertes de composés lors de la procédure. Cette dernière hypothèse a été réfutée par l'analyse du QC à 25 ppm (solution multiélémentaire certifiée) ajouté dans une des sessions d'attaque.

Les recouvrements pour les éléments certifiés sont répertoriés dans le tableau 14. Les recouvrements sont satisfaisants hormis pour Cr et Zn qui sont surestimés. L'erreur sur le Cr pourrait provenir d'une éventuelle interférence (ArC^+ et ClOH^+) lors de l'analyse par ICP-MS. Lamaison (Lamaison, 2006) utilisait d'ailleurs la Chambre Dynamique Réactionnelle (DRC) pour la mesure de cet élément. L'erreur sur Zn est, quant à elle, certainement due à des contaminations.

Tableau 14 : Recouvrements calculés sur le QC (SCP 33 MS) par ICP-MS. N = 2.

Elément	R (%)	Elément	R (%)
V (51)	100 ± 3	Sr (88)	100 ± 2
Cr (52)	120 ± 24	Mo (98)	102 ± 3
Mn (55)	102 ± 2	Cd (114)	101 ± 2
Ni (60)	103 ± 7	Sb (121)	106 ± 4
Co (59)	99 ± 2	Ba (138)	107 ± 9
Cu (65)	103 ± 3	La (139)	99 ± 4
Zn (66)	136 ± 33	Ce (140)	95 ± 3
As (75)	100 ± 4	Pb (206)	99 ± 7
Rb (85)	100 ± 2	Bi (209)	98 ± 5

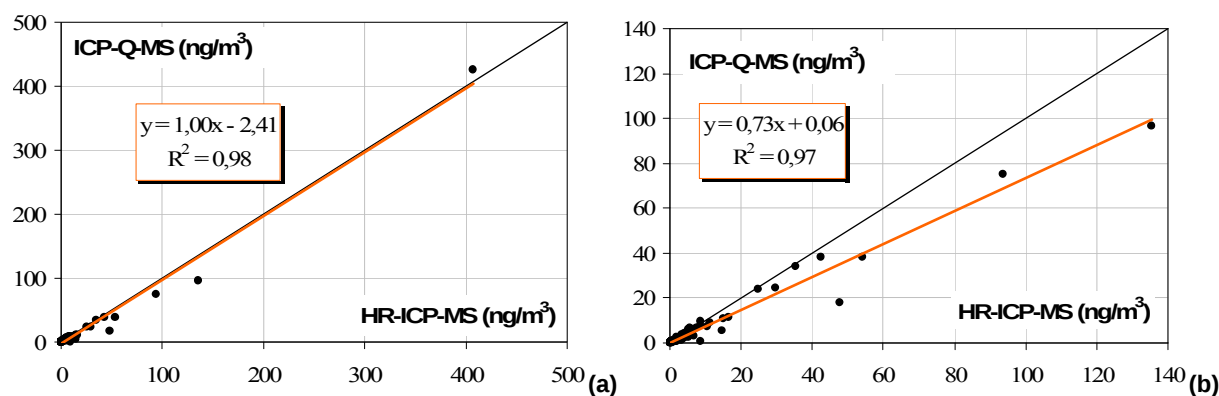
La fidélité du protocole analytique (hors prélèvement) ou reproductibilité analytique est estimée à partir de l'écart type sur les concentrations en éléments mesurées dans le SRM 1648 tout au long de notre étude (Tableau 15). Les éléments pour lesquels les concentrations mesurées en ICP-MS sont les moins reproductibles sont : Rb, La, Sm, W, Bi, Ni, Eu et Th. En revanche, les coefficients de variations des concentrations obtenues par ICP-AES sont inférieurs à 10 % sauf pour Cr (10,6 %), Na (11,9 %) et Sr (11,6 %), pour lesquels les résultats sont toutefois acceptables.

Tableau 15 : Coefficients de variation des concentrations en éléments dans le SRM 1648

Analyse	CV < 20 %	CV > 20%
ICP-MS	V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, Ce, Pb, U	Rb, La, Sm, W, Bi, Ni, Eu, Th
ICP-AES	Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, Ti, Zn	-

Quelques échantillons (blancs terrain, NIST SRM 1648, blancs de procédure et échantillons) ont été analysés par ICP-MS haute résolution (Element II Thermo Electron) avec système de désolvatation (Aridus II) au Musée Royal d'Afrique Centrale (Tervuren, Belgique). La chambre de nébulisation, en Téflon FEP¹², est portée à 115°C. Le nébuliseur est de type microconcentrique (débit de 100 µL/min). Cette technique plus sensible que l'ICP-MS quadrupolaire (LD analytique de 0,04 à 10,9 ppt) permet notamment de quantifier les éléments présents dans les blancs. Ces résultats sont toutefois à prendre avec précaution en raison d'un problème d'étalonnage interne à l'Indium. L'incertitude sur la mesure est donc plus importante (20 – 30 %). Les solutions sont diluées par 15, afin d'être à environ 1 % v/v d'acide nitrique avant leur analyse. Trois QC (deux solutions multi-élémentaires et un échantillon certifié d'eau de rivière SLRS-4) sont effectués au cours de l'analyse. La figure 18 présente les résultats obtenus par ICP-Q-MS et HR-ICP-MS. Même si de plus amples investigations doivent être poursuivies afin de valider cette étude, les résultats sont prometteurs. Excepté pour Sn, qui n'est pas considéré dans la suite du manuscrit, la comparaison entre les deux techniques est satisfaisante ($r^2=0,97-0,98$; pentes = 0,73 – 1,00).

Figure 18 : Comparaison des concentrations (en ng/m³) obtenus par ICP-Q-MS et HR-ICP-MS, tout élément confondu. (a) toutes les valeurs hormis Sn ; (b) toutes les valeurs hormis Sn et Mn (point extrême présent sur le graphe (a)).

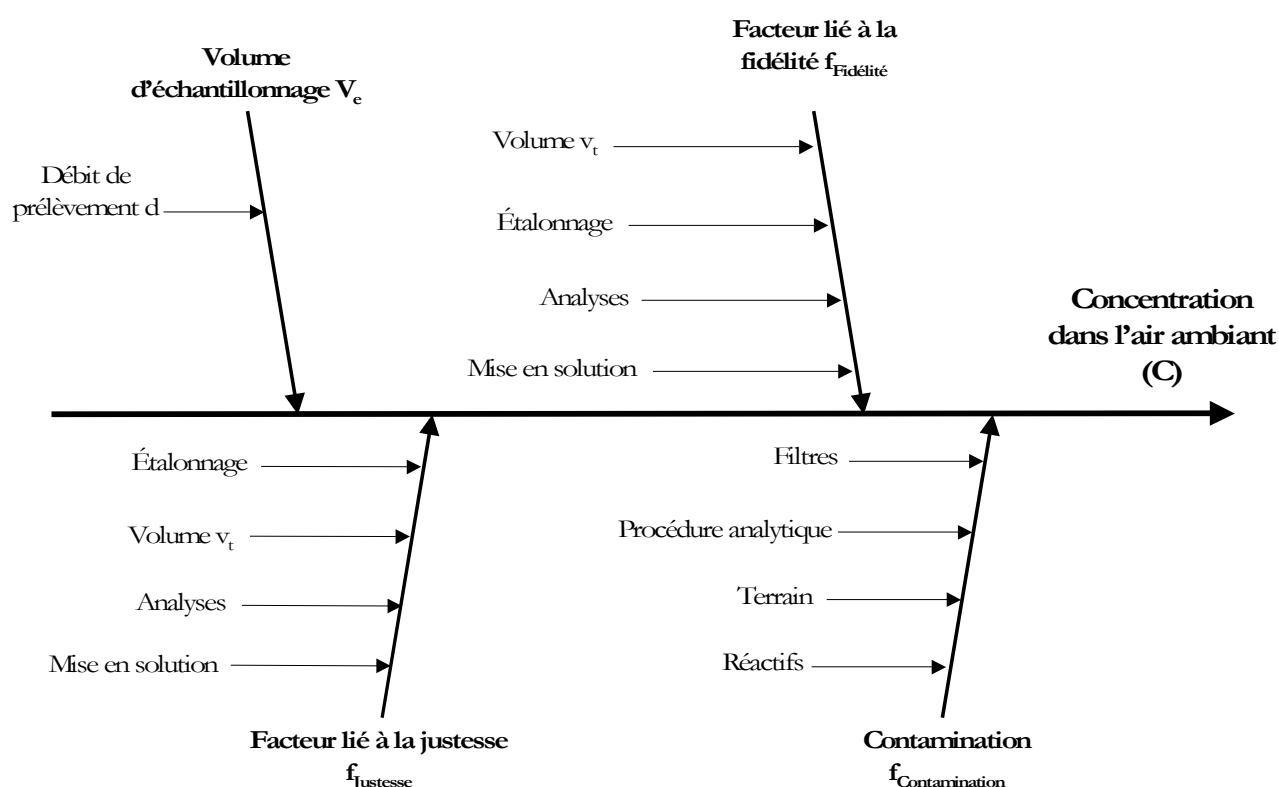


¹² Ethylène Propylène Fluoré

- *Calcul de l'incertitude*

Le calcul d'incertitude utilisé se base sur les travaux de Lamaison (2006). L'auteur s'inspire de l'approche décrite dans le guide EURACHEM/CITAC (2000). D'après ce guide, l'incertitude de mesure se définit comme *un paramètre associé au résultat d'une mesure, qui caractérise la dispersion de valeurs et pourrait être raisonnablement attribué au mesurande*. Le mesurande correspond à la grandeur mesurée, c'est-à-dire la concentration en espèce dans l'air ambiant (en $\mu\text{g.m}^{-3}$ ou en ng.m^{-3}). Le diagramme des causes à effet permet de lister les différentes composantes de l'incertitude considérées dans notre étude (Figure 19). Après avoir défini chacune de ces composantes, l'incertitude type composée et l'incertitude globale sont calculées.

Figure 19 : Diagramme des causes et des effets des différentes sources d'incertitude selon Lamaison (2006)



Incertitude liée à la justesse :

Afin d'évaluer si le biais, c'est-à-dire l'écart entre la valeur mesurée et la valeur certifiée, est significatif ou non, l'écart type normalisé (E_N) est calculé de la façon suivante :

$$E_N = \left| \frac{\bar{x}_{\text{biais}} - x_{\text{SRM}}}{\sqrt{u_{\text{biais}}^2 + u_{\text{SRM}}^2}} \right| \text{ avec } u_{\text{biais}} = \frac{s_{\text{biais}}}{\sqrt{n_{\text{biais}}}}$$

$\bar{x}_{\text{biais}}$: moyenne des concentrations mesurées dans le matériau certifié SRM ($\mu\text{g/g}$);

x_{SRM} : valeur certifiée ($\mu\text{g/g}$) ;

u_{biais} : incertitude type associée à la moyenne des concentrations mesurées ($\mu\text{g/g}$) ;

u_{SRM} : incertitude associée à la valeur certifiée ($\mu\text{g/g}$) ;

n_{biais} : nombre de mesures ;

s_{biais} : écart type de la moyenne des n_{biais} mesures ($\mu\text{g/g}$).

Lorsque E_N est supérieur à 2, alors les concentrations sont corrigées en les multipliant par $1/R$, avec R , le recouvrement (valeur entre 0 et 1).

Pour les éléments dont les concentrations dans le SRM sont données à titre indicatif mais sont non certifiées, nous considérerons arbitrairement une incertitude de 10 %.

L'incertitude liée à la justesse u_{justesse} est calculée de la façon suivante :

$$u_{\text{justesse}} = \sqrt{u_{\text{SRM}}^2 + u_{\text{biais}}^2}$$

Incertitude liée à la fidélité

La fidélité globale permet de tenir compte de tous les effets aléatoires qui influencent la mesure. Elle doit donc être estimée sur une période prolongée. Ainsi, nous considérons les mesures de SRM effectuées tout au long de notre étude dans le cadre du calcul de la reproductibilité analytique. L'incertitude liée à la fidélité $u_{\text{fidélité}}$ est calculée de la façon suivante :

$$u_{\text{fidélité}} = \frac{s_{\text{reproductibilité}}}{\sqrt{n_{\text{reproductibilité}}}}$$

Incertitude liée au volume de prélèvement

Le volume de prélèvement (V_e) dépend du débit et du temps de prélèvement. Ce dernier peut être négligé. Une dérive maximale de 5 % est tolérée pour le débit (d) (Lamaison, 2006). L'incertitude sur le débit s'exprime de la façon suivante, en considérant qu'il possède une distribution rectangulaire :

$$u(V_e) = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{d \times 5}{100} \text{ avec } d = 10 \text{ L.min}^{-1}$$

Ainsi $u(V_e) = 0,29 \text{ L.min}^{-1}$, ce qui correspond à une incertitude relative de 2,9 %.

Incertitude liée à la contamination

Elle est déterminée à partir de la médiane obtenue sur les blancs terrains et est exprimée telle que :

$$u_{\text{contamination}} = \frac{C_{\text{médiane}}}{2}$$

$u_{\text{contamination}}$: incertitude absolue liée à la contamination ($\mu\text{g.m}^{-3}$ ou ng.m^{-3})

$C_{\text{médiane}}$: concentration médiane des blancs de terrain ($\mu\text{g.m}^{-3}$ ou ng.m^{-3}). Nous prenons un volume moyen de prélèvement de 7 m^3 d'air pour les campagnes estivales et hivernales de 2006 et de $3,5 \text{ m}^3$ pour la campagne test de 2005.

Incertitude liée au découpage des filtres Mitex

Certains filtres Mitex utilisés dans l'impacteur ELPI ont été découpés en deux, en vue de l'analyse séparée des ions inorganiques par chromatographie ionique et des éléments par ICP-AES et ICP-MS. Afin de prendre en compte cette manipulation, une incertitude de 10 % sur les concentrations obtenues est arbitrairement choisie.

Incertitude type composée et incertitude globale

D'après la loi de propagation des incertitudes, l'incertitude type composée $u(y)$ d'une valeur y est la suivante :

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

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

L'équation appliquée à notre étude est celle reliant la masse d'élément m prélevée sur le filtre en ng et le volume d'échantillonnage Ve en m^3 d'air.

$$C = \frac{m}{Ve}, \text{ avec } C, \text{ le mesurande, i.e. la concentration dans l'atmosphère en ng.m}^{-3}.$$

L'incertitude composée $u(C)$ (en $ng.m^{-3}$) est alors calculée de la façon suivante :

$$u(C) = \sqrt{\left(\frac{1}{Ve}\right)^2 u^2(m) + \left(\frac{-m}{Ve^2}\right)^2 u^2(Ve) + u_{\text{contamination}}^2}$$

$$\text{soit } u(C) = \sqrt{\left(\frac{1}{Ve}\right)^2 m^2 u_r^2(m) + \left(\frac{-m}{Ve^2}\right)^2 Ve^2 u_r^2(Ve) + u_{\text{contamination}}^2}, \text{ avec } u_r, \text{ les incertitudes relatives}$$

$$\text{et donc } u(C) = \sqrt{C^2(u_r^2(m) + u_r^2(Ve)) + u_{\text{contamination}}^2}, \text{ avec } u_r^2(m) = u_{r, \text{justesse}}^2 + u_{r, \text{fidélité}}^2$$

L'incertitude élargie est calculée en multipliant l'incertitude composée par $k = 2$. Le facteur k est choisi en fonction du niveau de confiance accordé à la mesure (pour 95 % de confiance, $k = 2$).

Dans le cas des filtres Mitex découpés, la composante représentant l'incertitude sur la découpe $u_{\text{découpe}}$ est ajoutée à l'équation de l'incertitude composée telle que :

$$u(C) = \sqrt{\left(\frac{1}{Ve}\right)^2 u^2(m) + \left(\frac{-m}{Ve^2}\right)^2 u^2(Ve) + u_{\text{contamination}}^2 + u_{\text{découpe}}^2}$$

$$\text{ainsi, } u(C) = \sqrt{C^2(u_r^2(m) + u_r^2(Ve) + u_{r, \text{découpe}}^2) + u_{\text{contamination}}^2}$$

1.5. Analyse du Carbone Organique (OC) et du Carbone Élémentaire (EC)

L'analyse de EC et OC nécessite de prélever les particules sur des filtres en quartz grillés à 500°C pendant 3h. Les concentrations en OC et EC sont déterminées par méthode thermo-optique (Analyseur de Carbone, version 6.2, *Sunset Lab Inc*) au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE, UMR 5183, Université Joseph Fourier, Saint Martin d'Hères). L'utilisation de cet instrument suit une méthode NIOSH¹³ reconnue et validée (méthode 5040 Issue 3, 1999). Les limites de détection de l'analyseur sont 0,75 µg/m³ pour OC et 0,03 µg/m³ pour EC. L'incertitude sur la mesure de OC et de EC est de l'ordre de 8 % (Aymoz, 2005). Comme son nom l'indique, l'analyseur présente une partie thermique et une partie optique :

- *Partie thermique*

Un ou deux poinçons de 1,5 cm² de filtre sont introduits dans un four en quartz. Dans une première étape, le four est purgé par de l'hélium puis soumis à une montée en température suivant quatre paliers jusque 870 °C (cf. Annexe 7). Cela entraîne la désorption thermique progressive des composés organiques de moins en moins volatils. Les composés organiques volatilisés sont ensuite oxydés en CO₂ dans un four en dioxyde de manganèse. Mélangé à H₂ dans un catalyseur en nickel chauffé, le CO₂ est converti en méthane. Ce dernier est détecté par un système à Ionisation de Flamme (FID). Dans la seconde étape, le four en quartz est refroidi à 600 °C et balayé par un mélange gazeux He/O₂. Une seconde rampe de température et la présence d'O₂ provoquent l'oxydation du carbone élémentaire. La détection s'effectue de la même manière que précédemment.

- *Partie optique*

EC absorbe fortement dans le rouge et l'infrarouge. L'absorbance est mesurée tout au long de l'analyse à l'aide d'un Laser He-Ne qui traverse le morceau de filtre. Lors de la première étape d'analyse, du carbone élémentaire formé lors de la pyrolyse du carbone organique peut s'accumuler sur le filtre et ainsi faire augmenter l'absorbance. Ce phénomène dit de *charring*, s'il n'est pas corrigé, peut entraîner une sous-estimation de OC et une surestimation de EC. Lors de la seconde étape d'analyse, l'oxydation d'EC entraîne une diminution de l'absorbance du Laser, qui revient à sa valeur initiale. C'est à partir de ce point que sera séparé EC de OC.

¹³ NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health.

La calibration du FID est effectuée automatiquement, en fin de chaque analyse, par injection de méthane dans une boucle de volume fixe. De plus, un contrôle qualité (QC) de OC est effectué tous les six échantillons par l'analyse de 1,5 cm² de filtre de quartz sur lequel sont déposés 15 µL de saccharose (C₁₂H₂₂O₁₁) à 42,07 µg de C / µL d'eau. Le QC est mis à sécher une heure sous hotte à flux laminaire avant l'analyse. Les paramètres d'optimisation sont indiqués en Annexe 7 (Aymoz, 2005).

2. Prélèvements par impaction

L'impacteur en cascade permet de séparer les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique. Ce dernier est défini comme le diamètre d'une sphère de densité 10³ kg.m⁻³ qui aurait la même vitesse de chute qu'une particule réelle (Mark, 1998). En raison de leur inertie, les particules ont tendance à effectuer un trajet direct et peuvent s'impacter sur un obstacle, contrairement au flux d'air qui le contourne. Le tri s'effectue à énergie cinétique (Ec) constante des particules et est telle que :

$$Ec = \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

avec m_i la masse des particules et v_i , leur vitesse à l'étage d'impaction i .

A la sortie de la première buse, les particules de masse m_1 s'impactent à la vitesse v_1 sur le premier étage. Puis on augmente la vitesse de l'effluent en réduisant la taille de la seconde buse d'entrée. Puisque $v_2 > v_1$ alors les particules de masse $m_2 < m_1$ vont s'impacter sur le second étage. On obtient donc un tri par masse de l'aérosol équivalent à un tri par volume ou par diamètre aérodynamique si les particules ont des densités voisines. Les particules les plus grosses seront ainsi impactées à l'étage d'entrée de l'impacteur et les plus fines à l'étage final. Chaque étage est caractérisé par un diamètre de coupure défini comme le diamètre aérodynamique correspondant à 50 % d'efficacité de collecte pour un débit donné.

2.1. Impacteur (E)LPI utilisé pour la distribution en taille des éléments et ions présents dans les PM₁₀

Les impacteurs (E)LPI (*Electric Low Pressure Impactor*, Dekati Ltd.) (Figure 20). utilisés dans notre étude possèdent 13 étages permettant une très bonne résolution en taille (Keskinen et al., 1992; Temesi et al., 2001). Ils fonctionnent à 10, 20 ou 30 L.min⁻¹ en fonction de leur géométrie. Leurs diamètres de coupure sont répertoriés dans le tableau 16. Dans le cadre de notre étude, le mode de comptage des particules n'a pas été utilisé (*Electric*) puisqu'il ne permet pas de mettre des supports d'impaction non-conducteurs sur les étages.

Figure 20 : Photographies (a) d'une colonne d'impaction de 13 étages, (b) du système de prélèvement et (c) des spots d'impaction après échantillonnage.

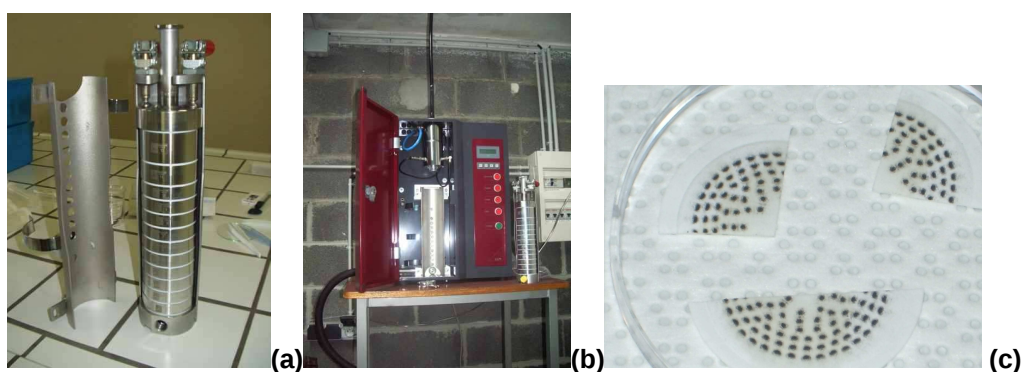


Tableau 16 : Diamètres de coupure (en μm) de chacun des 13 étages (1 – 13) des 3 impacteurs utilisés sur le terrain (données constructeur)

Débit de prélèvement (L.min ⁻¹)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
30	0,029	0,055	0,092	0,15	0,26	0,38	0,61	0,95	1,60	2,40	4,00	6,70	9,90
20 ¹⁴	0,031	0,061	0,11	0,18	0,27	0,42	0,67	1,00	1,70	2,60	4,20	7,00	10,70
10	0,03	0,06	0,10	0,20	0,30	0,40	0,70	1,10	1,80	2,70	4,30	7,00	10,00

¹⁴ Appareil prêté par le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP).

Les supports de collecte sont en Téflon (Mitex LCWP, ϕ 25mm, taille des pores 10 μ m, Millipore) et sont imprégnés sous hotte à flux laminaire par 30 μ L d'une solution à 20 % d'acide oléique dans du cyclohexane afin d'éviter le rebond des particules (Robache et al., 2000). Les filtres sont déposés individuellement dans des boîtes de pétri. Afin de collecter suffisamment de matériel particulaire sur chaque étage pour l'analyse, la durée d'échantillonnage est fixée en moyenne à 5 jours. Les concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces ainsi que qu'en ions sont analysées. Quelques tests de comparaison entre deux systèmes ELPI installés sur un même site et entre le système ELPI et les systèmes de filtration Partisol 2300 sont présentés en annexe 8.

2.2. Impacteur utilisé pour l'analyse des particules individuelles

La mise en oeuvre de différentes techniques d'analyse des particules individuelles nécessite un prélèvement par impaction. En effet, afin de faciliter l'observation et l'analyse, les particules doivent préférentiellement être déposées à la surface d'un support adapté à la technique analytique plutôt qu'insérées dans les fibres d'un filtre par exemple. L'impacteur (PM₁₀ Dekati Ltd.) utilisé fonctionne à 10 L/min et comporte trois étages dont les diamètres de coupure sont 10, 2,5 et 1 μ m (Figure 21). Afin d'optimiser l'analyse des particules, celles-ci doivent être dispersées sur le support et non agglomérées lors de l'échantillonnage. Elles sont donc prélevées pendant une demi-heure (soient 300 L d'air).

Figure 21 : Photo d'un impacteur PM10 Dekati Ltd

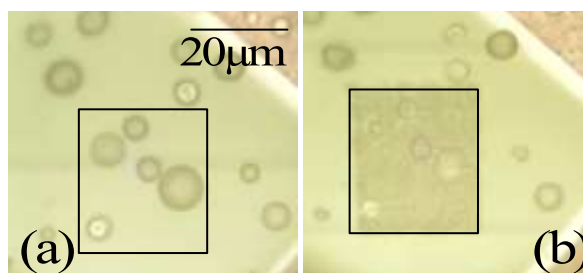


Le type de support utilisé pour l'analyse des particules individuelles doit, d'une part, être adapté aux techniques utilisées (cf. paragraphe 2.3) et, d'autre part, être inerte chimiquement lors du contact avec les particules impactées. Pour l'analyse par microspectrométrie Raman (MRS) et par Microscopie Electronique à Balayage Environnemental analytique (MEBE-EDS), le support d'impaction soit, dans la mesure du possible, être identique puisque les mêmes surfaces sont observées par les deux techniques. Alors que l'évaluation de supports adaptés à l'analyse MEB-EDS est bien documentée (Choël, 2005; Choël *et al.*, 2005; Szaloki *et al.*, 2000; Szaloki *et al.*, 2001), seules quelques études font référence à l'optimisation des supports pour l'analyse des particules par MRS (Godoi *et al.*, 2006; Nelson *et al.*, 2001). Pour l'analyse par MEB-EDS, le support doit être plan, afin d'éviter les problèmes d'ombrage et être suffisamment conducteur ainsi que chimiquement homogène. Les travaux précédents ont montré que les grilles de cuivre recouvertes d'un film carbone/Formvar (grilles utilisées pour la microscopie électronique à transmission), dites « grilles MET », et les supports en bore satisfaisaient tous les critères souhaités pour l'analyse des particules individuelles (Choël, 2005; Choël *et al.*, 2005; Szaloki *et al.*, 2000; Szaloki *et al.*, 2001).

Le support approprié pour l'analyse des particules par microspectrométrie et imagerie Raman doit, dans la mesure du possible, être plan, de faible rugosité, chimiquement inerte, homogène et insensible au Laser. C'est-à-dire qu'il ne doit ni se détruire ni se déformer sous l'action du faisceau laser. Enfin, le substrat doit permettre une reconnaissance aisée des particules en imagerie optique. Les études antérieures ont montré que les grilles MET ainsi que les lames de silice amorphe pure satisfaisaient aux critères d'analyse des particules individuelles (Godoi *et al.*, 2006; Nelson *et al.*, 2001). Les grilles MET¹⁵ possèdent l'avantage de pouvoir être utilisées par plusieurs techniques (MRS, MEBE-EDS, MEB-EDS, MET). Le quadrillage de la grille facilite le repérage des particules. Cependant, ces grilles sont délicates à manipuler et le film carbone/Formvar de faible épaisseur (30 nm) est sensible au faisceau Laser (Figure 22), nécessitant l'utilisation de faible puissance d'analyse.

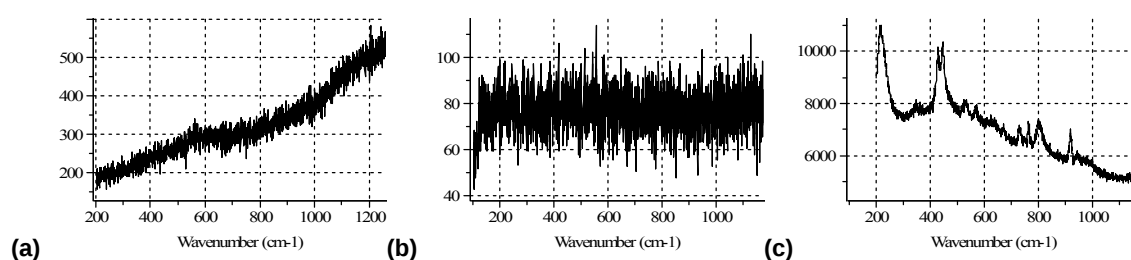
¹⁵ Les grilles MET sont en cuivre recouvert d'un film carbone/Formvar®. Le Formvar® est une résine (CAS#63450-15-7) également appelée *polyvinyl formal*.

Figure 22 : Images optiques de particules prélevées sur grille MET en été 2006 à Gde Synthe : (a) avant et (b) après la cartographie réalisée en microspectrométrie Raman (La zone encadrée délimite la zone cartographiée soumise au faisceau laser).



Les lames de silice amorphe sont, quant à elles, facilement manipulables, planes et chimiquement homogènes. Les inconvénients majeurs sont la difficulté de repérage des particules au sein du spot d'impaction et l'impossibilité de cartographier par MEBE-EDS les particules contenant du silicium. Ce support étant peu conducteur, il peut être toutefois utilisé en MEBE-EDS mais non en MEB-EDS automatisé. Les analyses par MEB-EDS automatisé sont effectuées sur des particules déposées sur des grilles MET. La figure 23 présente les signaux Raman d'une lame de silice amorphe et d'une grille MET. L'intensité Raman de la lame de silice augmente vers les plus grandes fréquences. Toutefois le signal est reproductible. En raison de sa faible épaisseur, l'intensité du signal du film carbone/Formvar est reproductible et faible sur toute la gamme de fréquence étudiée. Toutefois, il est impossible d'étudier les particules déposées sur le cuivre de la grille en raison du spectre Raman qu'il présente (Figure 239c).

Figure 23 : Signal détecté après une excitation à 632.8 nm (a) d'une lame de SiO_2 (b) du film carbone/Formvar de la grille MET (c) de la grille de cuivre.



L'analyse des particules par imagerie TOF-SIMS nécessite l'utilisation d'un support de faible rugosité, chimiquement homogène et surtout conducteur. Une optimisation des supports pour l'analyse de particules prélevées dans l'atmosphère a montré que les lames de silicium pur présentaient tous les critères requis (Falgayrac, 2006; Van Ham *et al.*, 2006). Les supports utilisés pour collecter les particules, sont adaptés sur chacun des étages de l'impacteur (Tableau 17).

Tableau 17 : Résumé des supports de collecte des particules individuelles en vue de leurs analyses microscopiques

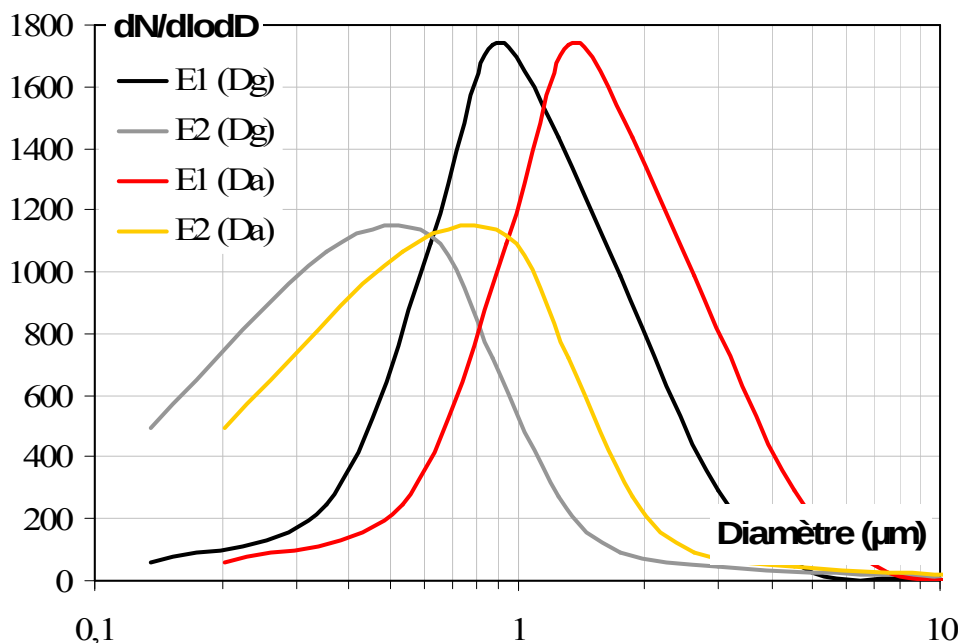
μ techniques	Support utilisé	Référence
Microspectrométrie Raman et MEBE	Lames de silice amorphe	(Batonneau <i>et al.</i> , 2000; 2001; Godoi <i>et al.</i> , 2006; Sobanska, 1999a; 1999b)
MEB automatisé	Grilles MET	(Choël <i>et al.</i> , 2005)
TOF-SIMS	Lames de Silicium	(Falgayrac, 2006; Van Ham <i>et al.</i> , 2006)
MEB	: microscopie électronique à balayage	
MEBE	: microscopie électronique à balayage environnementale	
MET	: microscopie électronique à transmission	
MicroRaman	: microspectrométrie Raman	
TOF-SIMS	: spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol	

Les supports d'impaction choisis étant assez épais, la géométrie de l'impacteur s'en trouve modifiée, ce qui engendre un glissement des diamètres de coupure des étages, comme illustré sur la figure 24. Les profils obtenus sur chacun des étages, par analyse d'image en MEB-EDS automatisé, présentent des modes larges et qui se recoupent. Dans la suite du manuscrit (cf. chapitre V). Il est possible d'estimer le diamètre aérodynamique de la particule en fonction de son diamètre géométrique selon la relation suivante :

$$Da = Dg \times K \times \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}},$$

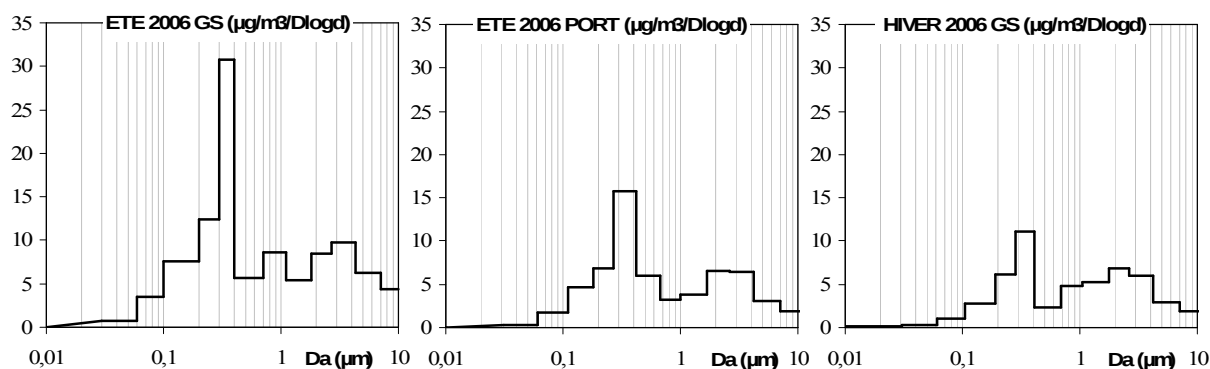
avec Da, le diamètre aérodynamique, Dg, le diamètre géométrique, K, le facteur de forme (valant 1 pour une sphère), ρ_0 , une densité de 1 g/cm³ et ρ_p , la densité de la particule (Falgayrac, 2006). Sur la figure 24 ont été ajoutés les profils granulométriques en fonction du diamètre aérodynamique estimé, en considérant la masse volumique des particules égales à 2,26 g/cm³ (NaNO₃, espèce majoritaire dans les échantillons). Dans ce cas, une partie des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 1 μm peut être observée à l'étage E2.

Figure 24 : Comparaison entre les diamètres aérodynamiques (Da) et les diamètres géométriques (Dg) (obtenus par MEB) des particules. E1 : 2,5 – 10 µm et E2: 1 – 2,5 µm.



Les répartitions granulométriques massiques des particules inorganiques (somme des éléments et des ions analysés) obtenues lors des campagnes d'échantillonnage hivernale et estivale en 2006, au Port et à GS sont présentées en figure 25 (cf. chapitre V et VI). L'analyse individuelle de particule permet donc d'étudier la majorité de la fraction inorganique grossière ainsi qu'une partie des particules présentes dans le mode accumulation.

Figure 25 : Répartition granulométrique de la fraction inorganique (éléments et ions analysés) des PM₁₀, collectés à GS et au Port en hiver et en été 2006 (cf. chapitre V et VI).

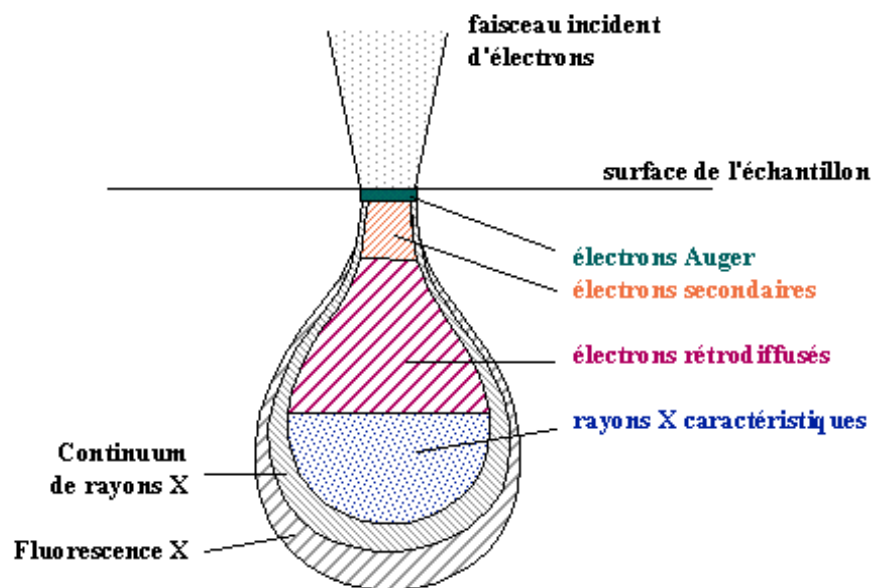


3. Analyse à l'échelle de la particule

3.1. Microscopie électronique à balayage analytique

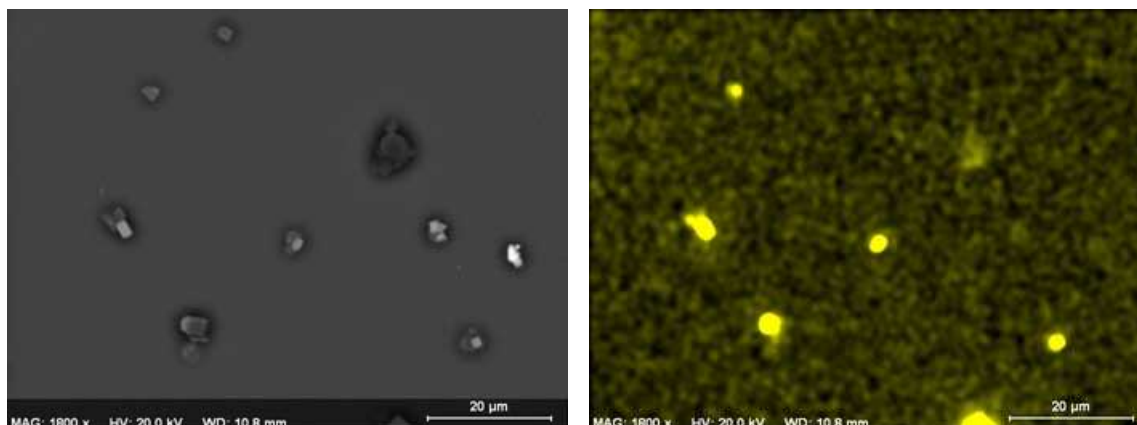
Le principe de la microscopie électronique est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. Lorsque le faisceau pénètre dans l'échantillon, il diffuse plus ou moins profondément en fonction de la composition de la matière (numéro atomique) et de la tension d'accélération du faisceau (énergie du faisceau). Le volume d'interaction est appelé poire de diffusion (Figure 26). Le microscope, qui est équipé de détecteurs, collecte les électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE) émis lors du balayage de l'échantillon par le faisceau. Les photons X également émis après excitation sont détectés par un Spectromètre à Dispersion en Energie (EDS).

Figure 26 : Interaction entre un faisceau d'électrons et la matière et notion de poire de diffusion



Les électrons secondaires, étant de plus faible énergie, permettent d'obtenir une image essentiellement topographique alors que les électrons rétrodiffusés, de plus forte énergie, renseignent sur la composition chimique : les particules apparaîtront plus claires et plus brillantes si elles sont constituées d'éléments de numéro atomique élevé. Les spectres d'émission de rayons X sont spécifiques des éléments. Des exemples d'image électronique et de cartographie EDS sont présentés en figure 27.

Figure 27 : Exemple d'image en électrons secondaires (à gauche) et de cartographie du chlore par analyse des photons X (à droite) d'aérosols marins collectés à Grande Synthe



Certaines particules prélevées sont fines et très fragiles puisque constituées principalement de sulfates et de nitrates. Sous le bombardement électronique et sous un vide poussé ($P = 10^{-5}$ Torr), les particules stockent de l'énergie thermique entraînant une augmentation de la température. Dès que cette température dépasse la température de sublimation du composé, ce dernier s'évapore (Choël, 2005; Huang et Turpin, 1996; Poelt *et al.*, 2002; Schmied et Poelt, 2002; Szaloki *et al.*, 2001). Les composés les plus sensibles sont : $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , H_2SO_4 , NaNO_3 , K_2SO_4 et KHSO_4 . Le fait de travailler en mode *low vacuum* (0,68 Torr) permet toutefois de limiter la volatilisation des espèces (Kaegi, 2003).

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la représentativité de la fraction analysée par rapport à l'échantillon total, des analyses par MEB automatisé ont été effectuées au laboratoire *ELICO* (Ecosystèmes Littoraux et Côtiers, Université du Littoral Côte d'Opale). L'étude se base sur les travaux de Choël *et al* (Choël, 2005; in press; Choël *et al.*, 2006; Choël *et al.*, 2005) menés dans ce laboratoire.

Le microscope utilisé (LEO 438VP SEM) est équipé d'un filament de tungstène, d'un détecteur d'électrons secondaires (de type Everhart-Thornley) et rétrodiffusés (de type Scintillateur, K.E. Developments Ltd). Le détecteur de rayons X (Gresham Scientific Instruments Ltd) est placé à 35° par rapport au plan de l'échantillon. Equipé d'une fenêtre ultramince (AP.3 Moxtek), il permet la détection des éléments à partir du bore. L'acquisition des spectres est effectuée à une distance de travail de 19 mm et à une tension d'accélération de 15 kV. Cette tension permet de générer efficacement les électrons des atomes légers mais, en contrepartie, le faisceau n'est pas assez énergétique pour générer les RX caractéristiques d'atomes plus lourds tels que Pb.

Le courant de sonde est fixé à 200 pA à l'aide d'un picoampèremètre en pointant le faisceau électronique dans une cage de Faraday. Le temps de comptage est fixé à 20s.

Le logiciel Link ISIS Series 300 microanalysis system (Oxford Instruments Ltd) relié à l'instrument permet l'analyse automatisée des particules. Une liste de champs (i.e. zones de l'échantillon) est choisie et enregistrée. Ainsi, lors de l'analyse, la platine se déplace automatiquement, champ après champ. Pour chaque champ, une image en électrons rétrodiffusés est acquise puis transformée en image binarisée en fonction d'un seuil de niveau de gris choisi par l'opérateur, de manière à séparer les particules et de permettre une reconnaissance automatique des particules. L'image est ensuite traitée. Lors de l'analyse, le faisceau balaie l'une après l'autre chacune des particules repérées. Pour chaque échantillon, un minimum de 350 particules est analysé. La calibration en énergie du détecteur de RX est effectuée à l'aide d'un échantillon de cobalt. L'étude est menée sur des échantillons impactés sur des grilles MET en cuivre recouvertes d'un film de carbone/Formvar. L'avantage de ce type de support est le très bon contraste entre le support et les particules et une bonne évacuation de la charge sans avoir recours à la métallisation. De plus, les spectres RX générés par ce support (raies de Cu) interfèrent peu avec le spectre des particules étudiées. Les grilles sont insérées dans un porte échantillon en cuivre fabriqué au LASIR. Une fois l'acquisition des spectres effectuée, ces derniers sont déconvolués via le logiciel AXIL, qui permet de déterminer des intensités élémentaires nettes.

L'analyse quantitative consiste à établir une relation entre l'intensité de la raie X et la concentration élémentaire. La relation n'est malheureusement pas linéaire en raison des effets de matrice. Il est alors nécessaire d'effectuer des corrections. Dans notre étude, nous appliquons la première approximation quantitative de Castaing normalisée. Cette méthode est dite semi-quantitative avec une justesse de 15 % environ selon l'élément considéré. Les concentrations massiques en élément i (C_i) dans l'échantillon sont calculées de la façon suivante :

$$C_i = \frac{I_i}{I(i)} \times C(i),$$

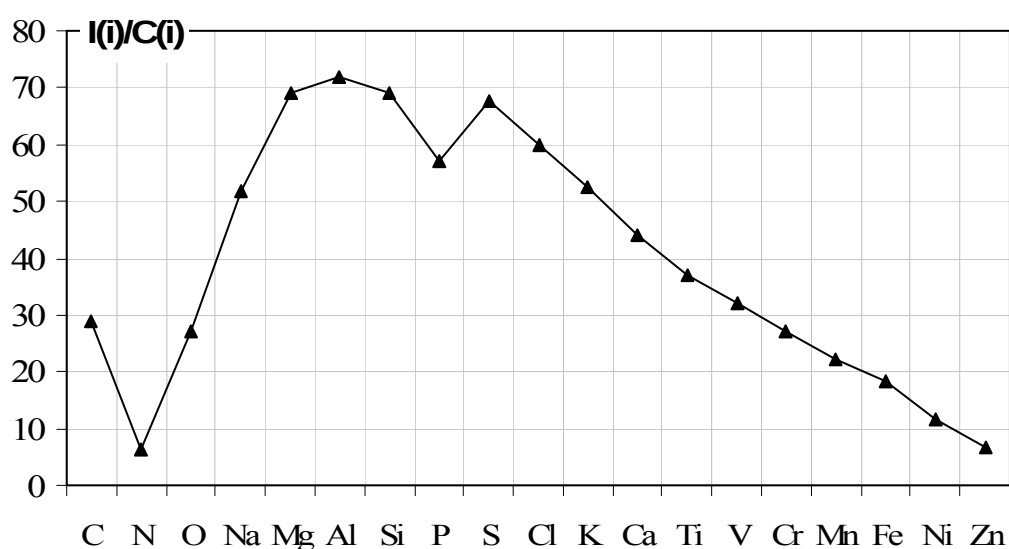
avec $C(i)$, la concentration massique de l'élément dans le standard, I_i , l'intensité de la raie K de l'élément dans l'échantillon et $I(i)$, celles dans le standard. Les concentrations C_i sont ensuite normalisées par la somme des concentrations élémentaires. Ne disposant pas de tous les standards nécessaires à cette calibration, les spectres d'émission X ont été calculés par simulation de Monte Carlo (Logiciel CASINO).

Les standards choisis sont répertoriés dans le tableau 18 et le résultat de la simulation est présenté en figure 28. Plus le ratio I/C est faible, plus la sensibilité l'est également et plus l'incertitude sur la mesure est élevée. C'est de cas notamment de C, N, O, Cr, Mn, Fe, Ni et Zn. Les composés azotés sont difficilement détectables car les raies d'émission de N sont fortement absorbées par la fenêtre du détecteur. Par ailleurs, certains d'entre eux, tels que le sulfate et le nitrate d'ammonium, sont connus pour se dégrader très facilement sous le faisceau électronique du microscope. Ils sont donc sous-estimés.

Tableau 18 : Standards utilisés (raies K) dans l'approximation de Castaing. I, énergie de la raie

élément	Standard	I	élément	Standard	I	élément	Standard	I
C	CaCO ₃	345	P	GaP	1753	V	V	n.d.
N	Si ₃ N ₄	255	S	FeS ₂	3608	Cr	Cr	2699
O	SiO ₂	1453	Cl	NaCl	3624	Mn	Mn	2237
Na	NaAlSi ₃ O ₈ (Albite)	454	K	KBr	1731	Fe	Fe	1823
Mg	MgO	4170	Ca	CaSiO ₃ (Wollastonite)	1521	Ni	Ni	1177
Al	Al ₂ O ₃	3806	Ti	Ti	3705	Zn	Zn	661
Si	SiO ₂ (Quartz)	3231						

Figure 28 : Résultats de la simulation de Castaing à 15 kV : $I(i)/C(i)$ en fonction de l'élément i.

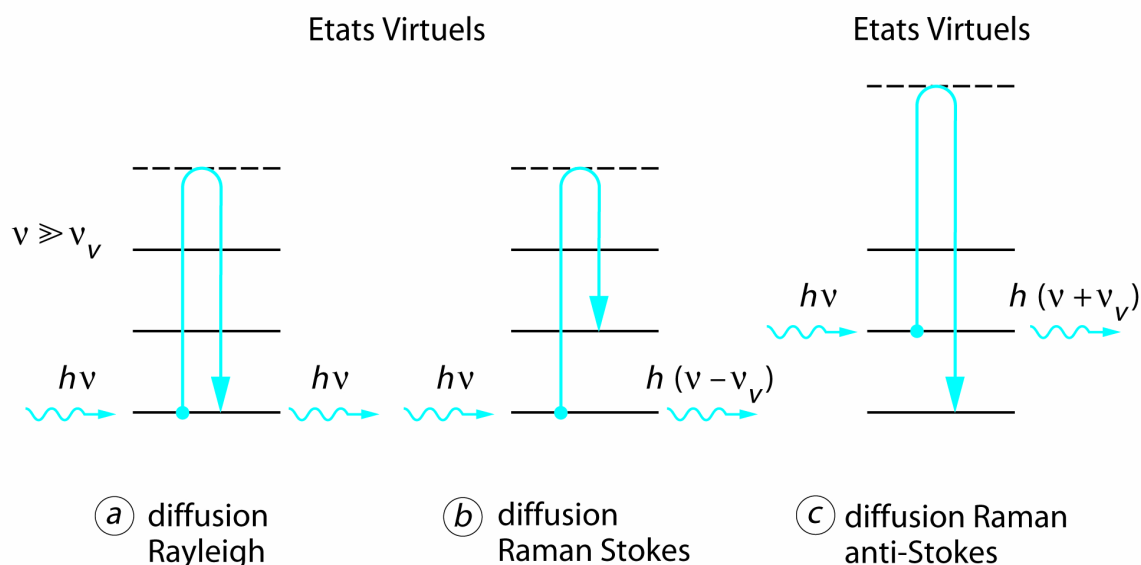


En condition Environnementale, le MEB permet l'observation et l'analyse des échantillons dans des conditions non destructrices et sans métallisation. Le MEBE-EDS (Quant200/FEI, détecteur CENTAURUS, sonde EDS ROENTEC X flash 3001/1106, fenêtre environnementale MOSTEC) utilisé est situé au Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires (PBDS, USTL, Villeneuve d'Ascq). (Cousens et al., 1997; Danilatos, 1994; Mansfield, 2000). Nous cherchons à acquérir des informations sur la morphologie des particules (images électroniques) et sur la présence et la distribution spatiale des éléments au sein des particules (cartographies EDS).

3.2. Microspectrométrie et imagerie Raman

La microspectrométrie Raman a été utilisée systématiquement pour son information moléculaire et son adaptation aux conditions *in situ*. La diffusion Raman est issue de l'interaction lumière-matière et résulte des vibrations moléculaires et cristallines. Pour une molécule isolée non linéaire comportant n atomes, $3n-6$ modes normaux de vibrations sont attendus. A chaque mode normal de vibration correspond une coordonnée normale Q (Wilson *et al.*, 1955). La figure 29 représente les états vibrationnels mis en jeu lors de l'excitation d'une molécule.

Figure 29 : Principe de la diffusion Raman



Le rayonnement incident de fréquence ν est très grand par rapport à la transition vibrationnelle ν_v . Sous l'effet de l'excitation, la molécule diffuse la lumière dans toutes les directions de l'espace, laquelle est composée de deux types de rayonnements :

- un rayonnement diffusé élastiquement : la diffusion Rayleigh (Figure 29a). Les photons incidents et réémis ont la même énergie ;
- un rayonnement diffusé inélastiquement composé de deux contributions : la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes (Figure 29b et c). La fréquence des photons diffusés est décalée par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de $(-\nu_v)$ pour la diffusion Raman Stokes et de $(+\nu_v)$ pour la diffusion Raman anti-Stokes.

La lumière diffusée (Stokes et Anti-Stokes) contient une information unique et caractéristique des vibrations des liaisons de la molécule sondée.

La diffusion Raman est liée à la variation de la polarisabilité de la molécule lors d'une transition vibrationnelle de l'état i vers l'état j . Pour que la transition soit possible, il est nécessaire que la norme du moment de transition de diffusion P_{ij} soit non nulle:

Eq.1.
$$P_{ij} = \int \Psi_i \cdot \vec{p} \cdot \Psi_j \cdot dQ \text{ où } \vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$$

Avec Ψ la fonction d'onde, Q les coordonnées normales, $\vec{p}$ le moment dipolaire induit, $\vec{\alpha}$ la polarisabilité qui est une grandeur tensorielle et $\vec{E}$ le vecteur champ électrique associé à l'onde incidente. Le système étant soumis au champ électrique $\vec{E}$ de fréquence ν . Le moment dipolaire induit s'écrit sous la forme :

Eq.2.
$$\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Au cours de la vibration moléculaire de fréquence ν_v , le nuage électronique est périodiquement déformé en fonction de la distance des atomes induisant un changement de la polarisabilité moléculaire. L'expression simplifiée du moment dipolaire induit devient :

Eq.3
$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu t) + \sum_{Q=0} \frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \cdot \frac{Q_0 \vec{E}_0}{2} [\cos(2\pi(\nu + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu - \nu_v)t)]$$

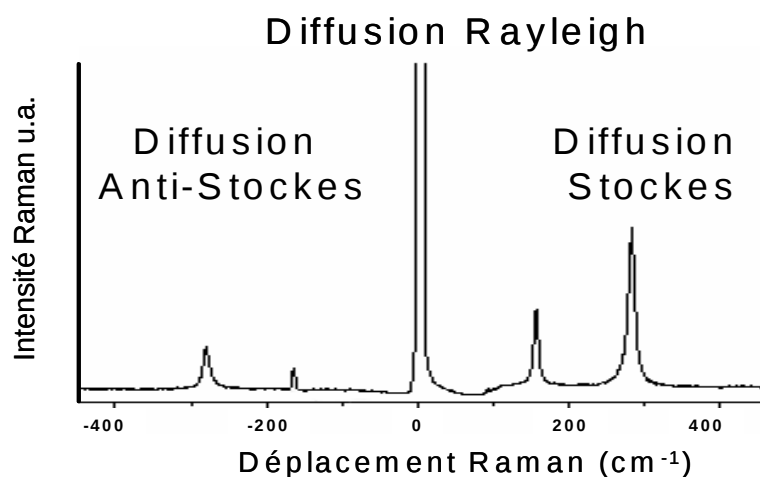
Dans cette expression, nous retrouvons les trois composantes de la lumière diffusée par une molécule ayant une transition vibrationnelle ν_v . Les termes en $\cos(2\pi\nu t)$, $\cos(2\pi(\nu + \nu_v)t)$ et $\cos(2\pi(\nu - \nu_v)t)$ représentent respectivement la diffusion Rayleigh, Raman anti-Stockes, Raman Stockes. Une vibration sera active en Raman si le moment de transition de diffusion est différent de zéro (Eq.1.) ou encore :

- $\frac{d\bar{\alpha}}{dQ} \neq 0$;
- Ψ et Q doivent être de même symétrie qu'une des composantes du tenseur α .

L'intensité Raman observée est proportionnelle à $\left| \frac{d\bar{\alpha}}{dQ} \right|^2$, activité Raman des modes de vibration.

Le spectre Raman (figure 30) est constitué par des pics ou bandes repérés par le déplacement Raman exprimé en nombre d'onde ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}).

Figure 30 : Spectre de diffusion Raman Stockes et anti-Stockes de la calcite, $\lambda_{\text{ex}} = 632 \text{ nm}$.



Le déplacement Raman représente la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels. Le spectre Raman d'un composé dans l'état liquide est représentatif des vibrations moléculaires dans les différentes orientations des molécules et de leur dynamique. Dans l'état solide, les molécules sont « figées » dans des sites. Dans le cas de solides cristallisés, les molécules sont ordonnées dans ces sites selon les trois directions de l'espace. Le nombre et l'activité Raman des vibrations moléculaires d'un solide cristallisé dépendent des symétries de site (groupe de site) et du cristal (groupe d'espace). La spectroscopie vibrationnelle des cristaux a été abondamment détaillée dans des travaux antérieurs (Decius et Hexter, 1977; Turrell, 1972).

Les analyses des particules ont été réalisées dans des conditions *in situ* avec le microspectromètre Raman LabRAM Jobin-Yvon (Groupe Horiba) du centre universitaire de microspectrométrie Raman implanté au LASIR. Le LabRAM est un instrument optimisé pour une excitation laser dans le visible (514-632 nm). Il est doté des éléments suivants :

- Une source laser monochromatique fonctionnant essentiellement avec une source laser He-Ne délivrant une radiation à 632,82 nm. La puissance en sortie du laser est d'environ 2 mW. La puissance reçue par l'échantillon est modulable sur une gamme de 2 à $2 \cdot 10^{-4}$ mW, grâce à un barillet muni de 7 filtres de densité. La puissance laser et le temps d'acquisition d'un spectre doivent être un compromis entre le rapport signal sur bruit du spectre et la non destruction de l'échantillon ;
- Un microscope Olympus, pourvu d'objectifs de grossissement $\times 10$, $\times 50$, $\times 100$, qui permet de focaliser la lumière excitatrice sur l'échantillon. Avec un objectif d'angle de demi-ouverture α (radian), le diamètre d_1 la tache de focalisation est donné par l'expression :

Eq.4.
$$d_1 = \frac{4\lambda}{\pi\alpha}$$

Avec λ la longueur d'onde d'excitation. Dans le cas d'un objectif $\times 100$ avec une ouverture numérique de 0,9 ($ON = n \times \sin \alpha$), nous obtenons un diamètre d'environ $1\mu\text{m}$ (0,856 nm) pour $\lambda = 632,82$ nm (Turrell, 1984) ;

- Un spectromètre. La diffusion Raman est collectée par l'objectif puis filtrée optiquement par un filtre Super Notch PlusTM qui élimine la lumière excitatrice. Avant l'entrée dans le spectromètre, la lumière diffusée passe par le « trou confocal » qui a pour but de limiter la profondeur de la zone diffusante autour du point de focalisation (Brémard *et al.*, 1985; Dhamelincourt *et al.*, 1991). Le diamètre du trou confocal peut être ajusté entre 0 et $1500\mu\text{m}$. Le réseau utilisé pour la dispersion de la lumière diffusée est un réseau holographique de 1800 traits/mm. Dans ces conditions le domaine spectral balayé est de 1000 cm^{-1} avec une résolution spectrale estimée à 4 cm^{-1} ;
- Un détecteur CCD de 2040×512 pixels refroidi à l'azote ;
- Une platine motorisée en XY qui permet l'acquisition de spectres point par point en mode automatique, avec un pas de $0.1\mu\text{m}$ pour une surface maximum de $90 \times 60\text{ mm}^2$. Le couplage de l'objectif avec un système piézo électrique permet une autofocalisation du faisceau en surface de l'échantillon pour chacun des points d'analyse.

Une particule impactée irradiée par un faisceau laser focalisé Φ émet un flux radiant Φ_S . Φ_S peut être exprimé ainsi : $\Phi_S = \Phi_R + \Phi_E + \Phi_T + \Phi_F$

La diffusion Raman Φ_R est toujours accompagnée d'une diffusion élastique Φ_E , d'une radiation thermique Φ_T et d'une émission de luminescence et de fluorescence Φ_F . Alors que la diffusion élastique est aisément filtrée, les autres contributions ne peuvent pas être extraites du signal de diffusion Raman. De nombreux aérosols troposphériques contiennent des espèces organiques (composés biogéniques particuliers, substances humiques, matière organique particulaire secondaire...) qui peuvent générer une émission de luminescence intense qui masque, dans la plupart des cas, la diffusion Raman.

L'expression de l'intensité Raman collectée Φ_R par le microscope peut être écrite comme suit :

$$\text{Eq.5.} \quad \Phi_R = K \int \int_V \left| \tilde{\mathbf{E}}_e \bullet \alpha_{XYZ} \bullet \mathbf{E}_s \right|^2 d\Omega dV$$

Avec $K = 4\pi^2 \gamma^2 \Phi (\nu_0 - \Delta\nu)^4$, $\gamma = \frac{1}{137}$, Φ le flux excitateur, ν_0 et $\Delta\nu$ sont les nombres d'ondes des radiations excitatrices et Raman. $\tilde{\mathbf{E}}_e$ est la transposée du vecteur champ électrique excitateur, $\mathbf{E}_s$ le champ électrique de la lumière diffusée, α_{XYZ} est le tenseur Raman de l'échantillon dans le repère de l'instrument XYZ. V est le volume de l'échantillon diffusant et Ω est l'angle solide défini par l'angle de demi-ouverture α de l'objectif. Le tenseur de polarisabilité dans le repère XYZ est relié au tenseur Raman dans le repère du cristal xyz par la relation suivante :

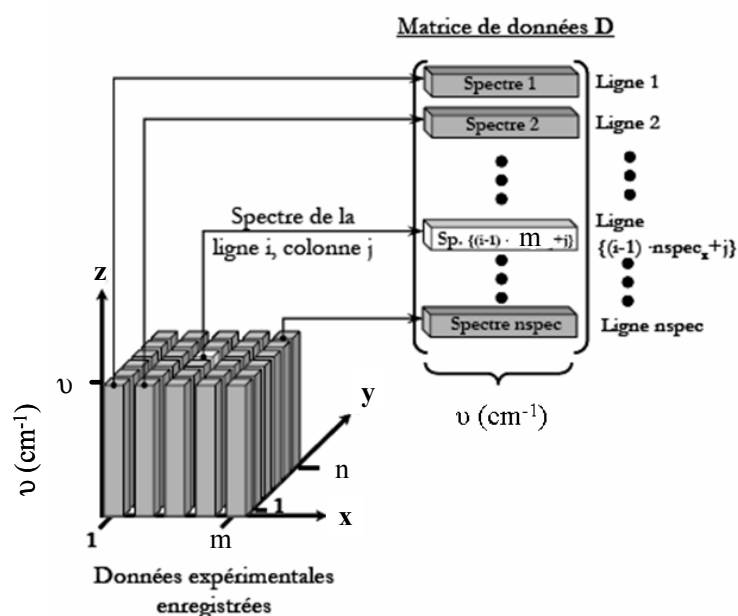
$$\text{Eq.6.} \quad \alpha_{XYZ} = \tilde{\mathbf{R}} \bullet \alpha_{xyz} \bullet \mathbf{R}$$

$\mathbf{R}$ ($\tilde{\mathbf{R}}$) est la matrice de rotation (et sa transposée) définie par rapport aux angles d'Euler. Les spectres Raman des particules cristallisées avec une taille inférieure à la résolution spatiale ($1 \mu\text{m}^3$) dépendent de l'orientation. Par contre, les spectres Raman des composés amorphes, ou de cristaux de taille bien inférieure à la résolution spatiale, et orientés de façon aléatoire, présentent les caractéristiques des spectres de poudre présentés dans les banques de spectres Raman. La résolution en profondeur peut être réduite à $2 \mu\text{m}$ en fermant le trou confocal. Cette résolution en profondeur est sensiblement réduite dans le cas de composés absorbants (Brémard *et al.*, 1985).

Le principe d'acquisition d'une image Raman consiste à balayer une zone spatiale de l'échantillon et à collecter point par point en mode automatisé des spectres avec un pas maximum de $1\mu\text{m}$. Le choix d'un pas de déplacement de $1\mu\text{m}$ est de l'ordre de grandeur de la résolution latérale de l'instrument. Le temps d'acquisition en chaque point est d'environ 20 s, temps optimum pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant avec un temps d'analyse raisonnable. La puissance Laser typiquement utilisée est inférieure à $200\mu\text{W}$ afin d'éviter la dégradation des particules sous le faisceau.

Le balayage de la zone analysée de dimension $X \times Y$, soit $m \times n$ pixels permet de générer un cube tridimensionnel de données de type $(m \times n \times \lambda)$, soient $m \times n$ spectres de $\lambda = 2040$ points. L'extrême hétérogénéité des particules collectées ne permet pas l'utilisation des méthodes conventionnelles d'imagerie Raman comme cela a été montré par Batonneau et al (Batonneau *et al.*, 2004; Batonneau *et al.*, 2000; Batonneau *et al.*, 2001). Aussi il a été nécessaire d'utiliser une méthode de traitement des spectres de pixels permettant d'extraire les spectres d'espèces pures majoritaires, mais également minoritaires, et de reconstruire leur répartition spatiale correspondante. La méthode d'analyse de mélanges de spectres utilisée dans ce travail est une méthode de résolution multivariée. Les spectres de pixel sont enregistrés sous forme d'une matrice expérimentale en trois dimensions schématisée par la matrice $(m \times n \times \lambda)$ de la figure 31. Les parallélépipèdes représentent les spectres Raman en fonction de la position dans le plan (x,y) et l'axe z correspond au déplacement Raman.

Figure 31 : Représentation de la conversion de spectres de pixels (données expérimentales) en la matrice de spectres D utilisée dans la procédure SIMPLISMA (D'après (Batonneau, 2002))



La matrice dépliée en deux dimensions, est appelée « matrice de données » $\mathbf{D}$ ($n_{\text{spec}} \times \lambda$) où $n_{\text{spec}} = m \times n$ est le nombre total de spectres (ou $m \times n$ lignes), et λ est le nombre total de points (2040) dont est composé le spectre Raman. Une estimation du rang local de la matrice $\mathbf{D}$ permet d'estimer le nombre d'espèces pures (k) à extraire dans la totalité des données (Duponchel et al., 2003). La matrice $\mathbf{D}$ se décompose en deux produits de matrices :

$$\text{Eq.7.} \quad \mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{S}^T + \mathbf{E}$$

Où $\mathbf{D}$ est la matrice des spectres expérimentaux, $\mathbf{C}$ la matrice des concentrations spectrales (k colonnes et $m \times n$ lignes) et $\mathbf{S}^T$ la matrice transposée des spectres Raman des espèces pures (k lignes et λ colonnes), $\mathbf{E}$ représente la matrice des erreurs résiduelles, idéalement, proche des erreurs expérimentales. La méthode de résolution multivariée permet de résoudre $\mathbf{C}$ et $\mathbf{S}^T$ d'obtenir ainsi les spectres des espèces pures ($\mathbf{S}$) et leur concentration spectrale sur chacun des pixels de l'image ($\mathbf{C}$).

Dans un premier temps, nous avons utilisé en prétraitement un algorithme de résolution de spectres de mélanges SIMPLISMA (*SIMPL*e-to-use-*Interactive Self-modeling Mixture Analysis*) implanté sous MATLAB (MATLAB version 6 *software package*, Mathworks Inc, Natick, MA) pour résoudre les spectres Raman des espèces pures contenues dans les particules d'aérosols et estimer leurs concentrations spectrales relatives. La méthode SIMPLISMA a été publiée en 1991 par Windig et Guilment (1991). La version utilisée dans notre travail est la version SIMPLISMA X écrite spécialement par Windig pour l'imagerie Raman (Windig *et al.*, 2002; Windig *et al.*, 2005). Cette nouvelle approche permet en particulier de discriminer les spectres de luminescence des spectres Raman et de minimiser les problèmes de ligne de base. L'extraction des k spectres purs est validée par le calcul des différences entre la matrice expérimentale $\mathbf{D}$ et celle calculée par la procédure. L'équation utilisée pour quantifier cette différence est la suivante :

$$\text{Eq.6.} \quad \text{RRSSQ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{spec}}} \sum_{j=1}^{p_v} (d_{ij} - d_{ij}^{\text{recons}})^2}{\sum_{i=1}^{n_{\text{spec}}} \sum_{j=1}^{p_v} d_{ij}^2}}$$

Avec RRSSQ pour « *Relative Root Sum of Square* ». d_v (et d_v^{recons}) représentent tous les éléments de la matrice $\mathbf{D}$ (respectivement $\mathbf{D}^{\text{recons}}$). Les valeurs de RRSSQ sont comprises entre 1 et 0, où 0 représente le cas idéal. Une valeur $< 0,05$ représente un cas typique d'une bonne résolution par SIMPLISMA (Windig et Guilment, 1991).

Dans une seconde étape nous avons utilisé l'algorithme *Multivariate Curve Resolution-Alternative Least Square* (MCR-ALS) comme méthode d'affinement des spectres et des concentrations spectrales permettant également d'imposer une contrainte de non négativité sur les spectres Raman et les concentrations. MCR-ALS (<http://www.ub.es/gesp/mcr/mcr.htm>) développé par Tauler (Université de Barcelone) fonctionne sous environnement MATLAB. Les données des matrices $\mathbf{C}$ et $\mathbf{S}^T$ obtenues par SIMPLISMAX sont introduites dans l'algorithme MCR-ALS puis affinées par itérations par la méthode des moindres carrés (ALS). Les valeurs optimum de $\mathbf{C}$ et de $\mathbf{S}^T$ sont obtenues quand la déviation standard calculée (Eq. 7.) entre les deux derniers cycles d'affinement est minimum. En général σ est de l'ordre de 1% pour les affinements calculés.

Eq.7.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i,j} (d_{i,j} - d_{i,j}^{calc})^2}{n_{lignes} n_{colonnes}}}$$

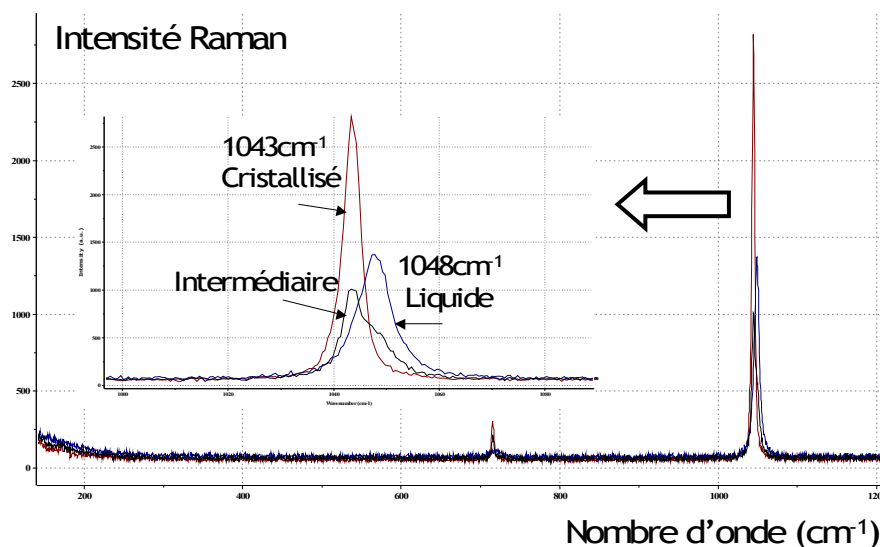
Les valeurs de $\mathbf{C}$ et de $\mathbf{S}^T$, en chaque pixel, sont alors utilisées pour reconstruire la distribution de chacune des espèces pures dans la zone analysée. La contribution d'une espèce pure sur un pixel est traduite en niveaux de couleurs.

Les espèces moléculaires sont identifiées en comparant les spectres extraits ($\mathbf{S}^T$) (nombres d'ondes des bandes et intensités relatives) aux spectres des banques de spectres Raman des librairies de spectres Raman à l'aide du logiciel *Spectral Search ID 301 (Thermo galactic)*. Le HQI (*hit quality index*) représente le degré de similitude entre le spectre inconnu et celui de la base de données.

Malgré les bases de données Raman, il a été nécessaire d'acquérir des spectres de composés purs dans les conditions d'analyses identiques à celle utilisées pour l'analyse des particules collectées afin d'obtenir une identification complète. Les analyses ont été réalisées sur des poudres et des solutions concentrées de produits de références. En effet, il est à noter une différence notable entre les spectres Raman d'un composé solide et de ses hydrates (Figure 32). Enfin, certains composés ne présentent pas de spectre Raman comme le prédisent les règles de sélection, par exemple les cristaux de NaCl de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) ne possède pas de modes fondamentaux actifs en Raman.

Les conditions d'analyse par microspectrométrie Raman sont présentés en annexe 9.

Figure 32 : Spectre Raman du nitrate d'ammonium. Influence de l'état physique du composé sur le signal obtenu. ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$)



3.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Les surfaces des particules ont été analysées par imagerie ToF-SIMS. Ce travail a été réalisé dans le cadre de la thèse de Falgayrac (2006) en collaboration avec l'Université d'Anvers et financé par le programme européen INTROP.

L'appareil utilisé est un instrument Cameca (type ION –TOF IV) implanté au *Micro and Trace Analysis Centre* du département de chimie de l'Université d'Anvers. Les conditions analytiques et d'imagerie des particules atmosphériques sont décrites dans les publications antérieures (Falgayrac, 2006; Van Ham *et al.*, 2002)

La résolution latérale des images dépend de la taille du microfaisceau (de $10 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$ de diamètre selon les conditions d'analyses). Dans notre cas, une aire balayée de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ a été choisie afin d'analyser une zone suffisamment représentative de l'échantillon, avec une taille de pixel proche du micromètre. Cette zone est divisée en 128×128 pixels, ce qui correspond à une taille de pixel de $0,78 \times 0,78 \mu\text{m}^2$. Le temps d'acquisition d'un spectre est de l'ordre de 1000 secondes. Les spectres nécessitent une calibration en masse. Les pics de masses de H^+ (m/z 1), CH_3^+ (m/z 15), C_2H_5^+ (m/z 29), C_3H_7^+ (m/z 43), C_4H_9^+ (m/z 57), ont été utilisés comme référence en mode de détection positif. Les pics de masse de H (m/z 1), O (m/z 16), OH^- (m/z 17) ont été utilisés comme référence en mode négatif.

4. Outils statistiques

Les outils de traitement statistique des données présentés dans cette partie ont été utilisés dans le cadre de l'étude des régimes de la qualité de l'air décrite dans le chapitre III. Le logiciel utilisé est STATGRAPHICS PLUS 5.1[®]. Les différents calculs sont appliqués lorsque au moins 75 % de des valeurs sont valides (ADEME, 2001).

Quelques paramètres statistiques de base utilisés dans cette étude :

- Moyenne arithmétique :

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

- Ecart-type : il représente la valeur de dispersion autour de la moyenne.

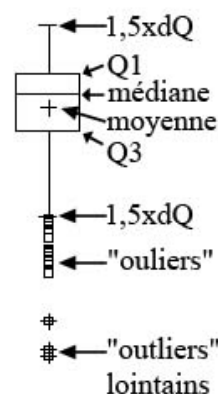
$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}$$

- Médiane (ou percentile 50 ou 2^{ème} quartile): valeur centrale qui partage l'échantillon en deux groupes de même effectif. Contrairement à la moyenne, elle est peu sensible aux valeurs extrêmes. La distribution est considérée comme symétrique lorsque la moyenne est proche de la médiane.
- Percentile 25 (ou 1^{er} quartile): valeur qui sépare les premiers 25 % de l'échantillon des 75 % restant.
- Percentile 75 ou (3^{ème} quartile) : valeur qui sépare les premiers 75 % de l'échantillon des 25 % restant.

Les boîtes à moustache (ou box plot) est un outil statistique descriptif permettant une visualisation rapide de l'allure des distributions des données, notamment leur symétrie, et permet de visualiser les valeurs extrêmes notées *outliers* (Figure 33).

Q1 : 1^{er} quartile, Q3 : 3^{ème} quartile, dQ : distance interquartile, « outliers » : valeurs en dehors des moustaches mais inférieures à 3 fois la distance interquartile, « outliers » lointains : valeurs supérieures à 3 fois la distance interquartile.

Figure 33 : Construction d'une boîte à moustache



La corrélation linéaire entre les données x_i et y_i peut être calculée par la méthode classique dite de Pearson permettant de calculer un coefficient de corrélation r^2 tel que :

Eq. 8.

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

r^2 est par définition inférieur à 1 et une bonne corrélation se traduit par un r^2 proche de 1. La méthode de calcul de corrélation de Spearman est une méthode non paramétrique moins sensible aux valeurs extrêmes et peut être appliquée à des jeux de données réduits (Saporta, 1990). La régression est calculée en utilisant la formule de la méthode classique (Eq.8) mais les valeurs des données sont remplacées par le rang de la variable. Le coefficient de Spearman ρ peut varier entre -1 et 1 résultant respectivement d'une parfaite corrélation négative ou positive. Quand $\rho = 0$, la corrélation n'existe pas.

Les statistiques multivariées font intervenir n dimensions, c'est-à-dire n variables, avec $n > 2$. Sans entrer dans le détail du calcul mathématique, la Classification Hiérarchique (HCA) et l'Analyse en Composantes Principales (ACP) sont décrites ci-dessous.

La classification hiérarchique (HCA) permet de grouper les observations par clusters présentant des caractéristiques similaires. Elle s'applique à des variables indépendantes mais ce critère est rarement réalisable dans le cadre de données environnementales (Flemming *et al.*, 2005; Hervada-Sala et Jarauta-Bragulat, 2004).

Initialement, chaque observation est considérée en tant que cluster. Puis 2 clusters sont regroupés en 1 seul nouveau cluster. Le processus est répété jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un seul cluster final. Plusieurs algorithmes de *clustering* existent mais celui de Ward (1963) est généralement utilisé puisqu'il minimise la perte d'information associée à chaque groupement (Kalkstein *et al.*, 1987; Lu *et al.*, 2006; Mangiameli *et al.*, 1996). La méthode de Ward est également connue sous le nom de méthode du minimum de variance et se détaille comme suit :

Soient x_i et $x_{i'}$, deux clusters de masse respectives m_i et $m_{i'}$ et appartenant à la partition P_s contenant s clusters. x_i et $x_{i'}$ sont agrégés afin de former un cluster x de masse $m_t = m_i + m_{i'}$, produisant la partition $P(s-1)$ contenant $(s-1)$ clusters. La perte d'inertie, c'est-à-dire d'information, appelée ΔS ayant lieu lors du passage de la partition P_s à la $P(s-1)$ s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta s = \frac{m_i m_{i'}}{m_i + m_{i'}} \|x_i - x_{i'}\|^2$$

$\|x_i - x_{i'}\|^2$ est appelée distance euclidienne au carré entre les deux clusters x_i et $x_{i'}$. La méthode de Ward consiste à trouver les deux clusters pour lesquels le ΔS sera minimal (Lebart et al., 1997; Sirois, 1998).

Avant traitement, les observations sont « centrées-réduites » selon l'équation :

$$y = \frac{x - \bar{x}}{\sigma}$$

avec y , l'observation « centrée-réduite », $\bar{x}$, la moyenne et σ , l'écart-type de la série de données. Cela permet de rendre équivalente la contribution de chaque variable et de s'affranchir des unités.

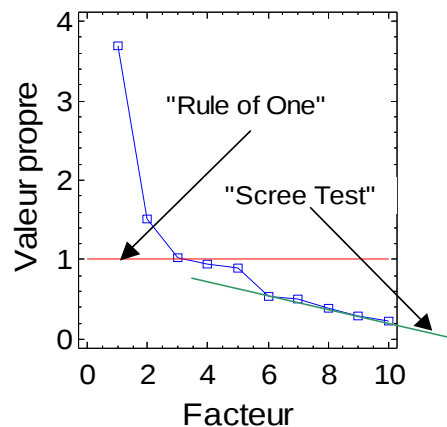
L'analyse en composantes principales (ACP) permet de réduire un nombre initial de variables plus ou moins corrélées entre elles, à un petit nombre de variables appelés facteurs ou composantes principales, qui expliquent un maximum de la variance observée (Sirois, 1998). Ces facteurs, non corrélés entre eux, sont des combinaisons linéaires des variables initiales. L'application de la rotation dite *Varimax* permet une simplification de la matrice des facteurs et une augmentation de la variance expliquée.

En pratique, une des principales difficultés est de déterminer le nombre de facteurs. Trois critères complémentaires sont alors utilisés (Lamaison, 2006) (Figure 34) :

1. A chaque facteur correspond une valeur propre telle que la somme de toutes les valeurs propres est égale au nombre de variables initiales et représente la variance totale. D'après le premier critère du *Rule of one* (Kaiser, 1958), la valeur propre doit être supérieure à 1.
2. Le deuxième critère, dit du *scree test*, se base sur une des tangentes à la courbe représentant les valeurs propres en fonction des facteurs
3. L'analyse des vecteurs de communalité permet de finaliser le choix du nombre de facteurs. Pour un nombre de facteurs choisi, ils donnent la proportion de variance attribuée à chacune des variables initiales. Cette proportion doit être la plus proche possible de 1.

Figure 34 : Graphique des valeurs propres utilisé pour le choix du nombre de facteurs de l'Analyse en Composantes Principales.

Graphique des valeurs propres



Chapitre 3 :

Régimes de Pollution

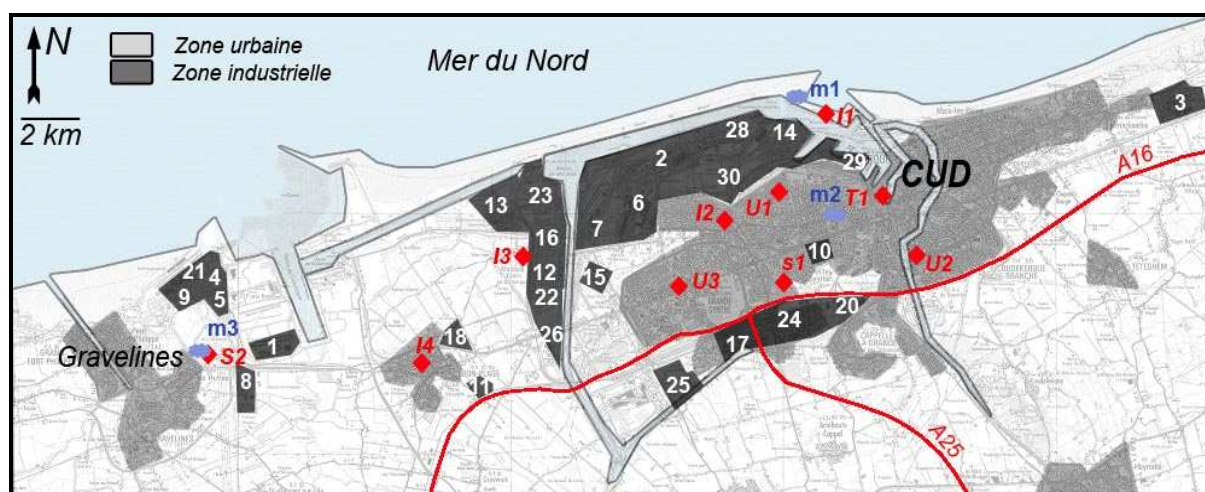
La zone étudiée dispose d'un réseau de 10 stations, de différentes typologies : trafic, urbaine, périurbaine et industrielle (ADEME, 2002), qui mesurent tous les quarts d'heure les concentrations en polluants réglementés (SO₂, NO_x, PM₁₀ et O₃). Ces stations sont espacées d'environ 2 km en zone urbaine et 6 km en zone périurbaine. Elles sont décrites dans le tableau 19 et localisées en figure 34.

Tableau 19 : Liste des stations, de typologie trafic (T), urbaine (U), périurbaine (S) et industrielle (I), de mesure des polluants réglementés en 2002.

Nom	ID	Typologie	SO ₂	NO _x	PM ₁₀	CO	O ₃
Dunkerque centre	T1	T	*	*	*	*	*
Port Est	I1	I	*				
Fort Mardyck	I2	I	*	*	*	*	*
Mardyck	I3	I	*		*		
Loon Plage	I4	I	*				
St Pol	U1	U	*		*		
Coudekerque Branche	U2	U	*				
Grande Synthe	U3	U	*		*		
Petite Synthe	S1	S	*	*	*	*	*
Gravelines	S2	S	*	*			*

* indique la disponibilité en analyse de la station.

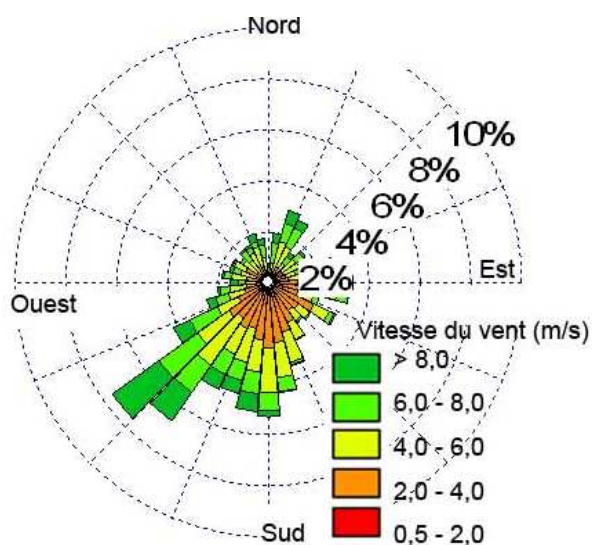
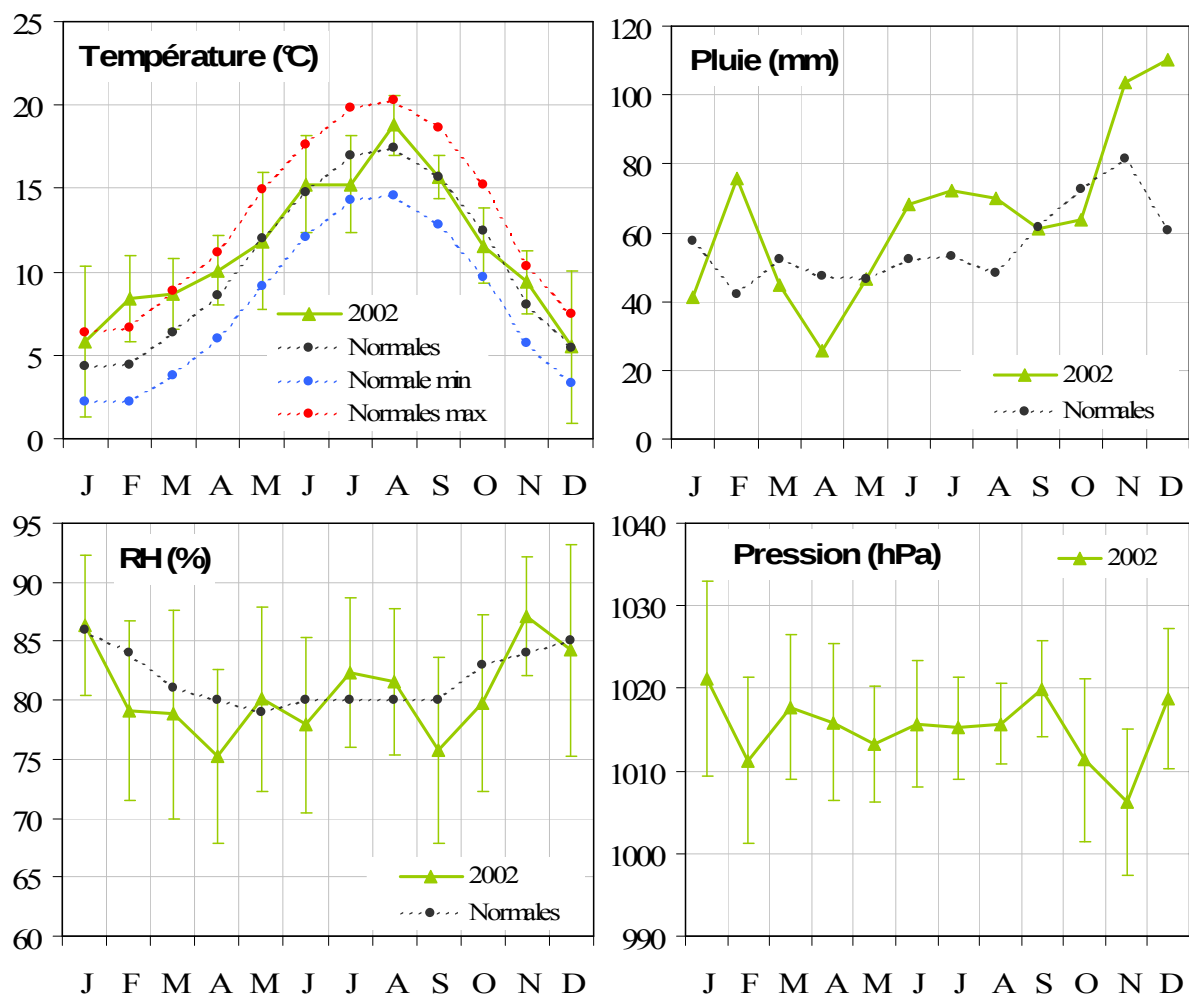
Figure 34 : Localisation des stations de mesure de la qualité de l'air (en rouge)



L'année 2002 est choisie en raison de son caractère météorologique non spécifique et d'une base de données complète. Les températures se situent dans les normales calculées par Météo France ($r^2_{\text{normales/observées en 2002}} = 0,92$) avec une moyenne annuelle de 10,3 °C. La pluviométrie est de 782 mm et l'humidité relative moyenne de 80,9 %. Les vents dominants proviennent du secteur Sud-Ouest et Sud. La vitesse moyenne annuelle des vents est de 6,2 m/s (Figure 35). Nous pouvons noter quelques phénomènes singuliers tels que la tempête d'octobre ou la période anticyclonique de la première quinzaine de janvier (vents faibles, températures négatives et hautes pressions). Ces dernières conditions sont favorables à une accumulation des polluants sur l'agglomération dunkerquoise.

Nous avons choisi une approche statistique (cf. chapitre II) adaptée au traitement d'une base de données composée de 30 variables (polluants aux différentes stations) et de 253 x 428 observations (concentrations en moyennes horaires). Elle est disponible sur le site national ATMONET (www.atmonet.org). A cela s'ajoute la base des données météorologiques, fournie par ATMO Nord Pas-de-Calais et Météo France, qui comporte 6 variables (température, pression, humidité relative, hauteur des précipitations, vitesse et direction des vents) exprimées en moyennes journalières. Les variabilités spatiale et temporelle des concentrations en polluants réglementés sont mises en évidence dans les premier et second paragraphes, respectivement. Le troisième paragraphe est consacré à la détermination des régimes de pollution en PM_{10} .

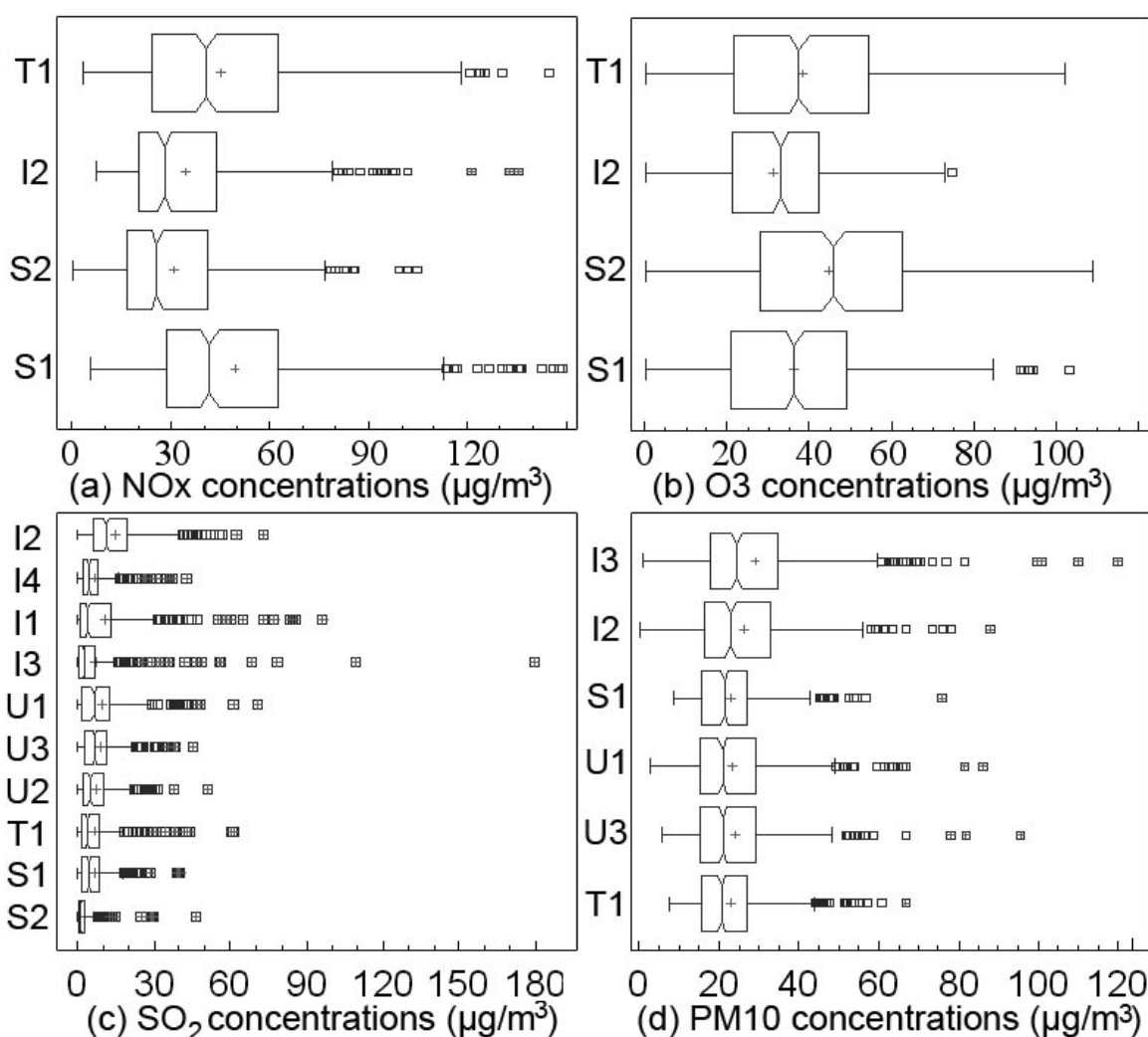
Figure 35 : Moyennes mensuelles des températures, pressions, humidité relative et hauteur des pluies en 2002. Comparaison avec les normales mensuelles (1961 à 1990, Météo France).



1. Variabilité spatiale des polluants réglementés et typologie des stations

Les paramètres statistiques décrivant les caractéristiques de chacune des distributions (concentrations en chacun des polluants à chacune des stations) sont regroupés sous la forme de « boîtes à moustaches » (cf. chapitre II) présentées en figure 36.

Figure 36 : Boîtes à moustaches obtenues à partir des concentrations journalières en polluants à chacune des stations de mesure.



Les distributions des concentrations en SO₂, PM₁₀ et NO_x (et particulièrement en NO, polluant primaire non montré ici) présentent, contrairement à celles en O₃, une forte asymétrie caractérisée par un écart entre la médiane et la moyenne.

- *Oxydes d'azote*

Les concentrations moyennes en NO_x varient en moyenne de 41 à 49 µg/m³. Comparativement à d'autres villes du monde, Dunkerque enregistre des moyennes en NO₂ (24 – 31 µg/m³) dans la même gamme de valeurs que celles mesurées dans des villes, telles que Birmingham (UK), Vienne (Autriche), Minneapolis (USA), Helsinki (Finlande) ou encore Toulouse (France). Certaines villes françaises, telles que Paris ou Lyon, enregistrent de plus importantes concentrations (43 µg/m³) (Baldasano *et al.*, 2003). Mais nous sommes loin des moyennes mesurées à Pékin (Chine) ou à Kiev (Ukraine) (122 et 155 µg/m³) (Baldasano *et al.*, 2003).

T1 et S1 enregistrent les plus hautes moyennes annuelles en NO (14 ± 15 µg/m³ à T1 et 18 ± 20 µg/m³ à S1) et en NO₂ (31 ± 15 µg/m³ à T1 et 31 ± 11 µg/m³ à S1). Les ratios NO/NO_x, respectivement de 0,31 et 0,37 sont supérieurs à ceux calculés à I2 et S2 (< 0,25), ce qui met en évidence la proximité des sources d'émission à ces deux stations. T1 est une station trafic située au centre ville de Dunkerque et S1 (station suburbaine) est à la périphérie de Dunkerque à proximité de l'autoroute A16.

- *Ozone*

Les moyennes annuelles des concentrations en ozone varient de 31 à 45 µg/m³, avec un minimum à la station I2 et un maximum à S2. Ces gammes de valeurs sont rencontrées dans d'autres villes européennes, dont certaines sont sujettes à un ensoleillement plus important qu'à Dunkerque (i.e. Rome, Milan, Bordeaux) (Baldasano *et al.*, 2003). Les distributions symétriques de l'ozone et le faible nombre d'*outliers* s'explique par le caractère secondaire de ce polluant. L'ozone est également le polluant le plus homogène sur l'agglomération dunkerquoise (corrélation entre stations caractérisées par un r^2 de Pearson compris entre 0,77 et 0,90). Il est formé à partir des NO_x et des COV et il est détruit lorsque le NO est en forte concentration, dans les centres urbano-industriels à fort trafic routier (Derwent *et al.*, 1998; Elminir, 2005; Sebald *et al.*, 2000; Seinfeld et Pandis, 1998).

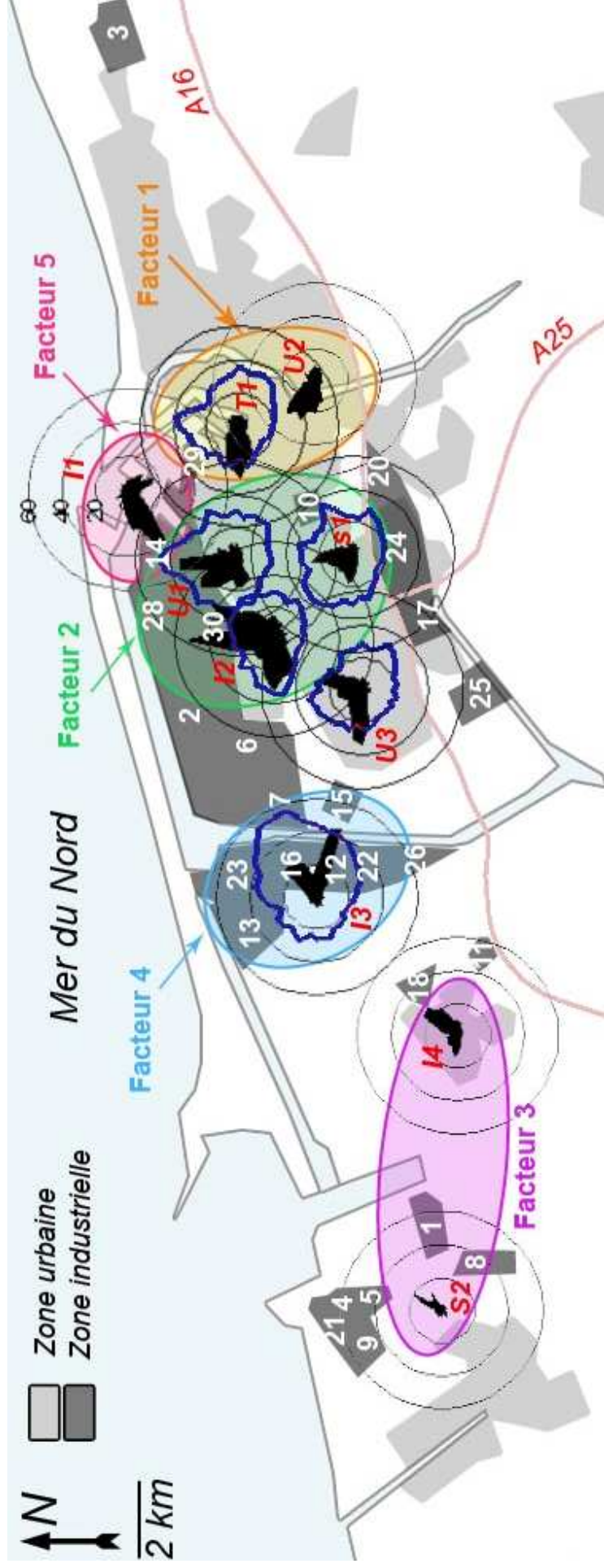
- *Dioxyde de soufre*

Les moyennes annuelles en SO₂, polluant typiquement d'origine industrielle, sont très variables d'une station à une autre (de 3 à 15 µg/m³), la moyenne la plus basse étant mesurée à S2 (station périurbaine de Gravelines) et la plus élevée à I2 (complexe sidérurgique).

Les moyennes sont dans la même gamme de valeurs que de nombreuses villes européennes, telles que Paris, Strasbourg, Lille, Hambourg (Allemagne), Oslo (Norvège) ou encore Lisbonne (Portugal) (Baldasano *et al.*, 2003). Les maxima rencontrés en Chine peuvent atteindre $420 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La ville de Dunkerque semble donc, en moyenne, peu polluée par le SO_2 . Cependant, ce polluant est émis sous forme de pics de pollution industrielle comme en témoignent les nombreux *outliers* (Figure 36 :). En effet, les pointes de pollution les plus élevées apparaissent à I3 ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$), à I1 ($97 \mu\text{g}/\text{m}^3$), à I2 ($73 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et à U1 ($71 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et la moyenne journalière limite préconisée par l'Organisation Mondiale de la Santé ($125 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est alors dépassée à la station I3 en 2002. Bien que de typologie urbaine, les stations U1, U2 et U3, enregistrent des moyennes en SO_2 plus élevées que celles de stations industrielles telles que I3 et I4. La figure 37 présente les concentrations en SO_2 et en PM_{10} en fonction de la direction des vents (roses de pollution) obtenues à chacune des stations de l'agglomération dunkerquoise en 2002. Nous remarquons que les roses de SO_2 pointent clairement les sources industrielles, qui émettent ce polluant sous forme de panaches étroits. Par exemple, la station U3 (Grande Synthe) est influencée principalement par des sources industrielles de SO_2 en provenance de l'Ouest (craquage d'hydrocarbures (12), raffinage de pétrole (16)) et en provenance du Nord Nord Est (sidérurgie (2), raffinage de pétrole (30) et production d'électricité (28)). Les concentrations les plus basses sont enregistrées aux stations situées loin des sources.

Figure 37 : Roses de PM10 (en bleu) et de SO₂ (en noir) tracées à chacune des stations et facteurs identifiés par l'analyse factorielle avec rotation Varimax.



Sur la figure 37 la sont également représentés les résultats d'une analyse factorielle avec rotation Varimax appliquée à la base de données journalières du SO₂. L'objectif de cette étude est de définir les stations linéairement corrélées. Cinq composantes principales sont choisies selon les critères de sélection (Figure 34) et décrivent 81 % de la variance totale (Tableau 20).

Tableau 20 : Vecteurs de communalité par nombre de composantes principales pour chaque station

Nombre de composantes	3	4	5	6
T1	0,529	0,687	0,700	0,925
I1	0,677	0,916	0,969	0,993
I2	0,660	0,818	0,819	0,862
U1	0,618	0,779	0,841	0,850
U2	0,606	0,772	0,790	0,803
S1	0,730	0,760	0,763	0,856
U3	0,613	0,619	0,727	0,768
I3	0,420	0,422	0,945	0,948
I4	0,738	0,747	0,747	0,781
S1	0,637	0,655	0,771	0,822

La matrice du poids des facteurs est présentée dans le tableau 21. Le **premier facteur** exprime 36,9 % de la variance totale du jeu de données et est associé aux stations T1 et U2. Le **second facteur** exprime 15,1 % de la variance totale et est associé aux stations I2, U1 et S1. Le **facteur 3** décrit 10,3 % de la variance totale et est associé principalement aux stations I4 et S2. Les deux derniers facteurs décrivent respectivement 9,5 % et 9,0 % de la variance totale des données. Le **facteur 4** est associé à la station de I3 alors que le **facteur 5** est associé à la station I1. Nous remarquons que la station U3 n'est associée à aucun des facteurs mais participe dans une moindre mesure aux trois premiers facteurs.

Tableau 21 : Analyse factorielle avec rotation Varimax sur les concentrations journalières en SO₂. Matrice des poids des 5 facteurs.

Stations	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Facteur 5
T1	0,819	0,148	0,070	0,017	0,046
I1	0,016	0,020	-0,048	-0,072	0,980
I2	0,031	0,810	0,387	0,060	0,089
U1	0,276	0,867	-0,109	0,032	0,027
U2	0,863	0,153	0,127	0,078	0,013
S1	0,544	0,626	0,133	-0,114	-0,210
U3	0,494	0,357	0,549	-0,198	-0,119
I3	0,022	0,010	0,142	0,959	-0,070
I4	0,285	0,193	0,722	0,315	-0,083
S2	0,001	-0,003	0,876	0,052	0,005
% variance totale	36,9	15,1	10,3	9,5	9,0

Les regroupements correspondent à la proximité des stations vis-à-vis des sources. Ainsi, la station I1 est l'unique station sous le vent du complexe industriel principal en période de vents dominants. La station I3 est, quant à elle, typiquement industrielle en bordure d'une raffinerie de pétrole. La station S2 est loin des sources et proche géographiquement de la station I4. Enfin, U1, I2 et S1 sont urbaines à influence plus industrielle que T1 et U2, stations plus éloignées des sources. Ces regroupements des stations traduisent une similarité de comportement en moyenne durant l'année.

- PM_{10}

Les moyennes annuelles varient de 23 à 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un minimum à S1 et un maximum à I3 (en accord avec le maximum de SO_2 rencontré à cette station). Ces moyennes sont proches de villes telles que Memphis (USA), Dublin (RU), Londres (RU), Baltimore (USA) ou encore Bruxelles (Belgique) et sont bien faibles comparativement à Santiago (Chili) ou Quito (Equateur), qui enregistrent respectivement des moyennes annuelles de 77 et de 74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Baldasano *et al.*, 2003). Même si la zone d'étude est influencée par de nombreuses sources urbaines et industrielles, les concentrations majeures en PM_{10} ne dépassent toutefois pas la limite préconisée par l'Organisation Mondiale de la Santé (125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière) en 2002. Cela s'explique par le fait que les vents dominants en provenance du Sud - Ouest balayent en général les polluants vers la mer. En revanche, la directive européenne, qui impose moins de 35 fois par an des concentrations journalières supérieures à 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, n'est pas respectée en 2002. Comme dans le cas du SO_2 , les distributions des PM_{10} présentent de nombreux *outliers*, notamment à I3 (120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et U3 (96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ce qui est typique d'émissions industrielles.

Nous avons déterminé par régression linéaire les coefficients de corrélation de Spearman (ou corrélation de rang) entre les stations pour les PM_{10} (Tableau 22). Ce type de corrélation est choisi en raison de sa moindre sensibilité aux valeurs extrêmes. Les coefficients de corrélation varient entre 0,62 et 0,86, ce qui met en évidence une certaine homogénéité spatiale des concentrations en PM_{10} . I3 est la station la moins corrélée aux autres et enregistre, comme nous l'avons dit précédemment, les plus importantes teneurs en particules. Cette station est excentrée à l'Est de l'agglomération dunkerquoise à proximité d'industries pétrochimiques.

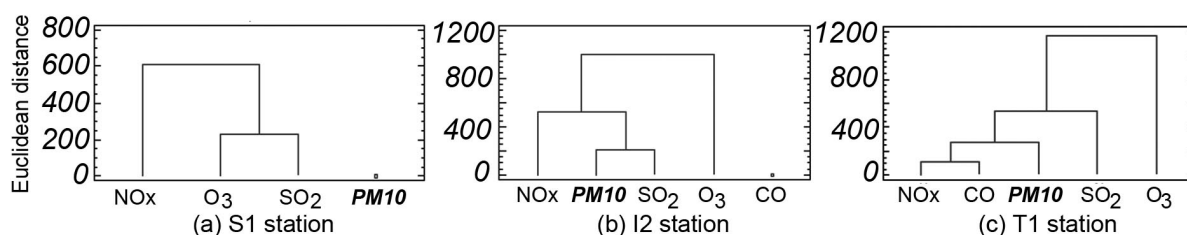
Tableau 22 : Droites de régression et corrélations de Spearman – PM10

y x	T1	I2	U1	S1	U3	I3
T1	pente	0,93	0,59	0,75	0,88	1,11
	y0	4,52	9,27	5,39	3,75	3,27
	r²	0,78	0,75	0,8	0,79	0,73
I2	0,57		0,77	0,59	0,74	0,76
	8,13		3,29	7,11	4,77	9,09
	0,78		0,86	0,77	0,83	0,67
U1	0,59	0,87		0,6	0,68	0,77
	9,27	5,75		8,39	8,05	11,02
	0,75	0,86		0,74	0,75	0,62
S1	0,83	1,04	0,93		1,04	1,17
	4,32	3,21	3,11		0,37	2,15
	0,8	0,77	0,74		0,84	0,71
U3	0,62	0,85	0,69	0,7		1,02
	8,08	5,66	7,04	5,97		4,31
	0,79	0,83	0,75	0,84		0,77
I3	0,43	0,48	0,43	0,42	0,56	
	10,61	12,18	10,99	10,99	7,73	
	0,73	0,67	0,62	0,71	0,77	

Cette homogénéité spatiale est également mise en évidence par le tracé des roses de PM₁₀ (Figure 37). Nous remarquons ainsi qu'elles ne pointent pas de sources spécifiques. Cela peut s'expliquer par la multiplicité des sources locales (trafic, industries, remise en suspension des poussières du sol...) ou lointaines (pollution transportée à grande échelle) et par une dynamique des masses d'air très turbulente.

La classification hiérarchique selon la méthode de Ward a été appliquée aux 3 stations T1, I2 et U3. Ces stations sont choisies car au moins 4 polluants y sont surveillés. Les dendrogrammes associés aux classifications sont reportés en figure 38. A I2, les PM₁₀ sont associés au SO₂, polluant industriel alors qu'à T1, les PM₁₀ sont liés aux NO_x et au CO. Cette étude confirme donc bien la typologie de ces deux stations. Dans le cas de S1, les PM₁₀ ne sont associés à aucun des autres polluants.

Figure 38 : Dendrogramme des polluants aux stations (a) S1, (b) I2 et (c) T1



- *Rapport $PM_{10}/PM_{2,5}$*

Les seules données de $PM_{2,5}$ disponibles sur l'agglomération de Dunkerque proviennent des mesures effectuées à S1 (périurbaine) d'août 2004 à octobre 2005 et correspondent à 351 moyennes journalières. Le ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ vaut, en moyenne, $0,58 \pm 0,13$ ($r^2 = 0,8$).

Même si les ratios $PM_{2,5}/PM_{10}$ varie beaucoup en fonction du site d'étude (Querol et al., 2004), celui obtenue à S2 se situe dans la gamme de sites urbains/trafic européens tels que Dublin et Cork (Tableau 23).

La station de Sangatte (périurbaine, figure 39) est la seule station du littoral Côte d'Opale (35 km à l'Est de Dunkerque) où sont enregistrés les PM_{10} et les $PM_{2,5}$ en 2002. Le ratio moyen $PM_{10}/PM_{2,5}$ à cette station est similaire à celui calculé à S1 en 2004 et 2005 ($r^2 = 0,72$).

Figure 39 : Carte des stations ATMO de surveillance de la qualité de l'air le long du littoral côte d'Opale. a. Sangatte. b. Wimereux. c. Bray Dune



Tableau 23 : Ratios $PM_{2,5}/PM_{10}$ dans la littérature et sur le littoral Côte d'Opale

Site de mesure	$PM_{2,5}/PM_{10}$	Auteurs
Edinburgh (UK)	0,54	(Heal et al., 2005)
Birmingham (UK)	0,51	(Harrison et al., 1997)
Bern (CH) – Trafic/urbain	0,49	(Hueglin et al., 2005)
Zurich (CH) – urbain	0,82	(Hueglin et al., 2005)
Basel (CH) – suburbain	0,76	(Hueglin et al., 2005)
Chaumont (CH) – rural	0,71	(Hueglin et al., 2005)
Dublin (Ir) et Cork (Ir) – urbain/trafin	0,56	(Yin et al., 2005)
Ahascaragh (Ir) - rural	0,55	(Yin et al., 2005)
Wicklow (Ir) - côtier	0,42	(Yin et al., 2005)

2. Variabilité temporelle des polluants réglementés

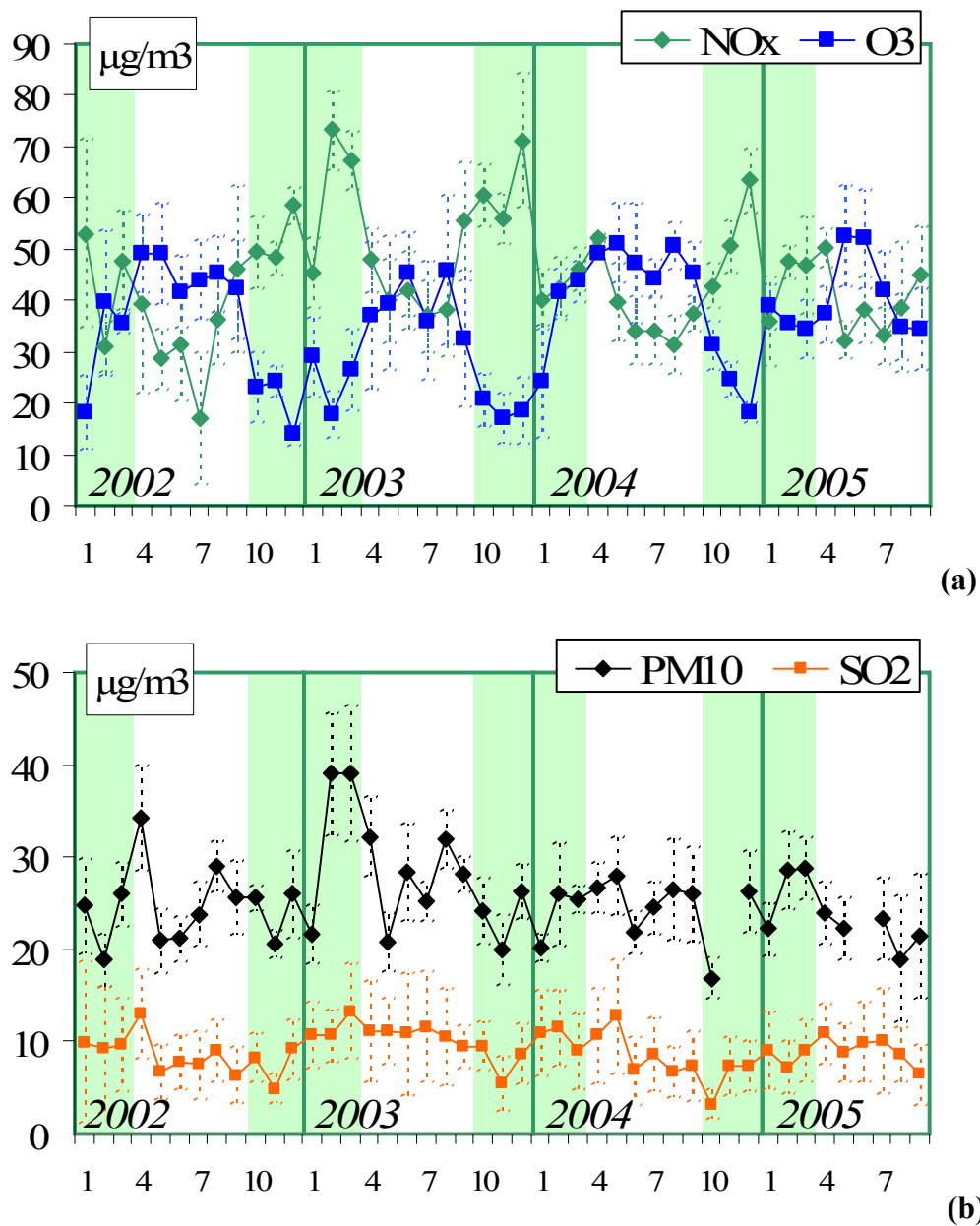
L'étude de la variabilité temporelle des polluants se décline à plusieurs échelles : saisonnière (moyennes mensuelles), hebdomadaire (moyennes journalières) et journalière (moyennes horaires). Ce paragraphe décrit le comportement de chacun des polluants réglementés à chacune de ces échelles.

2.1. Evolutions saisonnières

Les évolutions des moyennes mensuelles en PM_{10} , SO_2 , O_3 et NO_x de 2002 à 2005 sont représentées en figure 40. Toutes les stations sont prises en compte dans les calculs. Le comportement de l'ozone est connu depuis les années 70. Son cycle de formation/destruction dépend de la température, de l'ensoleillement, des concentrations en NO_x et en COV (Seinfeld et Pandis, 1998). Le NO est émis par les processus de combustion (chauffage et trafic) plus importants en hiver qu'en été. Les concentrations en NO_x et O_3 possèdent donc des variations saisonnières marquées et sont anti-corrélées. Les variabilités mensuelles sont de 26 % pour les NO_x et de 31 % pour O_3 .

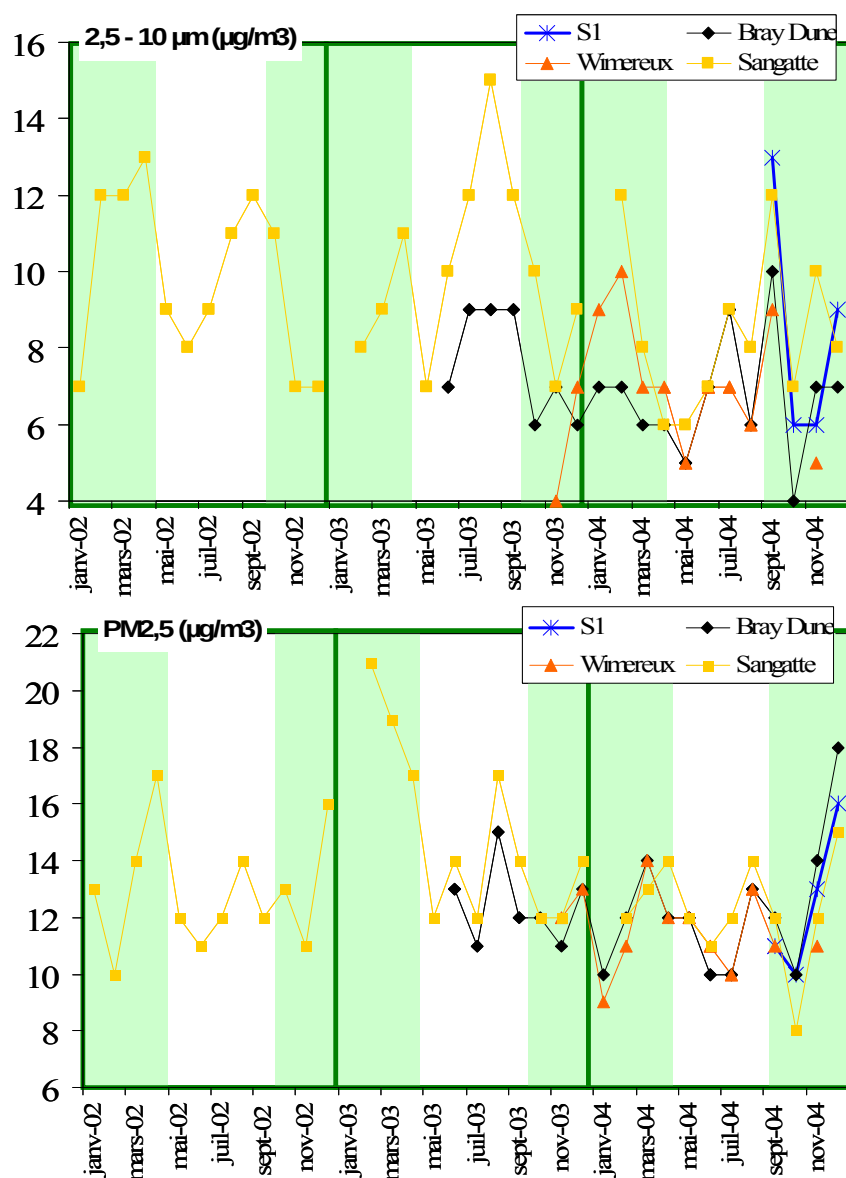
En revanche, les PM_{10} ne présentent pas d'évolution saisonnière particulière et semblent suivre, d'une manière générale, les variations des teneurs en SO_2 polluant industriel, même si aucune corrélation significative n'est remarquée ($r^2_{PM_{10}/SO_2} = 0,31$). L'amplitude des variations mensuelles des PM_{10} est faible comparativement aux autres espèces étudiées (variabilité mensuelle du $SO_2 = 24$ % et des $PM_{10} = 19$ %).

Figure 40 : Evolutions des concentrations mensuelles en (a) NO_x et O₃ et (b) PM₁₀ et SO₂ de 2002 à 2005. En grisé, les périodes hivernales (du 1^{er} octobre au 31 mars) et en blanc, les périodes estivales (du 1^{er} avril au 30 septembre)



Les évolutions des concentrations moyennes mensuelles en particules de diamètre compris entre 2,5 et 10 µm et celles inférieures à 10 µm sont tracées en figure 41. Comme nous l'avons vu pour les PM₁₀, les concentrations ne présentent pas de profil saisonnier particulier. Il est intéressant de constater que, malgré le faible nombre de données, les teneurs mensuelles en PM_{2,5} évoluent conjointement aux différentes stations du littoral, ce qui semble confirmer la présence d'un niveau de fond particulaire non négligeable (PM_{2,5} Bray Dune = 12,3 ± 2,0 µg/m³ ; PM_{2,5} Wimereux = 11,6 ± 2,0 µg/m³ et PM_{2,5} Sangatte = 13,4 ± 2,6 µg/m³). En revanche, la corrélation entre les évolutions temporelles des concentrations en grosses particules mesurées aux différentes stations n'est pas si nette. Cela peut s'expliquer par le fait que les grosses particules ont une durée de vie plus courte dans l'atmosphère que celle des fines particules.

Figure 41 : Concentrations mensuelles en PM_{2,5} et en particules de diamètre compris entre 2,5 et 10 µm aux stations périurbaines de Sangatte, Bray Dune, Wimereux et Petite Synthe (S1).



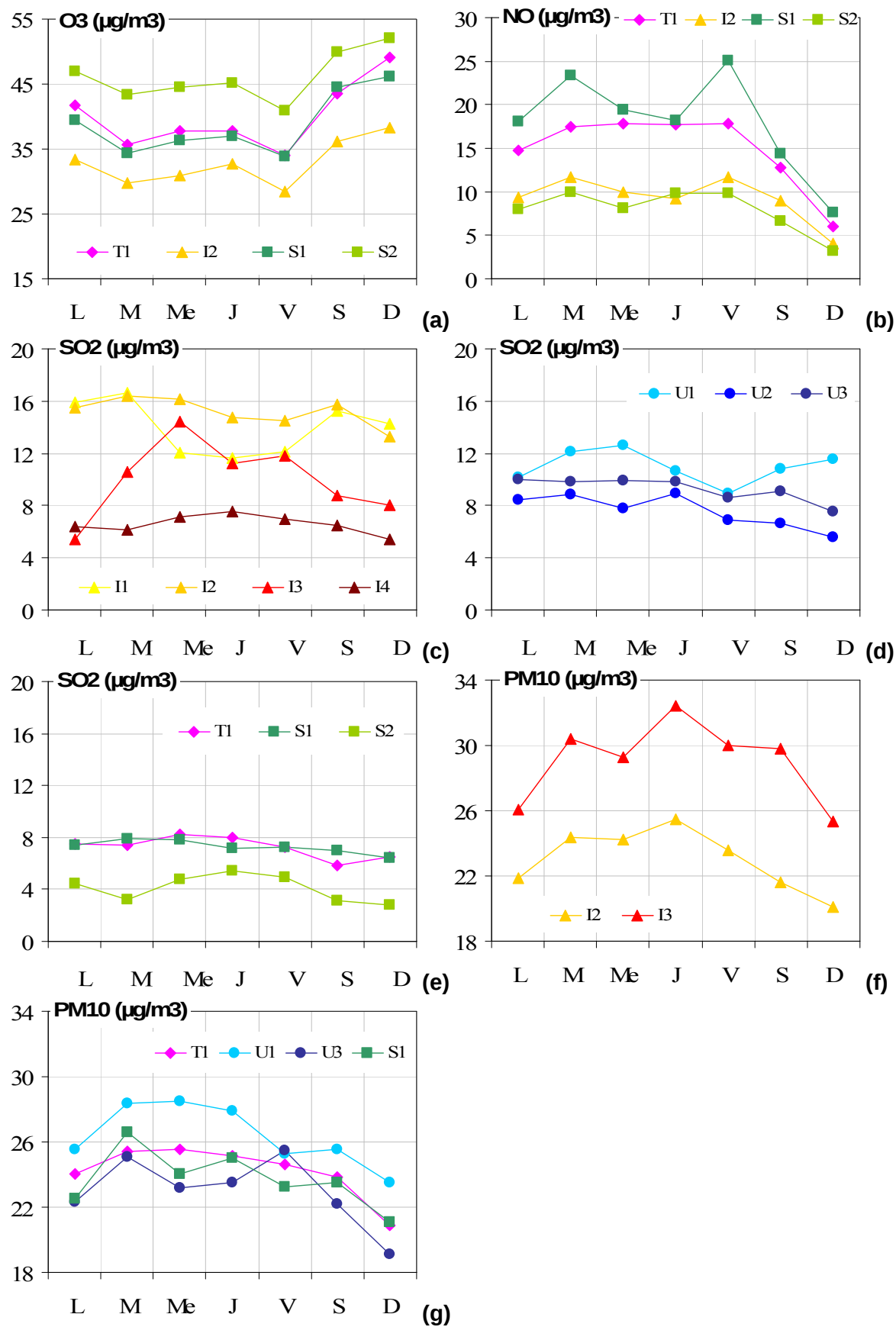
2.2. Evolutions hebdomadaires

Les variations des concentrations en polluants au cours de la semaine en 2002 sont présentées, pour chacune des stations, en figure 42. NO a été choisi à la place de NO_x afin de ne considérer que la composante primaire des NO_x et ainsi de mieux visualiser l'influence de la source trafic.

La variabilité hebdomadaire de l'ozone est de 8 à 13 % selon la station alors que celle du NO est comprise entre 27 et 32 %. Les profils de ces deux espèces sont caractéristiques de ceux rencontrés en zone urbaine, avec une augmentation de l'ozone et une diminution du NO en fin de semaine (Cleveland *et al.*, 1974; Pryor et Steyn, 1995).

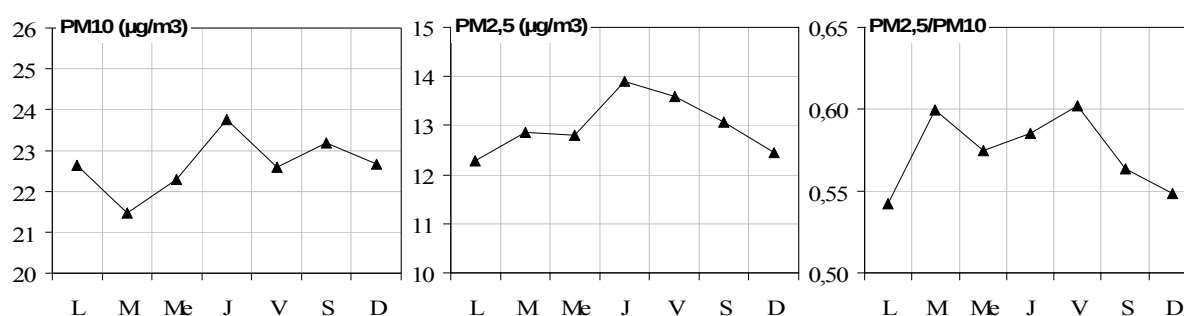
Le SO₂, quant à lui, ne semble pas avoir de profil hebdomadaire particulier sauf à la station I3 où les concentrations augmentent le lundi pour atteindre un maximum le mercredi. La variabilité hebdomadaire est comprise entre 7 et 29 % (I3). D'éventuelles variations des émissions de la raffinerie de pétrole, située à proximité de I3, pourraient expliquer un tel comportement des concentrations en SO₂. La variabilité hebdomadaire des concentrations en PM₁₀ est comprise entre 6 et 9 % (U3). Les teneurs diminuent légèrement en fin de semaine, phénomène plus ou moins marqué en fonction des stations et attribué à l'évolution de la source trafic (Minguillon *et al.*, 2007). Par ailleurs, à la station U3, il semblerait que les concentrations soient plus élevées le lundi et le vendredi. Ainsi, l'influence des sources issues du trafic sur la masse des PM₁₀ ne semble pas être négligeable.

Figure 42 : Evolution des concentrations journalières moyennes en (a) O₃, (b) NO, (c à e) SO₂ et (f et g) PM₁₀



Les évolutions hebdomadaires des concentrations en PM_{10} , $PM_{2,5}$ et du ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ mesurées à la station périurbaine de Sangatte en 2002 sont présentées en figure 43. Comparativement aux stations de Dunkerque, la variabilité hebdomadaire des PM_{10} et des $PM_{2,5}$ à Sangatte est faible, avec respectivement 3 et 5 % (Stations dunkerquoise : 6 à 9 %). Toutefois, le profil hebdomadaire, qui présente un maximum le mardi et le vendredi ainsi qu'une décroissance le week-end, est semblable au profil du NO. Le trafic routier émet principalement des particules de combustion fines, ce qui expliquerait la tendance observée.

Figure 43 : Profils hebdomadaires des concentrations en PM_{10} , $PM_{2,5}$ et du ratio $PM_{10}/PM_{2,5}$ mesurés à Sangatte en 2002.

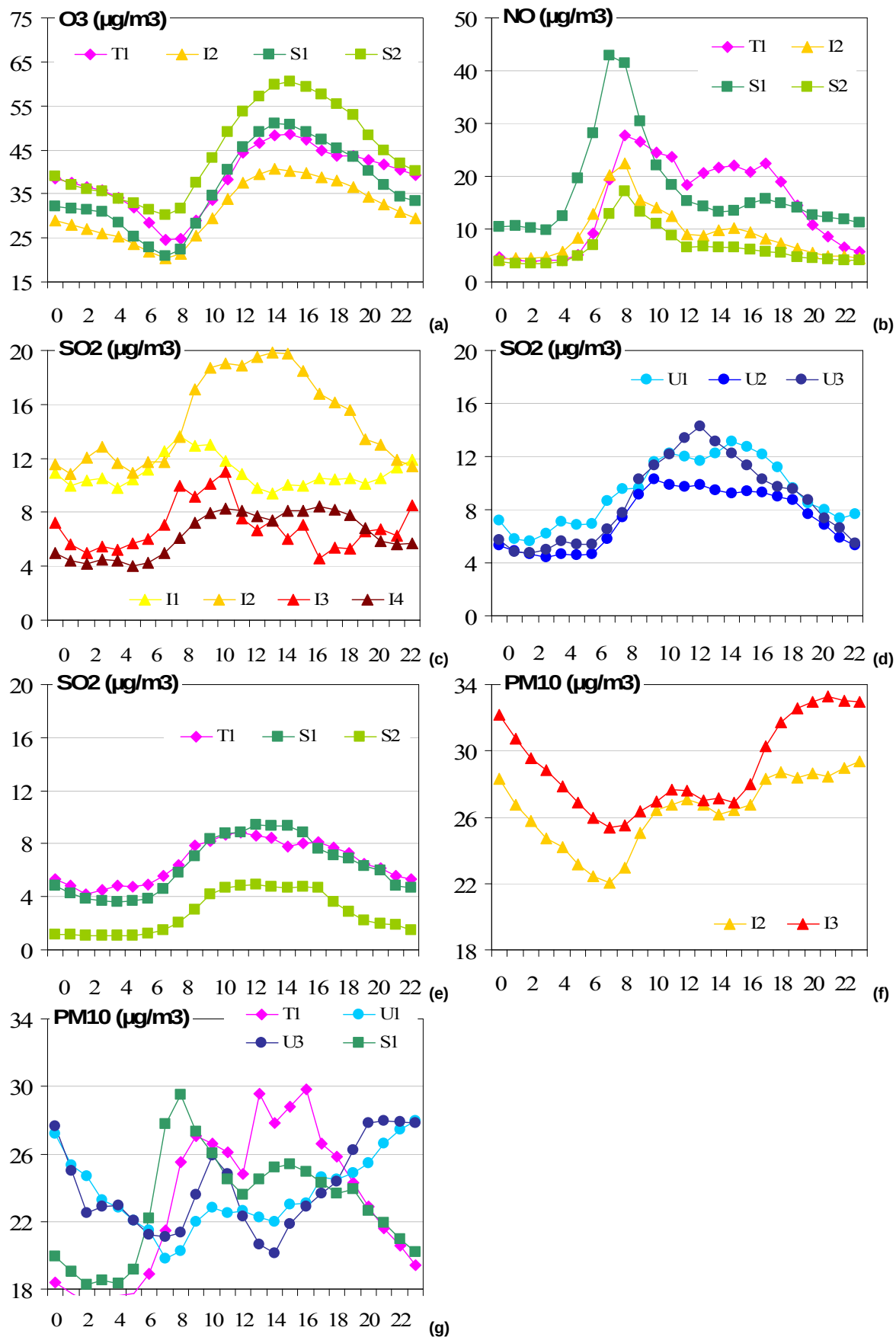


2.3. Evolutions journalières

Les concentrations en polluants en fonction des heures de la journée sont représentées en figure 44 pour chacune des stations.

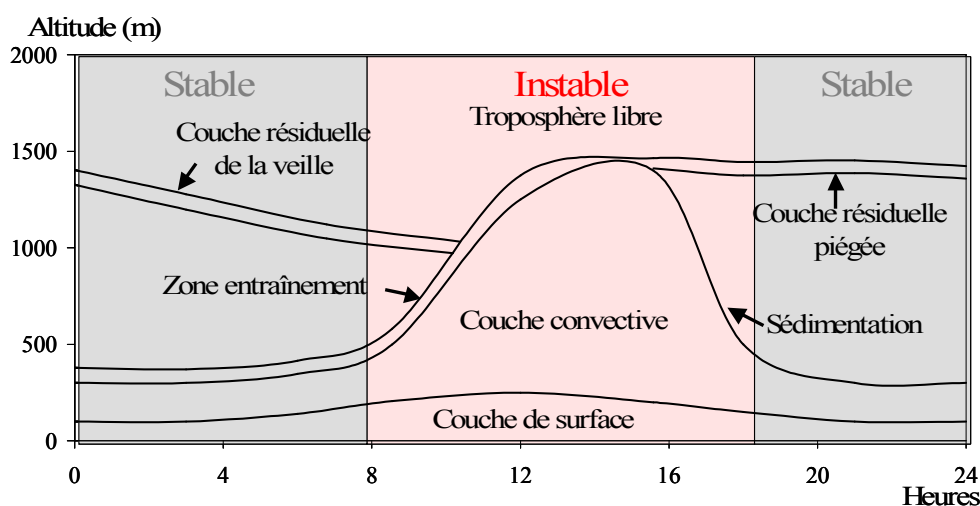
L'ozone présente un profil type lié à l'ensoleillement. Le NO, quant à lui, reflète bien les émissions liées au trafic avec une augmentation des concentrations aux heures de pointe (6 - 9 heures à T1, I2 et S1 et 15 - 18 heures à T1). La variabilité journalière de ces deux espèces est comprise entre 15 et 26 % (O_3) et entre 30 à 58 % (NO).

Figure 44 : Evolution des concentrations horaires moyennes en (a) O₃, (b) NO, (c à e) SO₂ et (f et g) PM₁₀.



La variabilité journalière du SO₂ est comprise entre 10 et 56 %. Excepté aux stations I1 et I3, les variations présentent une courbe en cloche centrée vers midi. Cette tendance peut être liée à des variations des émissions industrielles. Toutefois, à notre connaissance, les industries présentes dans la zone d'étude fonctionnent jour et nuit. Une autre hypothèse serait liée à la variation journalière de la couche de mélange (Figure 45) et aux phénomènes de turbulence thermique (Alastuey et al., 2004). Ainsi, la stratification de l'atmosphère la nuit maintiendrait les émissions à hauteur des cheminées, limitant ainsi les concentrations au sol. Le réchauffement de l'atmosphère et du sol dès le lever du jour, entraînant une augmentation de la hauteur de la couche de mélange ainsi que son homogénéisation (Jacob, 1999). Il pourrait alors se produire un abattement des émissions vers le sol impliquant une augmentation des concentrations vers midi.

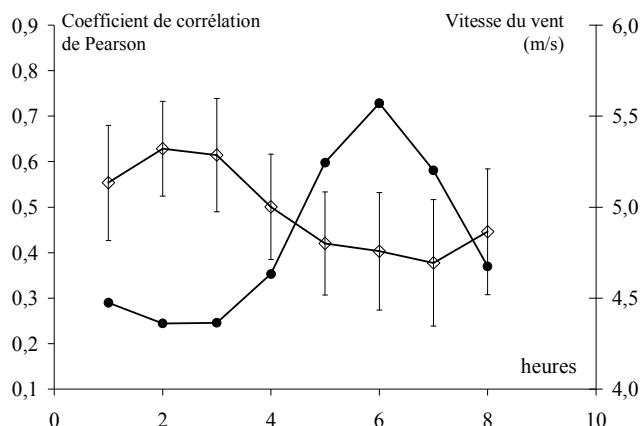
Figure 45 : Evolution journalière de la couche limite atmosphérique d'après (Pison, 2005)



La variabilité journalière des concentrations en PM₁₀ est comprise entre 9 et 18 %. L'évolution des teneurs enregistrées à I2, I3, U1 et U3 présente un léger maximum la nuit, ce qui pourrait s'expliquer par une diminution de l'épaisseur de la couche de mélange et une stratification de l'atmosphère. Ainsi, dès la tombée du jour, les PM₁₀ seraient piégés à proximité du sol (Freiman et al., 2006). Nous avons observé une meilleure corrélation entre les stations la nuit que la journée alors que l'atmosphère est plus stable et les vents moins forts (Figure 46) en accord avec Freiman *et al* (2006). Cette différence est particulièrement remarquée pour la corrélation entre I1 et T1 qui ne sont pas corrélées le jour ($r^2 \approx 0,2$) mais le sont la nuit ($r^2 \approx 0,65$). Une légère augmentation des concentrations est observée entre 9 et 12 heures locales, notamment à la station trafic T1. Elle est attribuée à des émissions de particules issues du trafic routier plus denses aux heures de pointe.

A I2 et I3, les courbes ont un profil en cloche à la mi-journée similaire à celui du SO_2 , ce qui semble montrer que les PM_{10} sont émis en partie par les industries à ces deux stations. Par ailleurs, un léger décrochement est visible entre 6 et 9 h, notamment à la station U3. Cette observation est attribuée aux émissions issues du trafic. La station U3 est située non loin d'une école primaire sur un des axes principaux de Grande Synthe.

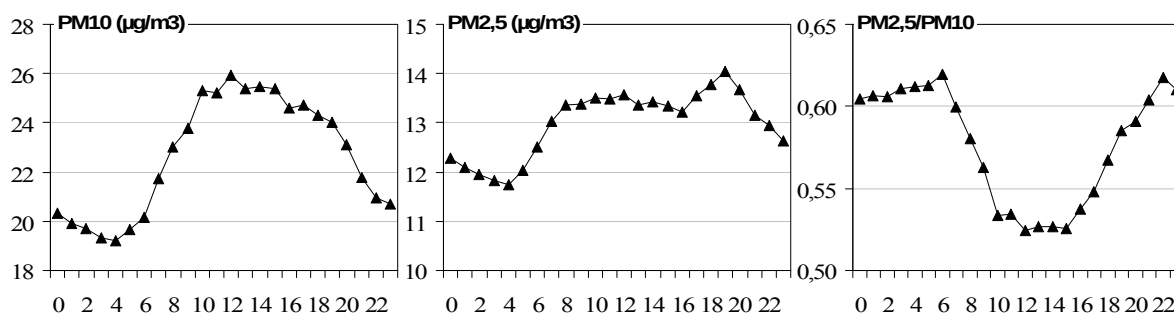
Figure 46 : Variations diurnes du coefficient de corrélation moyen entre les stations pour les PM_{10} et de la vitesse du vent.



Par ailleurs, un suivi continu de traceurs de la source « échappement automobile » (acétylène, benzène, 1-butène et 2,2-diméthylbutane) ont également mis en évidence l'augmentation des concentrations entre 6 et 9 heures (Badol, 2005).

La figure 47 présente les évolutions moyennes des concentrations en PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ et du ratio $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ au cours de la journée à la station suburbaine de Sangatte. Le cycle diurne est marqué par des concentrations maximales en PM_{10} en fin de matinée, et des concentrations minimales vers 4h du matin (TU). Le profil des $\text{PM}_{2,5}$ est assez similaire avec, en plus, l'apparition d'un pic vers 18h (TU). Ces évolutions peuvent être attribuées aux variations des sources anthropiques issues du trafic. Le ratio $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ est nettement plus élevé la nuit ($> 0,6$) que le jour ($\approx 0,52$), ce qui pourrait être attribué à une remise en suspension des particules du sol (les plus grosses) par le trafic aux cours de la journée et par l'augmentation de la vitesse des vents. Ce phénomène est en accord avec l'étude de Harrison et al (1997), qui mettent en évidence un épisode estival de remise en suspension de particules du sol.

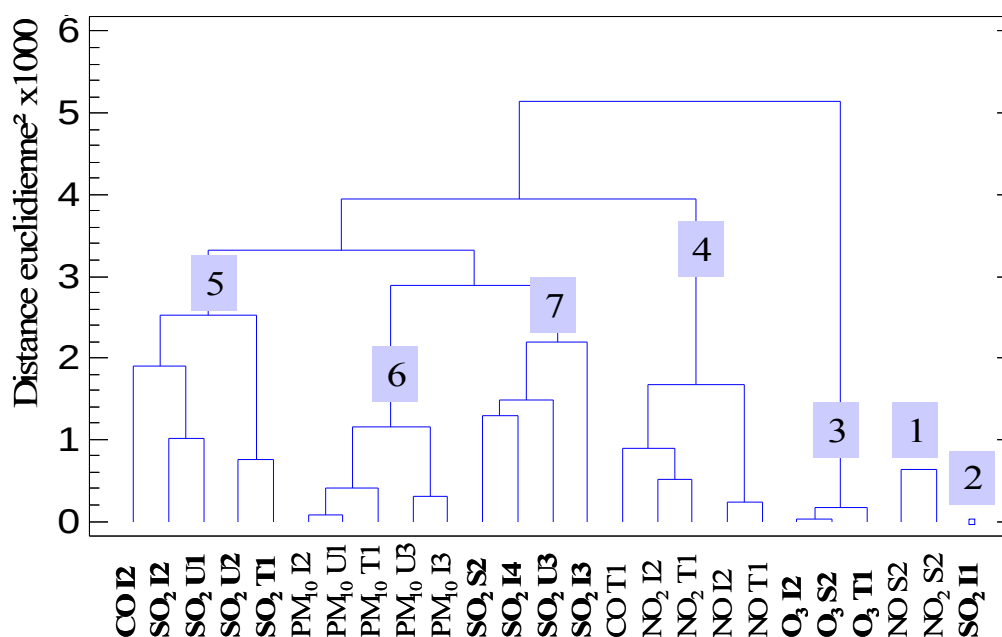
Figure 47 : Profils journaliers des concentrations en PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ et du ratio $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2,5}$ mesurés à Sangatte en 2002.



3. Régimes de la pollution en PM₁₀

Dans un premier temps, nous avons classé hiérarchiquement et selon la méthode de Ward, les 25 variables qui correspondent aux polluants mesurés à chacune des stations de mesure de l'agglomération dunkerquoise. La station S1 n'est pas considérée en raison du nombre important de valeurs manquantes en PM₁₀. 7 clusters ont été identifiés et sont présentés dans dendrogramme de la figure 48.

Figure 48 : Dendrogramme représentant les 7 clusters obtenus après la classification des polluants à toutes les stations.



La HCA isole, dans un premier cluster, les variables NO et NO₂ mesurées à la station S2. Cette station se distingue des autres par des faibles concentrations en oxydes d'azote et par son éloignement géographique (Gravelines) (cf. chapitre I). Le second cluster est composé du SO₂ enregistré à I1, seule station située au Nord de l'agglomération dunkerquoise et de la zone industrielle. Les deux premiers clusters sont très éloignés des clusters suivants. Le cluster 3 regroupe les mesures d'ozone, polluant dont l'origine uniquement secondaire lui confère un caractère différent des autres polluants. Les clusters 4 à 7 sont plus proches les uns des autres. Le cluster 4 regroupe les polluants issus du trafic routier dunkerquois (CO, NO et NO₂). Les clusters 5 et 7 regroupent le SO₂ mesuré à toutes les stations hormis I1 (cluster 2). Enfin, les PM₁₀ participent exclusivement au cluster 6, ce qui justifie d'étudier séparément leurs comportements en fonction des paramètres météorologiques pour toutes les stations.

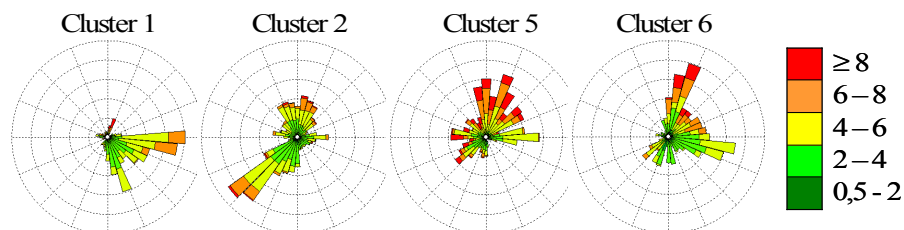
Dans un second temps, nous avons choisi de définir des régimes de pollution en PM₁₀ à l'aide de la classification hiérarchique des données journalières des PM₁₀ et des paramètres météorologiques (P, T, RH, Vitesse du vent, Pluie). Cette technique est bien appliquée à des polluants tels que l'ozone mais rarement aux PM₁₀ (Beaver et Palazoglu, 2006). La direction des vents ne peut être incluse dans une telle étude puisqu'elle n'est pas considérée en tant que variable continue. 7 clusters (ou 7 régimes) ont pu être distingués (Tableau 24 et Figures 49 et 50) et le dendrogramme est présenté en annexe 10. Les valeurs de PM₁₀ se scindent en deux grands types de régimes distincts, qui correspondent aux situations météorologiques anticycloniques ($P \geq 1015$ hPa) (clusters 6, 1, 5, 2) et dépressionnaires ($P < 1015$ hPa) (clusters 3, 7 et 4).

Tableau 24 : Caractéristiques des clusters (ou régimes) obtenus par HCA à partir des concentrations journalières en PM₁₀ et des données météorologiques enregistrées en 2002. (*) correspond aux paramètres supplémentaires non considérés en tant que variables entrantes de l'HCA.

7 clusters (n°)	Hautes pressions				Basses pressions		
	6	1	5	2	3	7	4
Jours (%) *	8,4	10,8	13,1	26,6	28,1	2,7	10,5
Pluie (mm)	0,4	1,3	0,8	0,4	1,9	23,4	5,1
RH (%)	77,4	88,3	77,4	77,2	81,2	88	85,6
T (°C)	15,8	4,1	12,1	15,0	11,1	12,9	10,5
P (hPa)	1015	1023	1021	1020	1011	1007	1004
VV (m/s)	5,0	5,1	7,0	5,0	6,4	6,6	9,6
PM ₁₀ (µg/m ³)	42,7 - 60,2	24,4 - 43,7	29,2 - 38,0	21,3 - 25,2	17,1 - 21,8	16,3 - 18,5	12,2 - 16,0
SO ₂ (µg/m ³) *	6,5 - 19,1	2,2 - 16,8	4,2 - 26,6	3,3 - 14,1	1,9 - 12,9	1,4 - 14,3	1,0 - 17,0
NO (µg/m ³) *	11,0 - 21,0	19,8 - 33,5	5,8 - 20,7	5,0 - 12,6	4,9 - 9,1	1,7 - 6,0	1,7 - 5,2
NO ₂ (µg/m ³) *	34,5 - 47,2	35,1 - 40,2	25,7 - 36,1	21,7 - 27,8	20,9 - 26,5	15,7 - 22,6	16,1 - 22,6
O ₃ (µg/m ³) *	38,7 - 49,3	7,2 - 10,7	33,6 - 50,7	34,0 - 50,2	31,4 - 45,1	32,4 - 48,2	35,7 - 55,8

Figure 49 : Roses des vents, associées à chacun des régimes pour des épisodes (a) de hautes pressions et (b) de basses pressions

(a) Hautes pressions



(b) Basses pressions

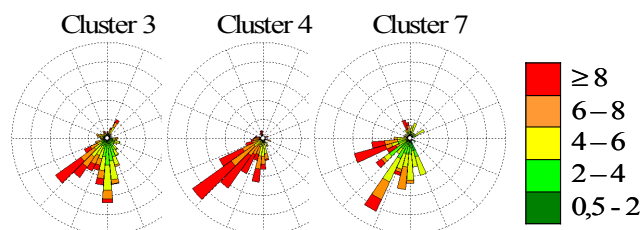
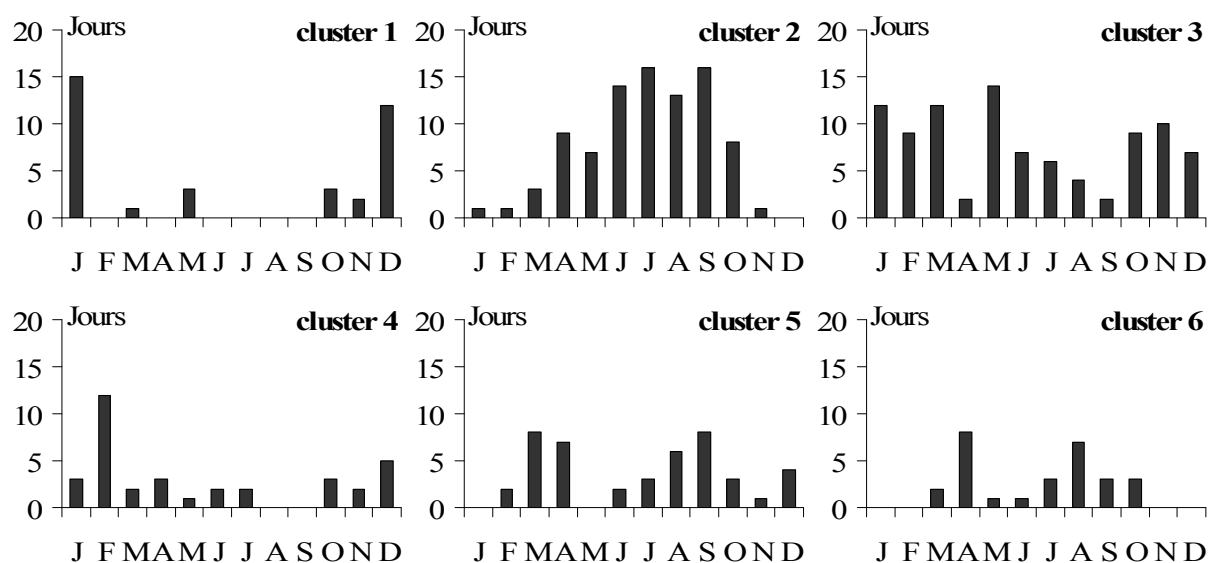


Figure 50 : Nombre de jours par mois appartenant aux régimes anticycloniques (clusters 1, 2, 5 et 6) et aux régimes dépressionnaires (clusters 3 et 4). Cluster 7 non représenté.



- *Régimes anticycloniques*

Les régimes anticycloniques représentent environ 60 % des jours de l'année 2002 et regroupent les épisodes de pollution particulaires les plus intenses. Ils se traduisent en général par des vitesses de vent plus faibles favorables à l'accumulation des polluants, en accord avec la littérature (Castanho et Artaxo, 2001). Les roses des vents associées à ces régimes présentent une composante N-NE et/ou Est (Figure 49a). Dans ces cas, les stations de mesures des PM₁₀ sont sous le vent des industries.

Le régime le plus défavorable à la qualité de l'air est celui associé au cluster 6 (8,4 % des jours de l'année). Les pluies, l'humidité relative et la vitesse des vents sont faibles alors que la température est élevée. Les vents présentent une composante NNE et une autre en provenance de l'Est. L'étude plus approfondie des observations de ce cluster 6 montre que deux types de pollution particulaires peuvent être distingués (i) les pollutions occasionnelles liées à des dysfonctionnements industriels ou événements particuliers (travaux de voiries) ; (ii) les pollutions aggravées par des conditions de brises de mer. Les détails de l'évolution des polluants réglementés lors d'un épisode de brise de mer sont détaillés en annexe 11 mais également dans le chapitre VI.

Les clusters 2 et 5 sont également caractérisés par des concentrations élevées en ozone, témoignant d'une activité photochimique marquée. Ces deux clusters ont des caractéristiques proches en termes de concentrations en polluants et de conditions météorologiques, hormis la direction des vents. Ils représentent respectivement 13 et 27 % des jours de l'année. Le cluster 2 représente le régime anticyclonique le plus fréquent dans l'année (Tableau 24).

Enfin, le cluster 1 met en évidence un régime anticyclonique froid avec des concentrations élevées en PM₁₀, NO_x et SO₂.

D'après la figure 50, les régimes liés aux clusters 5 et 6 apparaissent surtout au printemps et à la fin de l'été, celui lié au cluster 2 est nettement estival et celui lié au cluster 1 apparaît en hiver.

- *Régimes dépressionnaires*

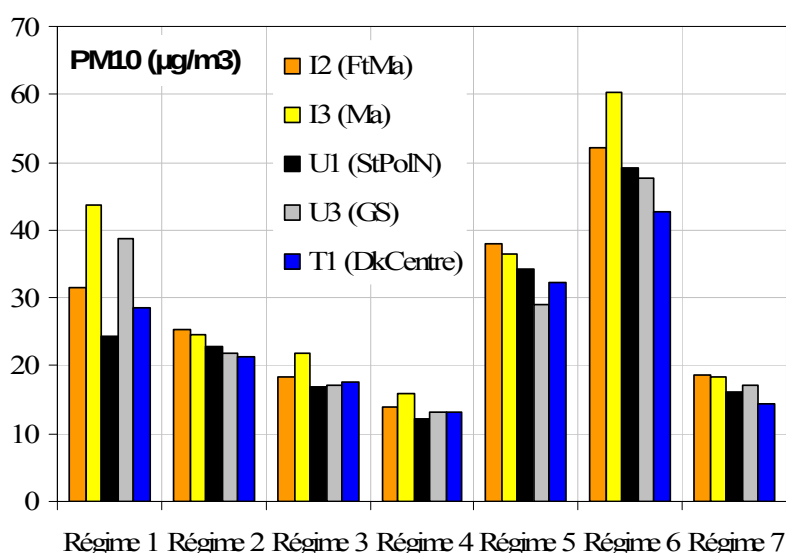
Les périodes dépressionnaires (40 % des jours de l'année) sont, en général, caractérisées par des vents plus forts et des précipitations favorables à la dispersion et au lessivage des PM₁₀. Les roses des vents associées à ces régimes présentent une dominante issue du Sud – Ouest, ce qui est favorable à la dispersion des polluants vers la mer.

Parmi les épisodes dépressionnaires, le cluster 3 représente une situation moyenne souvent rencontrée au cours de l'année (28 % du nombre de jours en 2002) et qui semble indépendante du contexte saisonnier (Figure 50). Le régime associé au cluster 4 est le plus favorable à la qualité de l'air. Représentant 10 % du nombre total de jours en 2002, il est principalement présent en hiver (février). Les pressions faibles et les vents forts en provenance du Sud-Ouest tendent à disperser efficacement les polluants vers la mer. Enfin, le cluster 7 (2.7 % non représenté) représente les épisodes de pluie intense, qui permettent le dépôt humide des particules.

- *Concentrations moyennes en polluants lors de chaque régime de pollution en PM_{10}*

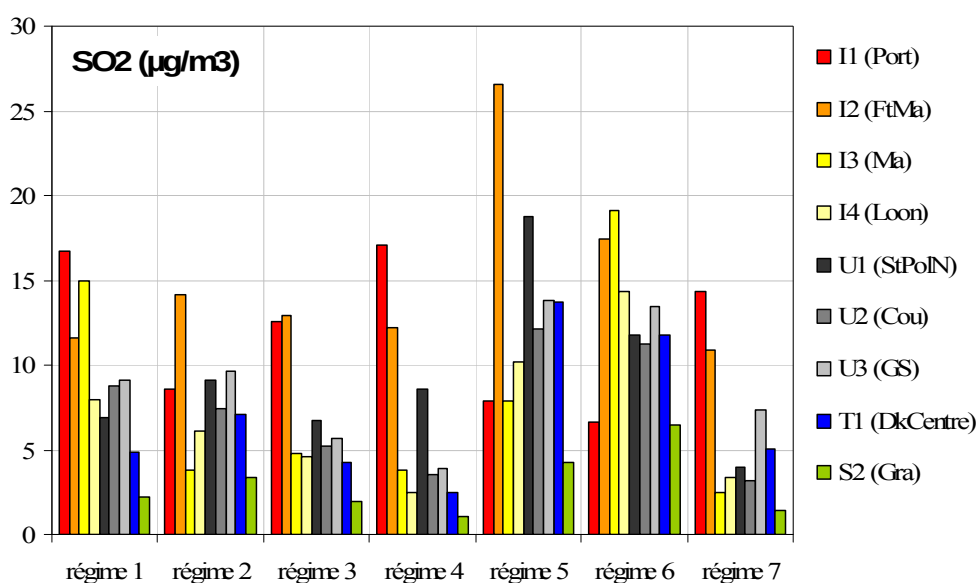
Pour chacun des régimes identifiés, nous avons calculé, à chacune des stations, les moyennes des concentrations en PM_{10} , SO_2 , NO , NO_2 et O_3 . Les résultats obtenus pour les PM_{10} sont présentés en figure 51. Ainsi, les concentrations maximales rencontrées aux 5 stations de mesure des PM_{10} sont rencontrées lors du régime anticyclonique n°6 et les minimales lors du régime dépressionnaire n°4.

Figure 51 : Concentrations moyennes en PM_{10} à chacune des stations de mesure et pour chacun des régimes de pollution particulaire.



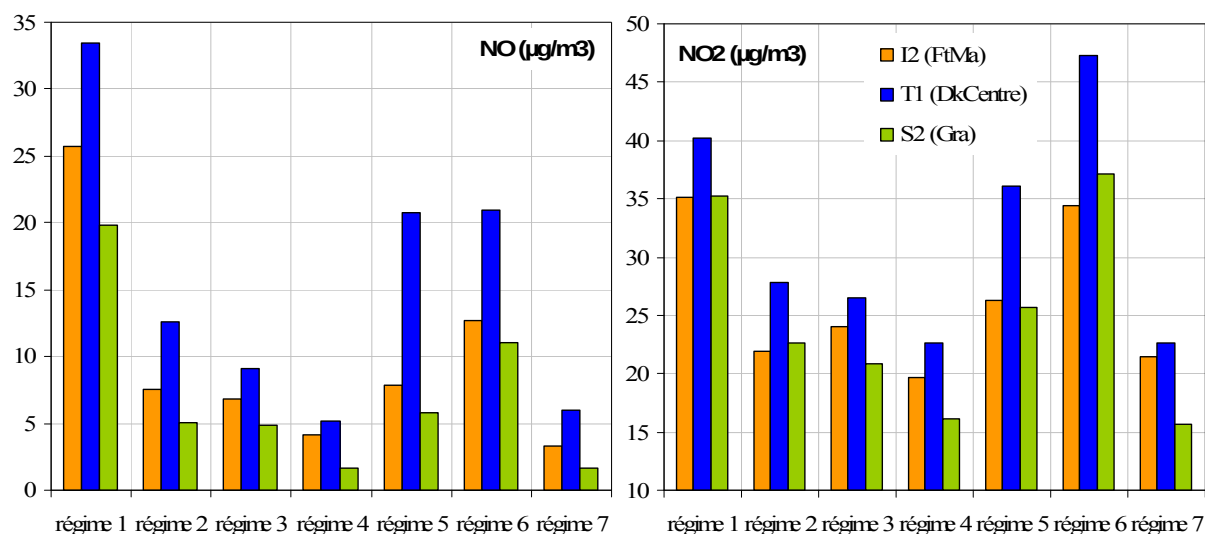
Les résultats obtenus pour le SO₂ sont présentés en figure 52. Nous remarquons que, pour un même régime, les concentrations moyennes en SO₂ diffèrent nettement d'une station à une autre. De plus, les moyennes n'évoluent pas nécessairement de façon conjointe d'un régime à un autre. Les moyennes maximales sont enregistrées à I2, I4, U1, U2, U3, T1 et S2 lors des régimes anticycloniques 5 et 6. Comme nous l'avons montré précédemment, le comportement des concentrations mesurées à I1 et I3 est différent. Les maxima à I3 ont lieu au cours des régimes 6 (anticyclonique chaud, pollution particulaire élevée) et 1 (anticyclonique froid, pollution particulaire élevée), et ceux à I1 au cours des régimes 4 (dépressionnaire très venteux) et 1. Ces observations s'expliquent notamment par l'émission de ce polluant industriel en panaches étroites et donc par sa forte dépendance à la direction des vents.

Figure 52 : Concentrations moyennes en SO₂ à chacune des stations de mesure et pour chacun des régimes de pollution particulaire.



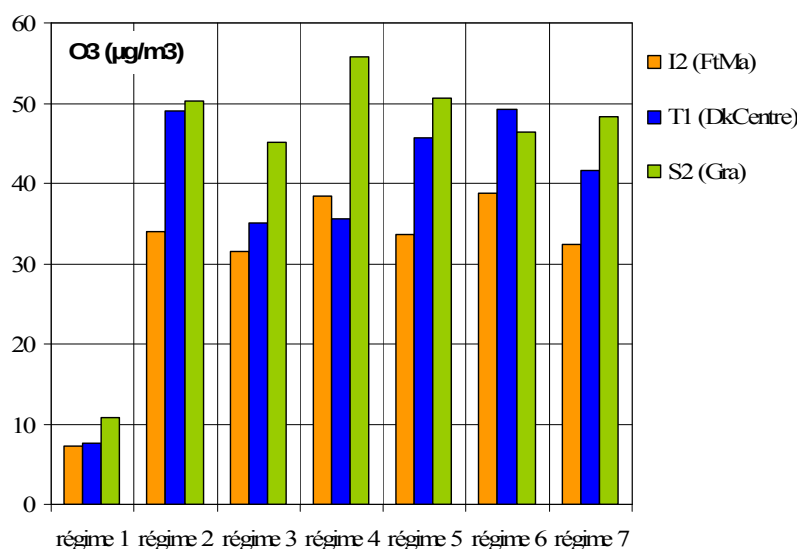
Dans le cas du NO_x, les moyennes maximales sont rencontrées à T1, I2 et S2 lors des régimes 1, 6 et 5, les plus chargés en particules (Figure 53). Notons que le pic de NO observé dans le régime 1 (anticyclonique froid) peut également s'expliquer par une augmentation des sources urbaines et trafic liée aux faibles températures.

Figure 53 : Concentrations moyennes en NO et NO₂ à chacune des stations de mesure et pour chacun des régimes de pollution particulaire.



Enfin, les concentrations en ozone varient entre 31 et 56 µg/m³ pour les régimes 2 à 7 (Figure 54). Le régime 1, caractérisé par des températures très basses, est marqué par des très faibles teneurs moyennes en ozone (7 à 11 µg/m³).

Figure 54 : Concentrations moyennes en O₃ à chacune des stations de mesure et pour chacun des régimes de pollution particulaire.



CONCLUSION :

Bien que les sources anthropiques soient importantes dans la zone d'étude (cf. liste des sources décrites au chapitre I), les concentrations moyennes en polluants réglementés se situent dans la gamme des valeurs mesurées dans d'autres villes européennes. L'explication de ces niveaux peut être liée à des conditions météorologiques moyennes favorables à une bonne dispersion des polluants vers la mer (vents dominants du Sud-Ouest).

Le SO₂ possède un comportement différent des autres polluants. De nature exclusivement industrielle, il est émis en panaches étroits sous forme de pointes de pollution. En revanche, l'ozone, les oxydes d'azote et les PM₁₀ présentent, dans l'ensemble, une faible variabilité spatiale, qui est mise en évidence par une corrélation significative entre les stations, excepté pour I3. Cette station très proche d'une raffinerie se distingue des autres par des teneurs élevées en SO₂ et en PM₁₀. La typologie officielle des stations se base sur leur localisation vis-à-vis des sources. Si cette méthodologie semble bien adaptée au cas du SO₂, nous avons montré que, pour les autres espèces, une station dite urbaine peut également subir l'impact des industries. Si proches les unes des autres, les stations peuvent être influencées conjointement par les mêmes sources de polluants (Plaisance *et al.*, 1999). Le ratio PM_{2,5}/PM₁₀ mesuré à S1 et Sangatte est proche de sites urbains européens.

L'étude des variations des concentrations en polluants à différentes échelles temporelles a révélé la présence de cycles saisonniers, hebdomadaires et journaliers pour les NO_x et l'ozone. L'anti-corrélation entre ces deux polluants est liée au mode de formation de l'ozone et aux sources de NO_x. Aucun cycle saisonnier n'a été mis en évidence pour le SO₂ et les PM₁₀. En revanche, le comportement hebdomadaire et journalier de ces espèces présente des cycles différents selon les stations, qui sont certainement liés à la proximité ou non des sources urbaines, trafic ou industrielles. Les cycles journaliers peuvent également être influencés par les variations de la hauteur de la couche limite et des vitesses de vents. Le tableau 25 récapitule la variabilité temporelle de chacune des espèces étudiées. D'une manière générale, les PM₁₀ présentent la plus faible variabilité temporelle.

Tableau 25 : Bilan de la variabilité temporelle (en %) des polluants réglementés aux différentes échelles étudiées.

Echelle	NO	O ₃	SO ₂	PM ₁₀
Saison	Cycle (26 %)	Cycle (31 %)	Pas de cycle (24 %)	Pas de cycle (19 %)
Semaine	Cycle (27 – 34 %)	Cycle (8 – 13 %)	Pas de cycle sauf I3 (7 – 29 %)	Cycle peu marqué (6 – 9 %)
Jour	Cycle (30 – 58 %)	Cycle (15 – 26 %)	Cycle ± marqué selon les stations (10 – 56 %)	Cycles différents selon les stations (9 – 18 %)

Les PM₁₀ et PM_{2,5} sont les polluants qui posent le plus de problème quant à la prévision de la qualité de l'air et de ses impacts sur la santé. La physico-chimie des PM₁₀ est fortement influencée par les multiples sources d'émission mais également par la dynamique des masses d'air. Deux principaux régimes de la pollution en PM₁₀ ont été mis en évidence, le premier lié à des situations anticycloniques polluées et le second lié à des conditions dépressionnaires favorables à la dispersion des particules et à leur lessivage.

Chapitre IV :

Régime Anticyclonique – Campagne
estivale 2005

La mise en évidence des régimes prépondérants de pollution par les PM_{10} dans la zone d'étude en 2002 a guidé notre stratégie de prélèvements des aérosols. Une campagne exploratoire a été effectuée les 11 et 12 juillet 2005 au site du Port Est (Port) et de Grande Synthe (GS). Les prévisions météorologiques optimales ainsi que la disponibilité des instruments ont été discriminantes dans le choix des dates. La localisation des deux sites de prélèvements ainsi que leur description sont présentées dans le chapitre I.

Si les analyses globales n'étaient pas optimisées en été 2005, celles à l'échelle de la particule individuelle, ont été menées avec succès. Le premier paragraphe de ce chapitre est consacré à la description des conditions météorologiques et des concentrations en polluants réglementés enregistrées au cours de la campagne d'été 2005. Les mesures des éléments, des ions et de la fraction carbonée, sont décrites dans le second paragraphe. Des mesures par impaction ELPI sont présentées dans le troisième paragraphe. Enfin, le dernier paragraphe traite de l'étude des particules individuelles par les techniques microscopiques MEBE-EDS, MRS et TOF-SIMS.

1. Contexte météorologique et qualité de l'air

Le tableau 26 rassemble les principales conditions météorologiques (Pression, vitesse du vent, température, humidité relative) ainsi que des concentrations moyennes en polluants réglementés disponibles. La rose des vents et la carte des rétrotrajectoires des masses d'air (<http://badc.nerc.ac.uk/data/ecmwf-trj/>) au cours de la période d'échantillonnage sont présentées en figure 55. D'après les conclusions du chapitre III, dans les conditions de vents de la campagne (secteur NNE), le site de GS se situe sous les panaches de la Z.I. côtière alors que le Port est préservé à priori des retombées de panaches. Les situations anticycloniques favorisent une circulation des masses d'air du Nord-Est vers le Sud-Ouest. Ces dernières ont auparavant traversé les régions industrialisées et très peuplées de l'Allemagne, des Pays Bas et de la côte belge.

Les concentrations en polluants réglementés n'ont pu être mesurées au Port au cours de cette campagne. Il est toutefois possible de se référer à la campagne estivale menée en 2006 (cf. chapitre VI), au cours de laquelle, les conditions étaient anticycloniques et les vents locaux principalement de NNE. Les concentrations moyennes en PM_{10} étaient alors de $29 \pm 18 \mu g/m^3$ à GS et de $18 \pm 8 \mu g/m^3$ au Port.

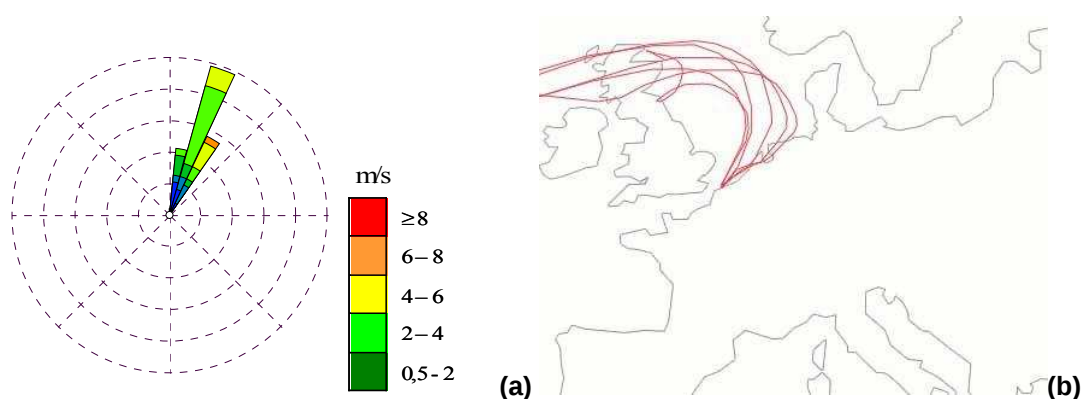
En été 2005, les concentrations moyennes en O₃ varient de 39 à 62 µg/m³ (mesures effectuées à T1, I2 et S1, cf. chapitre I et III), celles en NO_x, de 17 à 36 µg/m³ (mesures effectuées à T1, U2 et S1), celles en SO₂, de 1,4 à 23 µg/m³ (mesures effectuées à T1, I2, S1 et I3), et celles en PM₁₀, de 16 à 33 µg/m³ (mesures effectuées à T1, S1, U3 et I3).

Ces conditions ont été comparées aux différents régimes de pollution mis en évidence dans le chapitre III. La journée du 11 juillet peut être classée dans le cluster 6 typique de situations anticycloniques et très polluées. La journée du 12 juillet peut être classée dans les clusters 2 ou 5, caractérisés par des conditions anticycloniques polluées fréquemment rencontrées au cours de l'année.

Tableau 26 : Conditions météorologiques et concentrations en polluants réglementés au cours de la campagne estivale en 2005.

	T (°C)	RH (%)	P (hPa)	VV (m/s)	SO ₂ GS (µg/m ³)	PM ₁₀ GS (µg/m ³)
Moyenne	17,0 ± 1,0	87 ± 2	1031,0 ± 0,5	6,2 ± 0,8	23,6 ± 15,7	33,4 ± 9,3
Minimum	16,0	81	1029,8	4,0	7,3	18,0
Maximum	19,0	91	1031,8	7,3	75,3	53,0
Normale ^a	15,9	80	-	-	-	-

Figure 55 : (a) Rose des vents et (b) rétrotrajectoires des masses d'air à 950 hPa toutes les 6 heures au cours de la campagne estivale en 2005.



2. Evolution de la composition chimique des PM₁₀

Les concentrations moyennes en éléments, ions, EC et OC, présentes dans les PM₁₀ sont représentées dans le tableau 27. Les techniques de prélèvement et d'analyse sont décrites dans le chapitre II.

Tableau 27 : Concentrations (µg/m³) en ions, éléments, EC et OC dans les PM₁₀ au cours de la campagne estivale en 2005 (n=5)

Espèce	Unité	GS	PORT	GS/PORT	Espèce	GS	PORT	GS/PORT
Na ⁺	µg/m ³	1,38 ± 0,24	1,38 ± 0,27	1,0	Mn	ng/m ³	58,2 ± 19,0	3,4 ± 1,5 17,1
NH ₄ ⁺	µg/m ³	1,46 ± 0,30	0,62 ± 0,36	2,3	Pb	ng/m ³	54,1 ± 8,9	2,8 ± 3,7 19,3
K ⁺	µg/m ³	0,29 ± 0,08	*	*	V	ng/m ³	20,5 ± 12,9	21,7 ± 13,4 0,9
Cl ⁻	µg/m ³	1,22 ± 0,55	0,93 ± 0,39	1,3	Rb	ng/m ³	11,0 ± 1,6	* *
NO ₃ ⁻	µg/m ³	1,67 ± 0,33	1,42 ± 0,11	1,2	Cr	ng/m ³	8,3 ± 3,2	5,3 ± 9,1 1,6
SO ₄ ²⁻	µg/m ³	4,52 ± 0,64	4,24 ± 0,68	1,1	Ni	ng/m ³	6,0 ± 3,2	3,8 ± 4,1 1,6
OC	µg/m ³	6,74 ± 3,80	4,79 ± 2,05	1,4	Sr	ng/m ³	3,7 ± 0,9	2,3 ± 0,4 1,6
Fe	µg/m ³	2,59 ± 0,85	*	*	Cs	ng/m ³	2,1 ± 0,3	* *
Mg	µg/m ³	0,48 ± 0,03	0,39 ± 0,04	1,2	Cd	ng/m ³	0,8 ± 0,5	0,2 ± 0,5 4,0
Zn	ng/m ³	107,2 ¹ ± 12,9	*	*	Sb	ng/m ³	0,5 ± 0,3	0,1 ± 0,1 5,0

¹ Valeur du blanc terrain = 61,7 ng/m³

Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature scientifique, des publications récentes ont été sélectionnées et sont décrites dans le tableau 28.

Tableau 28 : Quelques études de terrain de détermination de la composition chimique globale des aérosols

Lieu	Typologie des sites	Diamètre	Espèces	référence
Grande Synthe (France)	- trafic, urbain, industriel et côtier	PM ₁₀	éléments	(Lamaison, 2006)
Dunkerque (France)	- Dunkerque : trafic, urbain, industriel et côtier - Les Moères: périurbain/rural	TSP	Eléments, WSIC, TC	(Ledoux, 2003)
Helgoland (Danemark)	Ile en Mer du Nord	< 25 µm	Eléments	(Ebert et al., 2000)
Lisbonne (Portugal)	- trafic, urbain, industriel et côtier <i>Industrie</i> : cimenteries, incinérateurs, production d'énergie à base de fioul, chimie	PM _{2,5}	Eléments, WSIC, EC/OC	(Almeida et al., 2005)
Singapour (Asie du sud Est)	- trafic, urbain, industriel et côtier <i>Industrie</i> : chimie et pétrochimie	PM _{2,5}	Eléments, WSIC, EC/OC	(See et al., 2006)
Santa Catarina (Brésil)	- Industriel <i>Industrie</i> : centrale thermique au charbon	PM ₁₀	Eléments, BC	(Godoy et al., 2005)
Washington DC (USA)	- urbain et présence d'un aéroport	PM _{2,5}	Eléments, EC/OC	(Begum et al., 2005)
Suisse	Bern : trafic / urbain Payerne : rural	PM ₁₀	Eléments, WSIC, EC/OC	(Hueglin et al., 2005)
Finlande	- urbain et industrie <i>industrie</i> : sidérurgie	PM _{2,5}	Eléments, WSIC	(Oravisjärvi et al., 2003)

WSIC = Water Soluble Inorganic Compounds

TC = Carbone Total

TSP = Particules totales en suspension

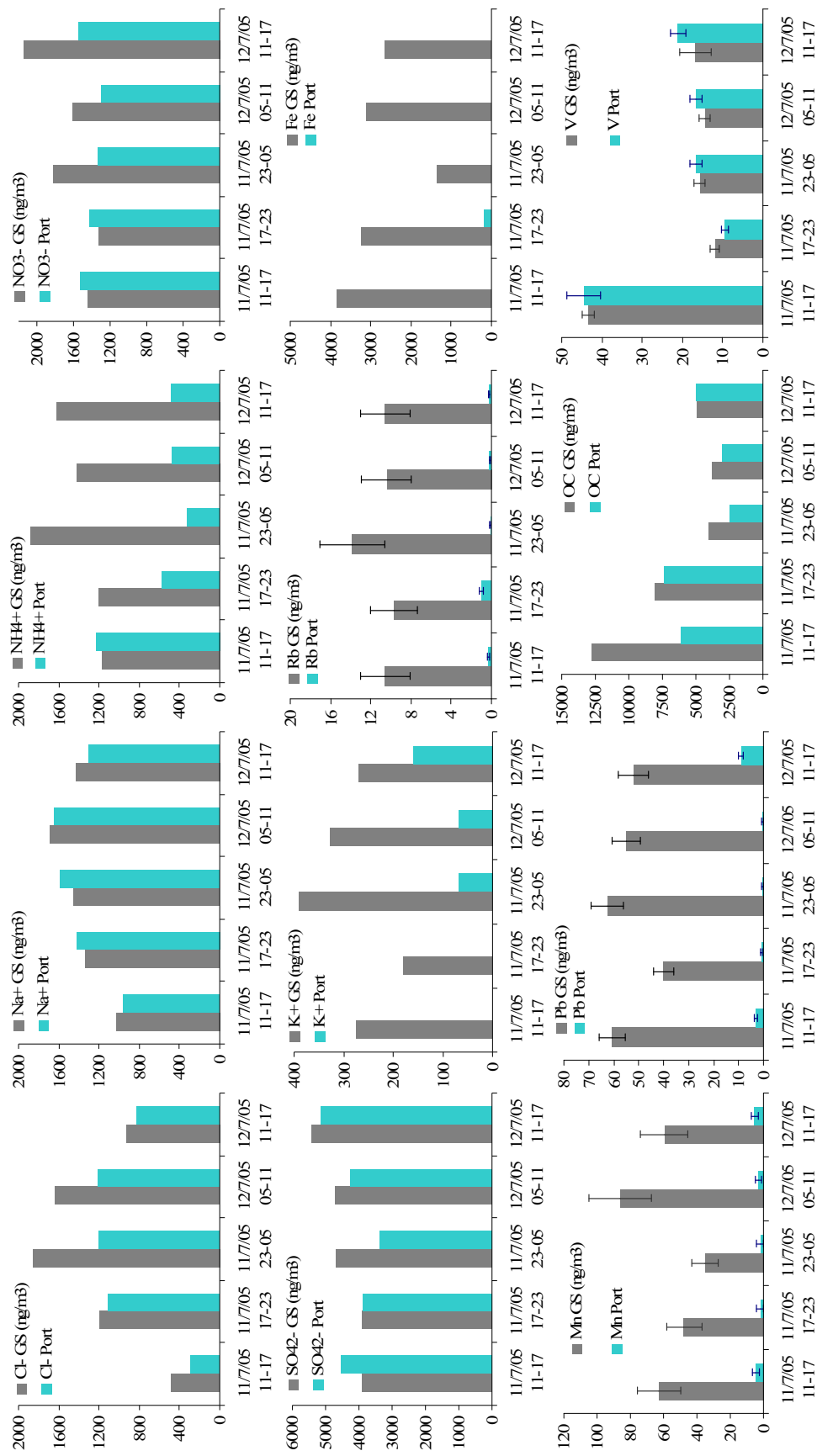
Les concentrations en Na⁺ relevées dans la littérature varient de 0,1 µg/m³ (Hueglin *et al.*, 2005) (site continental) à 4,0 µg/m³ (Ebert *et al.*, 2000) (site en Mer du Nord) en accord avec notre étude, ce qui indique une influence marine significative. Les aérosols marins sont formés, soit par l'éclatement des bulles d'air remontant à la surface de la mer, soit à partir des embruns marins générés lors du déferlement des vagues (Blanchard et Woodcock, 1957; Cini et Loglio, 1997). La composante marine est en général présente dans les aérosols prélevés à moins de 50 km du littoral (Putaud et al., 2004). D'après la littérature, les teneurs en ions chlorure dans les aérosols varient entre 0 µg/m³ (Oravisjärvi *et al.*, 2003) et 3,4 µg/m³ (Ledoux, 2003). Nos données se situent dans cette gamme de valeurs. Les concentrations moyennes en sulfate, nitrate et ammonium se situent également dans les gammes de valeurs trouvées dans la littérature.

Elles varient de $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (See *et al.*, 2006) à $6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ledoux, 2003) pour le nitrate, de $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Oravisjärvi *et al.*, 2003) à $8,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (See *et al.*, 2006) pour le sulfate et de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (See *et al.*, 2006) à $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ledoux, 2003) pour l'ammonium. Les concentrations moyennes en OC se situent dans la gamme des valeurs publiées sur la composition des aérosols en zones polluées (de $3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Begum *et al.*, 2005) à $7,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (See *et al.*, 2006)) alors que les concentrations moyennes en EC ne sont pas détectables. Les teneurs en fer à GS sont largement supérieures à celles obtenues dans la littérature (maximum enregistré à $2048 \text{ ng}/\text{m}^3$ en site trafic/urbain (Hueglin *et al.*, 2005). Les concentrations en autres éléments sont en accord avec les valeurs publiées.

Afin de comparer les deux sites de prélèvements, les rapports des concentrations moyennes à GS et au Port ont été reportés dans le tableau 27. La figure 56 présente les évolutions temporelles des concentrations mesurées par incréments de 6 heures dans les PM_{10} au Port (en bleu) et à GS (en gris) le 11 et 12 juillet 2005. Les teneurs en Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg et V ne sont pas significativement différentes entre les deux sites (rapport compris entre 0,9 et 1,2). En revanche les concentrations en Cl^- , OC, Cr, Ni et Sr mais surtout en NH_4^+ , Cd, Sb, Mn, Pb, Rb, Fe, Cs et Zn, à GS, sont en général supérieures à celles obtenues au Port. Nous remarquons que le prélèvement du 11/07/2007 après-midi (11h-17h) à GS est caractérisé par des concentrations en OC deux fois plus importantes à GS. Des conditions fortement anticycloniques (1032 hPa) et un vent faible peuvent expliquer l'accumulation de composés organiques primaires émis par l'industrie ainsi que leur transformation afin de former des composés organiques condensables. Un travail récent obtenu à partir de PM collectés massivement à proximité des activités industrielles dunkerquoises met en évidence la présence d'au moins 32 produits organiques sous forme particulière dont des HAP, des diacides et des paraffines à longues chaînes carbonées (Garçon *et al.*, 2006).

Il apparaît donc que le site de GS, situé sous les panaches des usines et au cœur d'une zone urbaine, est soumis à une atmosphère qui se charge en PM_{10} par les émissions locales situées entre le Port et GS (sites distants d'environ 3,2 km).

Figure 56 : Evolutions temporelles des concentrations en Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Cu , Rb , Fe , OC , V , Mn et Pb dans les PM_{10} au cours de la campagne de 2005.



3. Concentrations en éléments, ions, EC et OC en fonction du diamètre aérodynamique des particules

Il était dans notre intention d'effectuer des prélèvements de PM en fonction du diamètre aérodynamique des particules dans la même période estivale de 2005 en utilisant deux impacteurs ELPI, l'un installé au Port, et l'autre installé à GS. Des problèmes techniques nous ont contraint à reporter en 2006 ces types de prélèvement. Toutefois, des prélèvements par ELPI ont été effectués à GS en mars et octobre 2005. L'analyse des concentrations en éléments et en ions en fonction de la taille des particules nécessite d'acquérir une quantité de matière importante, notamment pour les éléments traces, et donc un prélèvement d'au moins 4 jours. Les conditions d'échantillonnage sont présentées dans le tableau 29 et le détail de la technique est décrit dans le chapitre II.

Tableau 29 : Conditions d'échantillonnage par impaction ELPI en mars et octobre 2005

Début	Fin	Durée (h)	Débit (L/min)	Volume (m ³)	Analyse	T (°C)	RH (%)
21/03/05	25/03/05	96	27,4	157,8	Eléments	9,4 ± 1,8	79 ± 11
24/10/05	28/10/05	95	27,4	155,7	Ions	13,2 ± 0,5	81 ± 8

Les graphes de la figure 57 présentent les concentrations massiques normalisées de chaque élément ou ion par rapport à sa concentration massique totale pour tous les étages 1 à 13 (en %), en fonction du diamètre aérodynamique (ou répartition granulométrique en fréquence) (Jaenicke, 1998). La normalisation des concentrations est calculée par l'équation suivante :

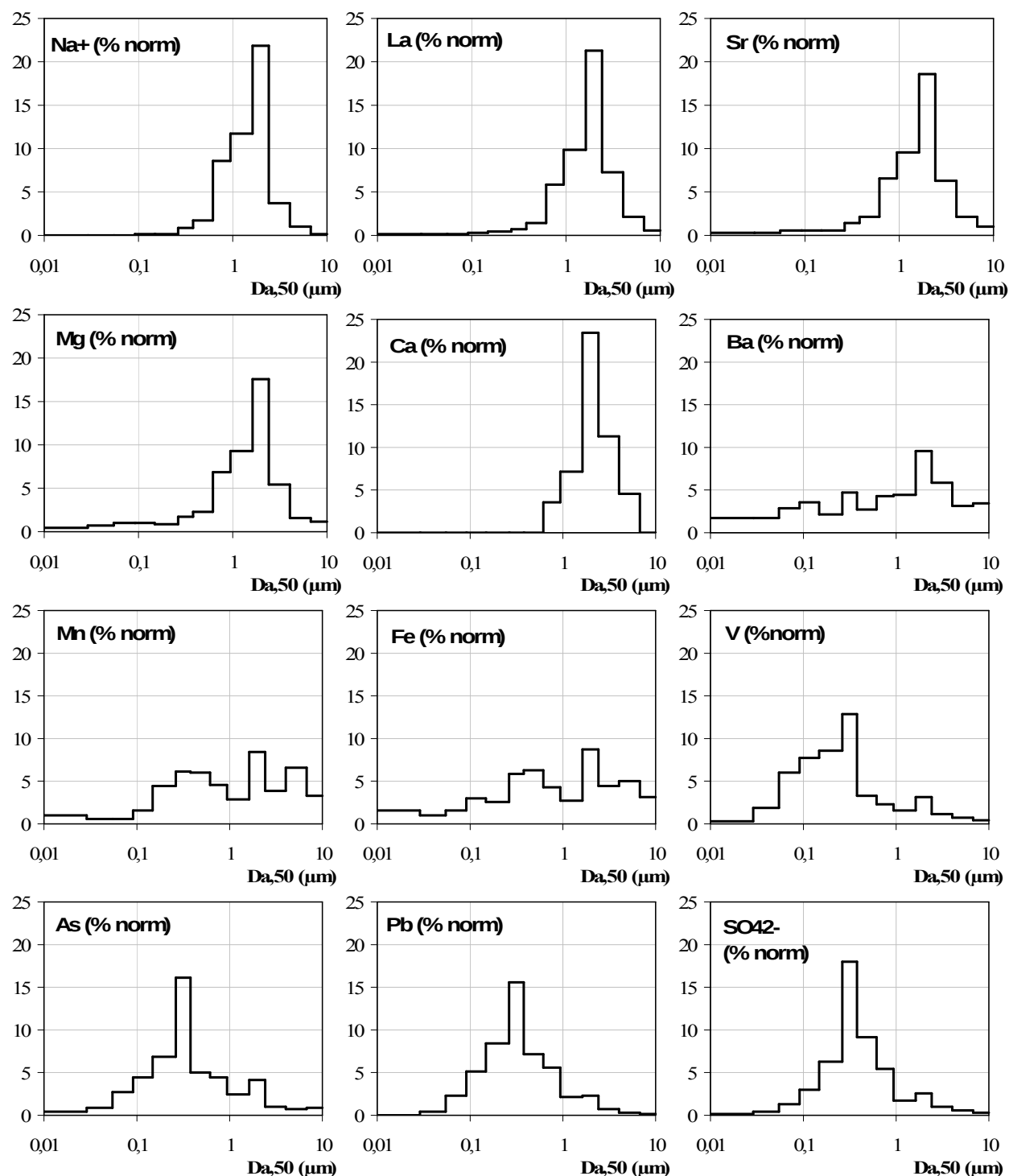
$$C_{\text{norm}} = \frac{C}{\sum_{i=1}^{13} C_i} \times 100 \quad \text{et} \quad C_i = \frac{c_i}{\Delta \log D_{a,50}},$$

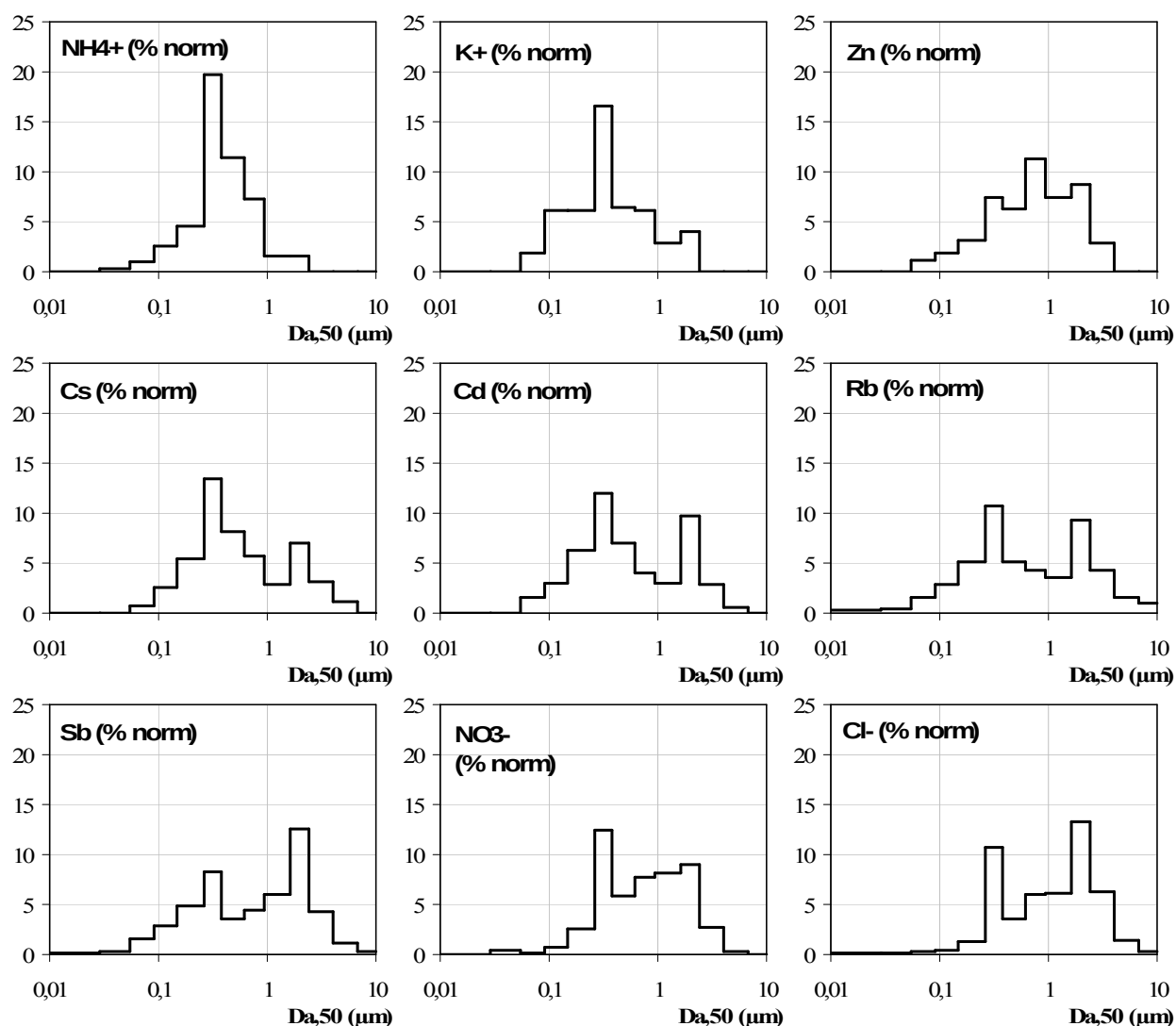
c_i , la concentration de l'espèce sur l'étage i (ng.m⁻³),

$D_{a,50}$, le diamètre aérodynamique de coupure (μm)

C_i , la concentration par diamètre de l'étage i (ng.m⁻³.m⁻¹)

Figure 57 : Répartitions granulométriques en fréquence (en %) des éléments (prélèvement du 25/03/2005) et des ions (prélèvement du 24/10/2005) dans les PM₁₀ à GS



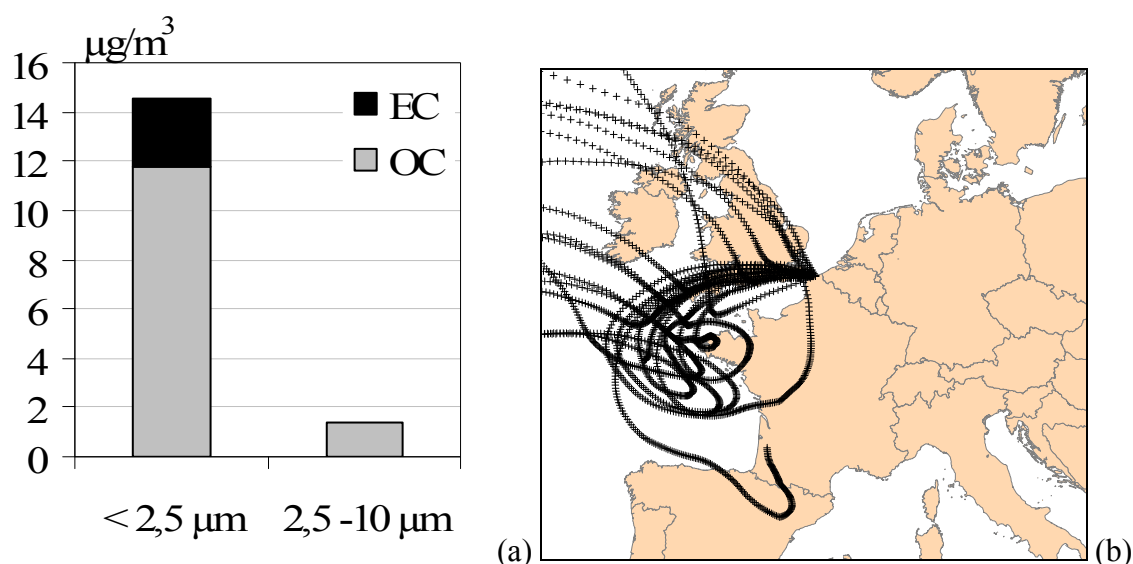


Une bibliographie importante est consacrée aux distributions granulométriques des éléments et des ions contenus dans les aérosols solides (Alastuey *et al.*, 2004; Allen *et al.*, 2001; Artinano *et al.*, 2003; Bardouki *et al.*, 2003; Dillner *et al.*, 2006; Fang *et al.*, 2006; Kerminen *et al.*, 2001; Lonati et Giugliano, 2006; Maenhaut *et al.*, 1999; Pakkanen *et al.*, 2001; Pakkanen *et al.*, 2003; Park et Kim, 2006; Putaud *et al.*, 2004; Querol *et al.*, 2002; Ricard *et al.*, 2002; Sardar *et al.*, 2005; See *et al.*, 2006; Stanier *et al.*, 2004; Temesi *et al.*, 2001; Topping *et al.*, 2004; Tursic *et al.*, 2006; van Dingenen *et al.*, 2004; Wang *et al.*, in press; Wang *et al.*, 2005; Yadav et Rajamani, 2006). Différents travaux tentent de relier ces répartitions à l'origine naturelle ou anthropique des particules ainsi qu'à leur parcours dans la troposphère (Salma *et al.*, 2005). Les éléments et ions peuvent être classés en fonction de l'allure des distributions : unimodale supermicronique, unimodale submicronique et bimodale. De part leur taille, les particules sont susceptibles de pénétrer dans les poumons, de parvenir dans les alvéoles pulmonaires et d'entraîner, par conséquent, des effets néfastes pour la santé.

Les éléments et ions suivants : Ca, La, Mg, Sr et Na⁺, appartiennent à la fraction supermicronique des particules alors que K⁺, Pb, NH₄⁺, SO₄²⁻, V et As sont uniquement présents dans les fines particules. Ba, Cl⁻, Fe, Mn, NO₃⁻, Rb, Sb, Zn, Cd et Cs montrent une répartition granulométrique bimodale. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature citée ci-dessus.

Il n'a pas été possible d'effectuer une étude complète des fractions OC et EC par ELPI. Néanmoins, nous avons effectué du 19 au 23 décembre 2005 un prélèvement simultané par filtration des PM₁₀ et des PM_{2,5} à GS à l'aide du Partisol 2300 décrit dans le chapitre II. L'humidité relative élevée et la température moyenne basse observées au cours de ce prélèvement suggèrent une volatilisation limitée de la fraction OC (Kirchstetter *et al.*, 2001; Turpin *et al.*, 2000). Les rétrotrajectoires de masses d'air lors de ce prélèvement ainsi que les résultats obtenus sont présentés en figure 58. 90 % de OC (12 µg/m³) et 100% de EC (2 µg/m³) sont contenus dans les PM_{2,5}. Une partie mineure de OC (1 µg/m³) se situe dans la fraction (2,5 – 10 µm) des particules. Ces résultats sont conformes à des travaux antérieurs (Ma *et al.*, 2004; Putaud *et al.*, 2004). En hiver, notamment, les composés organiques semi-volatils émis par le trafic et le chauffage condensent pour former de fines particules de OC (Sardar *et al.*, 2005).

Figure 58 : (a) Concentrations en EC et OC (µg/m³) dans les grosses (2,5 – 10 µm) et les fines (< 2,5 µm) particules collectées en décembre 2005 à GS. (b) Rétrotrajectoires (950 hPa toutes les 6h) associées au prélèvement.



4. Analyse des particules individuelles

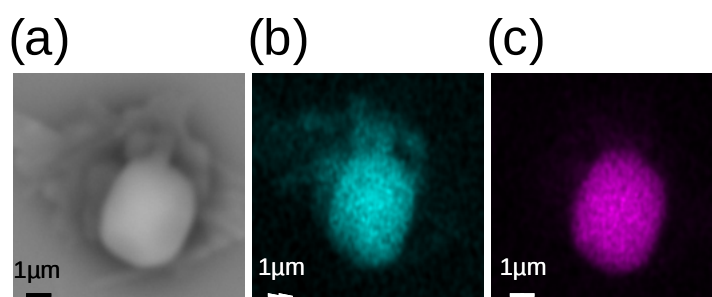
L'imagerie de diffusion Raman associée à l'imagerie d'émission X a été utilisée, avec succès, sur des particules collectées par impaction sur lame de SiO₂ dans les fractions de diamètres aérodynamiques 10 – 2,5 µm et 1 – 2,5 µm au cours de la campagne estivale de 2005. La spectrométrie de masse du temps de vol des ions secondaires induite par impact ionique (TOF-SIMS) offre la possibilité d'explorer la chimie de surface des particules sur une profondeur de quelques nanomètres avec une résolution latérale submicronique (~ 0,3 µm). Le TOF-SIMS en mode statique (cf. chapitre II) permet de caractériser la surface extrême d'une large population de particules collectées au Port et à GS.

Les prélèvements sont effectués pendant 30 min afin d'obtenir une bonne dispersion des particules sur les supports. Les détails de la méthodologie sont présentés dans le chapitre II.

L'imagerie électronique permet de visualiser la morphologie des particules avec une humidité relative de 10 % et peut être considérée comme analogue à l'imagerie optique obtenue à un RH similaire. Les images optiques acquises à RH ambiant (~ 70 %) mettent en évidence la présence de particules déliquescentes, ce qui témoigne de phénomènes d'efflorescences ayant lieu dans la chambre du microscope.

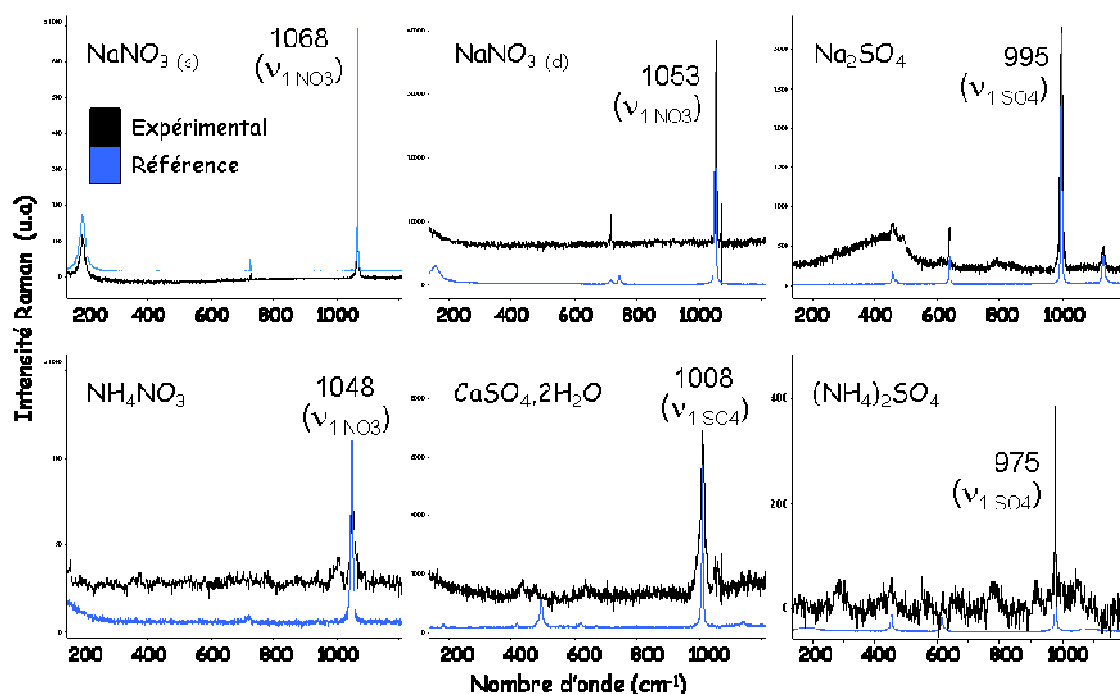
50 particules et agrégats collectés au Port en été 2005 ont été sélectionnés par l'imagerie MEB-EDS et analysés par MRS et TOF-SIMS. Les éléments majeurs présents dans les particules et détectés par sonde EDS sont N, Na, Mg, Ca, S et Cl. Les éléments Al, Si et K sont rencontrés plus rarement et Fe, Mn, Pb, Zn et Cd ne sont jamais détectés au Port. Un exemple typique de particule prélevée au Port et analysée par MEB-EDS est donné sur la figure 59.

Figure 59 : Particule prélevée au Port dans la fraction 2.5-10 µm (Da) analysée par MEB-EDS. (a) Image électronique (b) distribution de Na (c) distribution de Cl.



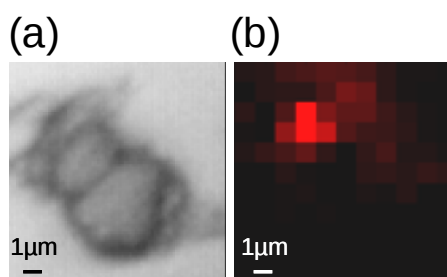
Les résultats obtenus par MRS montrent essentiellement la présence de nitrates et de sulfates seuls ou en mélange. L'utilisation des méthodes multivariées MCR, décrites dans le chapitre II, et appliquées à l'ensemble des cartographies MRS acquises sur les 50 particules et agrégats, permet de résoudre 6 spectres Raman indépendants et un spectre d'émission de luminescence. La déviation standard des résidus par rapport aux spectres expérimentaux est de l'ordre de 4 %. Les espèces identifiées sont $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypse), Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 et NH_4NO_3 (Figure 60). NaCl n'est pas détecté par MRS d'après les règles de sélection (cf. chapitre II). Le spectre de luminescence est attribué à la matière organique qui est la seule à pouvoir être excitée par la radiation Laser (632,8 nm) (Batonneau *et al.*, 2006). Quand les images Raman sont collectées dans des conditions *in situ* ($\text{RH} > 60 \%$), un nombre plus important de spectres Raman est extrait. Ces spectres correspondent à des hydrates et à des solutions concentrées en espèces mises en évidence dans des conditions d'humidité réduite. En particulier, il a été possible de distinguer aisément les spectres Raman de NaNO_3 à l'état solide et déliquescent puisqu'ils possèdent des spectres Raman différents (Koussinsa *et al.*, 1989).

Figure 60 : Spectres Raman expérimentaux (noir) et de référence (bleu) des espèces détectées dans les échantillons



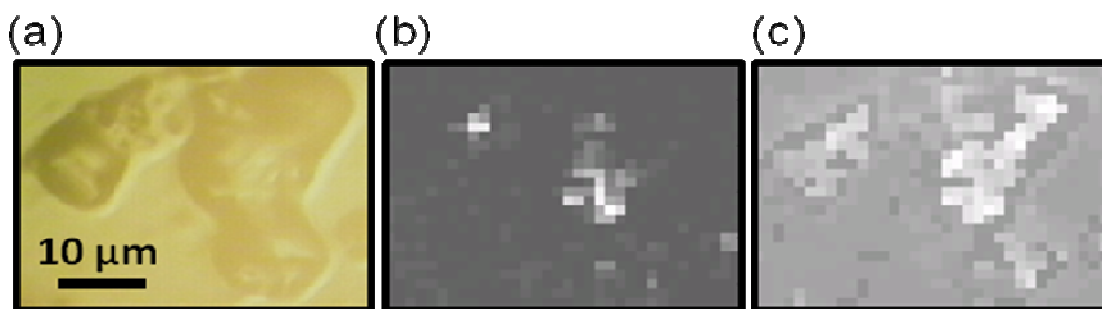
La reconstruction des images moléculaires des particules ou agrégats permet de mettre en évidence les associations entre les espèces moléculaires. Les fines particules (Da 1 – 2,5 μm) collectées au Port sont en général des particules de NaCl recouvertes d'une couche de NaNO_3 et/ou de Na_2SO_4 et sont souvent associées au gypse. Des associations entre le sulfate d'ammonium et le gypse sont également rencontrées, notamment dans l'échantillon du 11 juillet après-midi (11 – 17 h). Les particules de la fraction grossière (Da 2,5 – 10 μm) apparaissent comme des particules de diamètre géométrique de l'ordre de 2 μm de NaCl recouvertes de NaNO_3 et/ou de Na_2SO_4 agglomérées avec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou NH_4NO_3 . Un exemple typique de particule prélevée au Port est donné sur la figure 62. Il représente l'association entre un cristal de NaCl recouvert de NaNO_3 , association la plus fréquemment identifiée dans ces échantillons. Nous rappelons que NaCl ne possède pas de spectre Raman du premier ordre.

Figure 62 : Particule prélevée au Port et analysée par Microspectrométrie Raman. (a) Image optique et (b) image Raman de NaNO_3 .



La figure 63 présente le même type de particule analysée dans des conditions *in situ* soit à $\text{RH} > 60\%$.

Figure 63 : (a) Image optique (b et c) images moléculaires de particules de (b) NaNO_3 solide et (c) NaNO_3 déliquescent prélevées au Port et analysées dans des conditions *in situ* par microspectrométrie Raman.

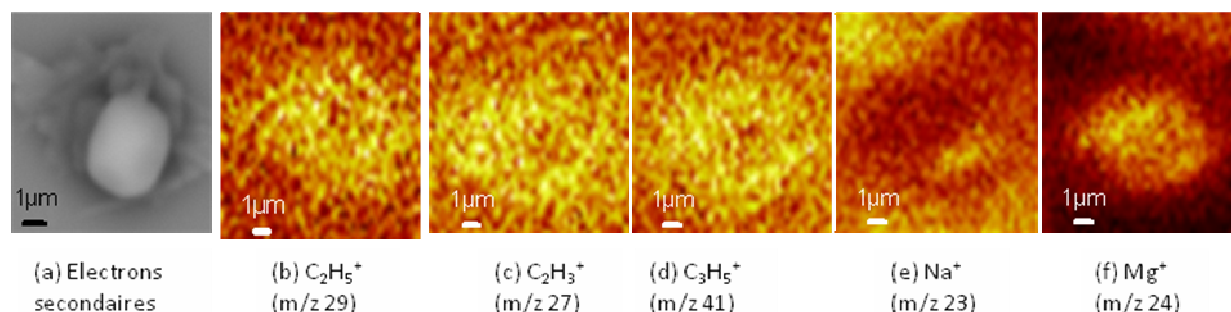


Les particules contenant simultanément de l'aluminium et du silicium sont identifiées comme des aluminosilicates mais sont relativement rares dans la fraction fine et la fraction grossière. Les éléments Al et Si sont aussi associés avec les éléments Ca, K, Mg et Ba. Ces particules sont d'origine terrigène.

Les particules collectées au Port sont majoritairement d'origine marine. Le sodium des particules provient des embruns marins qui n'apparaissent pas fraîchement émis dans l'atmosphère puisque des *coating* de NaNO_3 et de Na_2SO_4 sont mis en évidence. Les réactions atmosphériques entre NaCl et certains gaz tels que HNO_3 et H_2SO_4 sont bien connues (de Hoog *et al.*, 2005; Gaspar *et al.*, 2004; Viana *et al.*, 2005; Vignati *et al.*, 1999) et conduisent à la formation de particules de NaNO_3 et Na_2SO_4 .

Dans les spectres de masse des ions positifs des particules collectées au Port, les pics les plus intenses (m/z 3, 27, 41, 55, 69, 83) sont indicateurs de longues chaînes hydrocarbonées. Les ions Na^+ , K^+ , Ca^+ et Mg^+ sont aussi détectés. Ceci témoigne de la nature marine des particules sur lesquelles, un revêtement de composés organiques est présent. Les ions négatifs sont caractérisés par des pics typiques de C^- , CH^- , O^- , OH^- , Cl^- , NaH^- , CaOH^- (Peterson et Tyler, 2002; Van Ham *et al.*, 2006). Des images TOF-SIMS ont été réalisées sur des surfaces d'échantillons de $10 \times 10 \mu\text{m}$ ou de $20 \times 20 \mu\text{m}$ autour de 10 particules bien séparées, en utilisant une haute résolution latérale ($0,3 \mu\text{m}$). Les images TOF-SIMS montrent un recouvrement organique sur l'ensemble de la particule ou de l'agrégat. Un exemple est donné sur la figure 64 (les analyses MEB-EDS et MRS de cette même particule sont présentées en figure 59 et 63).

Figure 64 : Particule prélevée au Port dans la fraction 2.5-10 μm (Da) analysée par imagerie TOF-SIMS en mode positif. (a) Image électronique. Images des ions secondaires des pics de masse de (b) C_2H_5^+ (m/z 29) (c) C_2H_3^+ (m/z 27) (d) C_3H_5^+ (m/z 41) (e) Na^+ (m/z 23) (f) Mg^+ (m/z 24)



Un halo organique est constaté sur la plupart des particules et indique que, sous ultravide, l'eau entourant la particule d'aérosol s'est évaporée, laissant un fin dépôt de matière organique sur le support.

100 particules et agrégats collectés à GS en été 2005 ont été sélectionnés par l'imagerie MEBE-EDS et analysés par MRS. L'analyse élémentaire des PM₁₀ collectées au site urbain GS a mis en évidence des éléments supplémentaires par rapport aux PM₁₀ collectés au Port. Parmi ces éléments Fe, Zn et Pb sont également détectés par EDS à l'échelle des particules individuelles. Les images électroniques des particules correspondant à différents spots d'impaction des fractions 10 - 2,5 µm et 2,5 - 1 µm (Da) présentent des particules et des agrégats bien séparés. Les éléments Na, Mg, Ca, S et Cl sont également identifiés par EDS et sont caractéristiques des particules d'origine marine observées au Port. Un nombre important de particules contient du fer et un nombre beaucoup plus restreint comporte du plomb et du zinc, quelle que soit la fraction granulométrique. Les images MEB et les distributions élémentaires obtenues par EDS montrent plus souvent des agrégats de particules plutôt que des particules isolées. Les figures 65 et 66 présentent des exemples typiques d'agrégats riches en fer observés dans les échantillons prélevés à GS dans la fraction 2.5-10 µm. Nous remarquons la différence de morphologie des particules composées de Fe.

Figure 65 : Agrégat prélevé à GS dans la fraction 2.5-10 µm (Da). (a) image électronique. Images X de (b) Ca (c) Na (d) Cl (e) S (f) Mg (g) Fe

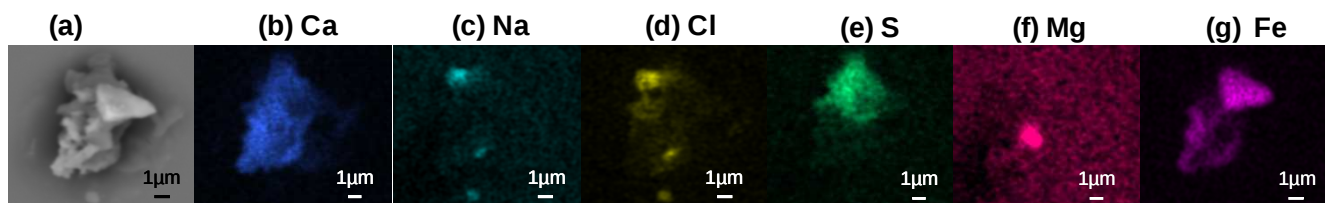
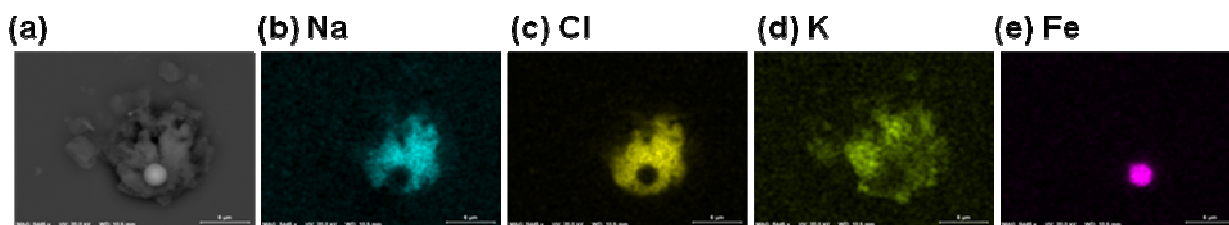
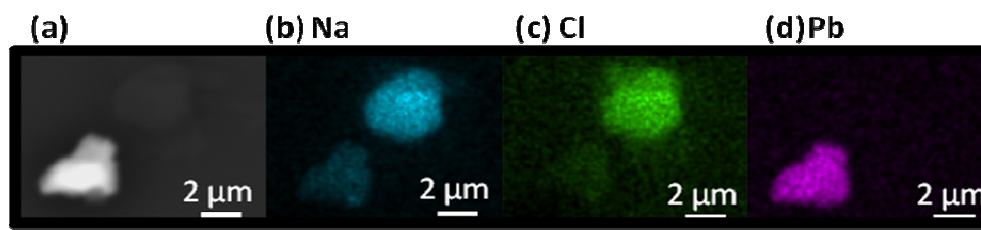


Figure 66 : Agrégat prélevé à GS dans la fraction 2.5-10 µm (Da). (a) image électronique. Images X de (b) Na (c) Cl (d) K (e) (g) Fe



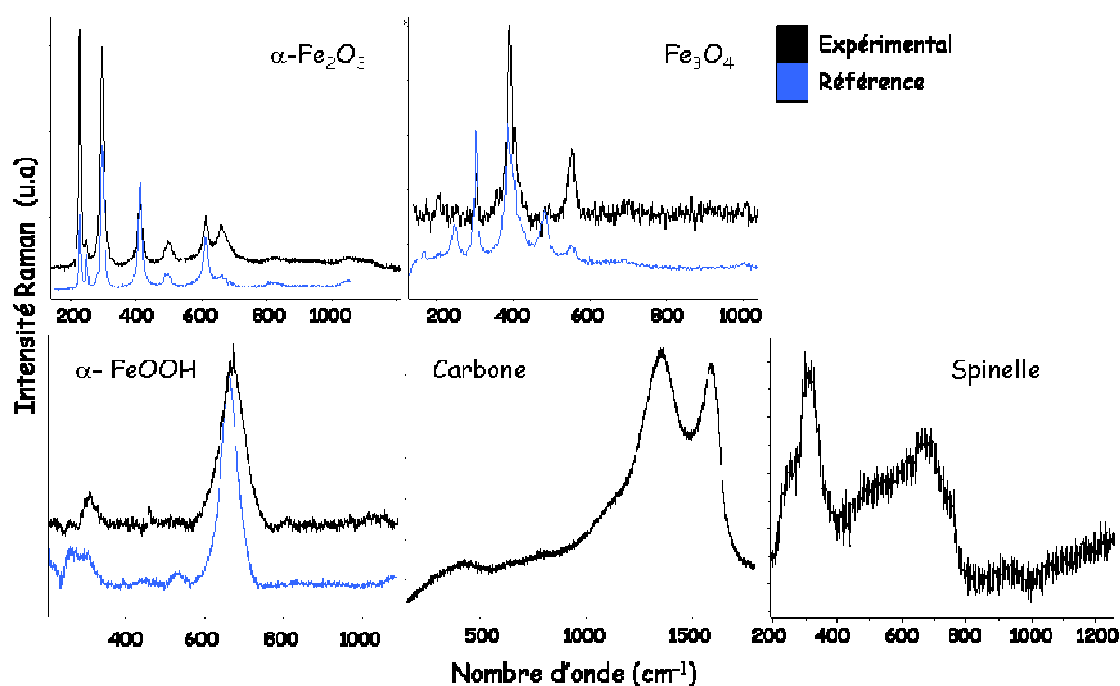
La figure 67 présente un exemple d'agrégat prélevé à GS dans la fraction 1-2.5 µm riche en Pb, Na et Cl.

Figure 67 : Agrégat prélevé à GS dans la fraction 1-2.5 μm (Da). (a) image électronique en électrons rétrodiffusés. Images X de (b) Na (c) Cl (d) Pb



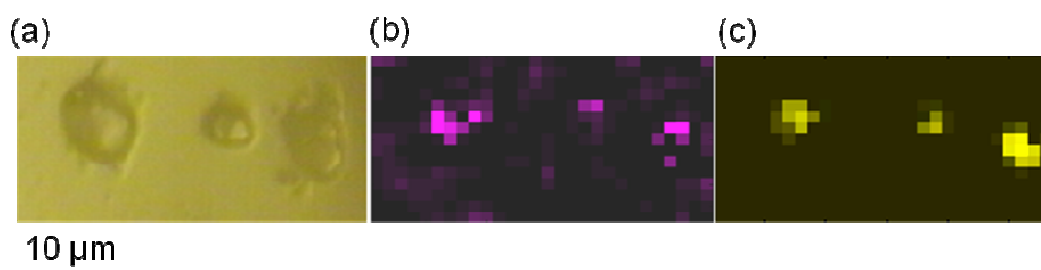
Le traitement simultané des cartographies des 100 particules ou agrégats obtenues par MRS par la méthode MCR permet de résoudre 12 spectres et un spectre de luminescence. Six spectres sont identiques à ceux obtenus dans les échantillons du Port et attribués aux mêmes espèces moléculaires (Figure 60). 7 nouveaux spectres sont mis en évidence et correspondent à du CaCO_3 (calcite), du $\alpha\text{-PbO}$, des suies de carbone et à quatre espèces de fer soient $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite), Fe_3O_4 (magnétite), $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite), spinelle de type franklinite ($\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$) représentés en figure 68. Les spectres de la goethite, de la magnétite et de l'hématite sont analogues à ceux obtenus, à faible puissance laser, dans la littérature (Bersani *et al.*, 1999; Chernyshova *et al.*, 2007; Shebanova et Pazor, 2003). L'émission de luminescence est attribuée aux composés organiques OC, tandis que les bandes larges vers 1350 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} sont caractéristiques des sources de carbone (Ivleva *et al.*, 2007).

Figure 68 : Spectres Raman expérimentaux (noir) et de référence (bleu) des espèces détectées dans les échantillons à GS, en plus de celles citées en figure 60



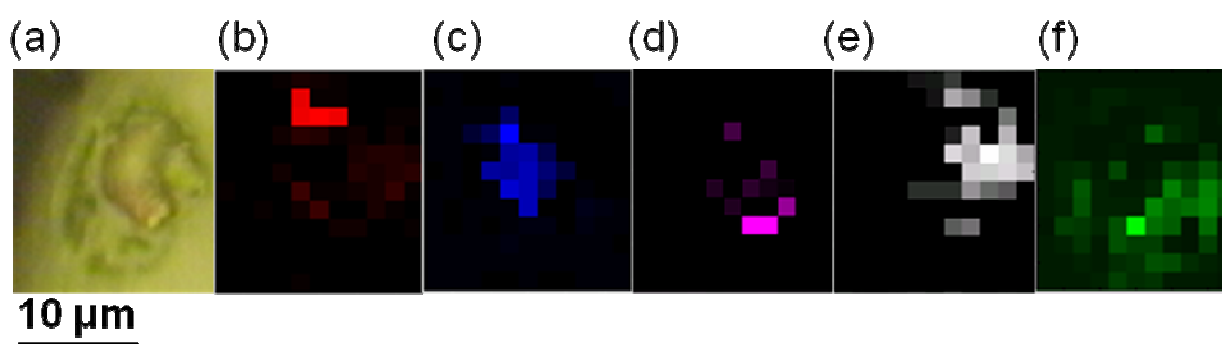
La plupart des particules collectées à GS sont analogues à celles collectées au Port dans les différents prélèvements et sont caractéristiques de masses d'air d'origine marine comme le montre l'image moléculaire de la figure 69. Les différences majeures entre les deux sites sont les teneurs en Fe, Pb, Zn, suies, ainsi qu'en autres métaux quantifiés lors de l'analyse globale de la composition des PM₁₀.

Figure 69 : Particules prélevées à GS dans la fraction 2.5-10 µm (Da). Image optique (a) et images moléculaires de (b) CaSO₄·2H₂O et (c) NaNO₃



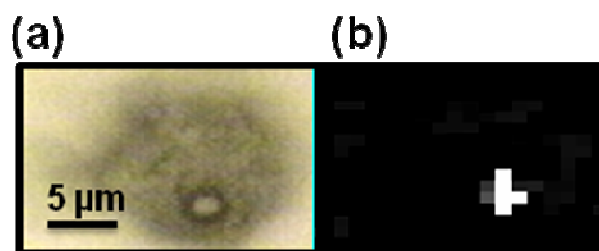
La plupart des particules contenant du Fer sont des agglomérats d'hématite (α -Fe₂O₃), de magnétite (Fe₃O₄) ou de goethite (α -FeOOH) avec du nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) ou des particules marines recouvertes de NaNO₃. La figure 70 présente un cas représentatif de ce type d'agglomérat. L'imagerie moléculaire met clairement en évidence l'association des oxydes de fer (α -Fe₂O₃ et Fe₃O₄) d'origine anthropique (Choël *et al.*, 2007) avec du gypse et de la calcite dans un agrégat d'environ 10 µm recouvert d'un film de NH₄NO₃.

Figure 70 : Particules prélevées à GS dans la fraction 2.5-10 µm (Da). Image optique (a) et images moléculaires de (b) α -Fe₂O₃ (c) Fe₃O₄ (d) CaSO₄·2H₂O (e) CaCO₃ et (f) NH₄NO₃



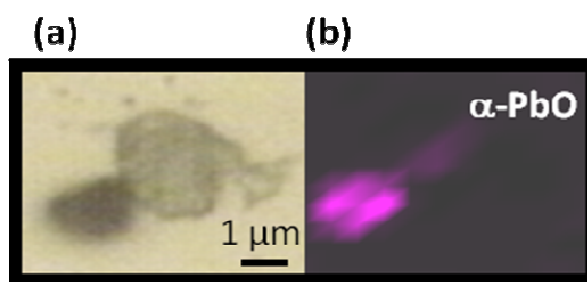
Les particules de α -Fe₂O₃ présentent souvent des formes irrégulières tandis que les particules de Fe₃O₄ sont de formes sphériques et plus fines (figure 71). Ces dernières ont été décrites comme typique de la source industrielle (Choël *et al.*, 2007).

Figure 71 : Particules prélevées à GS dans la fraction 2.5-10 μm (Da). Image optique (a) et images moléculaires de (b) Fe_3O_4



Les particules riches en Zn et Pb quant à elles, se trouvent associées au fer pour le Zn sous forme de franklinite ou bien pour le Pb sous forme de particules de PbO agrégées à des particules d'origine marine. La figure 72 montre une image représentative de l'agrégation de particules de PbO et d'un cristal de NaCl (identifié par MEB-EDS, figure 67).

Figure 72 : Agrégat prélevé à GS dans la fraction 1-2.5 μm (Da). (a) image optique. (b) image moléculaire de $\alpha\text{-PbO}$

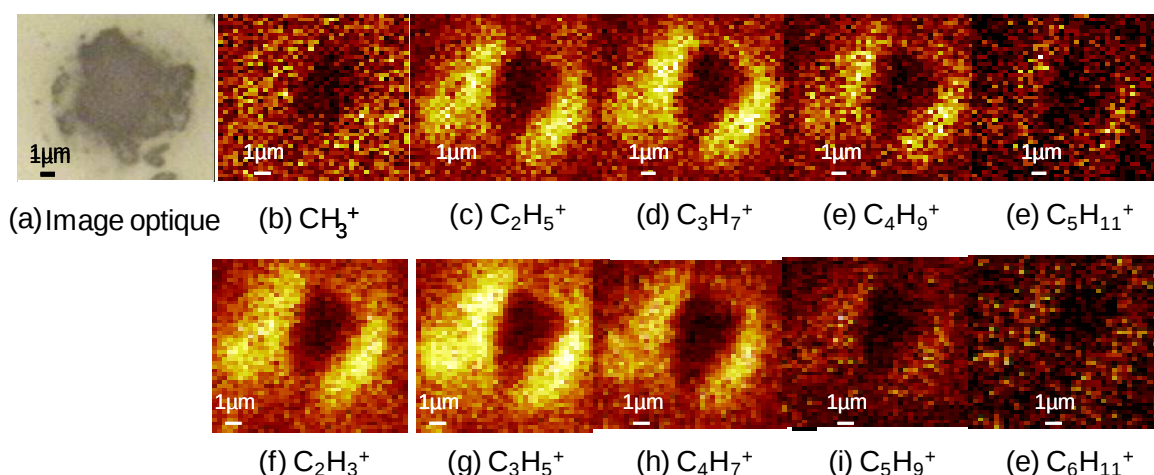


Il n'est pas rare aussi d'observer des suies (EC) souvent associées avec de la calcite (CaCO_3). Ce type s'agglomère avec des particules d'origine marines pour conduire à des particules plus grosses. Mis à part un « fond » de luminescence indiquant la présence quasi permanente de matière organique (OC) dans les particules collectées mais il n'a pas été possible de définir quelles étaient les principales espèces organiques.

Des résultats analogues en imagerie TOF-SIMS ont été obtenus avec les échantillons collectés à GS. Les pics des ions positifs et des ions négatifs sont identiques à ceux identifiés dans les échantillons collectés au Port. Nous notons une nouvelle fois la présence d'un fin dépôt de matière organique, qui dépasse les dimensions des parties inorganiques de la particule (figure 73).

Il a été démontré récemment que pour mettre en évidence la partie inorganique des particules, il est nécessaire d'effectuer un décapage des échantillons afin d'enlever les dépôts externes (Vam Ham *et al.*, 2006).

Figure 73 : Particule prélevée à GS dans la fraction 2.5-10 μm (Da) analysée par imagerie TOF-SIMS en mode positif. (a) Image optique. Images des ions secondaires des pics de masse des composés organiques (b) CH_3^+ (m/z 15) (c) C_2H_5^+ (m/z 29) (d) C_3H_7^+ (m/z 43) (e) C_4H_9^+ (m/z 57) (f) C_2H_3^+ (m/z 27) (g) C_3H_5^+ (m/z 41) (h) C_4H_7^+ (m/z 55) (i) C_5H_9^+ (m/z 69) (j) $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ (m/z 83)



CONCLUSION

La campagne d'optimisation a été menée, en 2005, dans des conditions anticycloniques (vents de NNE). Elle a mis en évidence le rôle spécifique des activités industrielles et urbaines de l'agglomération de Dunkerque, sur la qualité de l'air, et en particulier sur la composition physico-chimique des particules.

Des prélèvements simultanés des PM_{10} , en deux sites, en amont et en aval de la zone d'activité montrent un accroissement important des concentrations en certains métaux et ions, en zone urbaine. L'analyse de la composition chimique globale des PM_{10} a révélé le caractère marin dominant des aérosols en amont de la zone industrielle. Ceux-ci sont toutefois marqués par des influences anthropiques, les masses d'air ayant traversé la côte belge et les Pays-Bas. Des apports importants de Cl^- , OC, Cr, Ni et Sr mais surtout de NH_4^+ , Cd, Sb, Mn, Pb, Rb, Fe, Cs sont mis en évidence au site urbain.

La composition chimique au niveau moléculaire de la particule individuelle a également été effectuée en utilisant les techniques d'émission X et de diffusion Raman résolues spatialement. Il a été clairement observé que les zones locales d'activités émettent des particules en suspension, qui, en majorité, s'agrègent avec les particules atmosphériques d'origine marine, pendant leur parcours dans l'atmosphère. L'imagerie TOF-SIMS permet d'atteindre la composition chimique de la surface des particules impactées et montre la présence d'un fin revêtement de composés organiques sur la partie inorganique des particules.

Chapitre V :

Régime Dépressionnaire - Campagne
Hivernale 2006

L'étude des régimes de pollution sur l'ensemble de l'agglomération de Dunkerque en 2002 a montré que la zone urbaine est relativement protégée de la pollution dans des conditions dépressionnaires avec des vents dominants de Sud-Ouest (cf. chapitre III). Les prévisions météo nous ont incités à choisir la semaine du 27 février pour mener une campagne de prélèvements simultanés au Port et à GS dans des conditions de dépression.

Dans un premier paragraphe, les conditions météorologiques ainsi que les concentrations en polluants réglementés sont précisées. Dans un second paragraphe, les teneurs en éléments, en ions, en EC et en OC, mesurées dans les PM_{10} , par incréments de 12 h, sont classées en fonction de leur profil temporel au cours des cinq jours d'échantillonnage. Dans la troisième partie, les analyses des échantillons collectés par impacteur ELPI sont exploitées. Enfin, dans le dernier paragraphe, l'analyse automatisée d'un grand nombre de particules individuelles, par microscopie électronique et par microanalyse d'émission X, tente d'apporter une relation avec les études par imagerie Raman.

1. Contexte météorologique et qualité de l'air

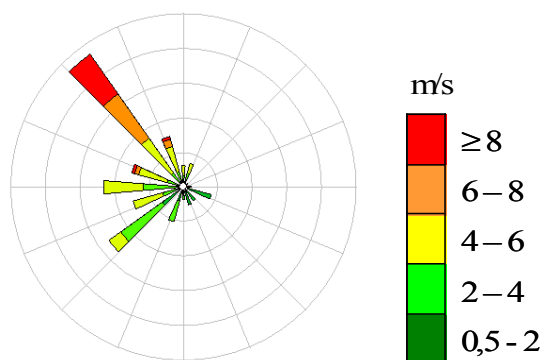
La campagne hivernale s'est déroulée du 27/02/2006 à 19 h au 03/03/2006 à 18 h. Les conditions météorologiques sont répertoriées dans le tableau 30. La rose des vents est présentée en figure 74. Le contexte météorologique est dépressionnaire (< 1015 hPa) caractérisé par des vents forts variant du Sud-Ouest au Nord-Ouest.

Tableau 30 : Conditions météorologiques observées lors des campagnes d'échantillonnage en 2006 (calculs effectués à partir des moyennes horaires).

<u>Température (°C)</u>		<u>Humidité Relative (%)</u>	
Moyenne $\pm$ écart-type	2,3 $\pm$ 1,3	Moyenne $\pm$ écart-type	70,8 $\pm$ 11,2
Minimum	-0,7	Minimum	47,8
Maximum	5,0	Maximum	91,3
Moyenne nuit ¹⁶	1,9 $\pm$ 1,3	Moyenne nuit	72,8 $\pm$ 9,9
Moyenne jour	2,8 $\pm$ 1,3	Moyenne jour	68,3 $\pm$ 12,3
Normale ^a	5,4 (février – mars)	Normale ^a	83 (février – mars)
<u>Pression (hPa)</u>		<u>Précipitations (mm)</u>	
Moyenne $\pm$ écart-type	1004,0 $\pm$ 3,9	somme	5,6
Minimum	997,4	<u>Vitesse du vent (m/s)</u>	
Maximum	1016,0	Moyenne $\pm$ écart-type	4,0 $\pm$ 2,3
Moyenne nuit	1004,7 $\pm$ 4,3	Minimum	0,3
Moyenne jour	1003,1 $\pm$ 3,2	Maximum	9,6
<u>Rayonnement (W/m²)</u>		Moyenne nuit	3,5 $\pm$ 2,3
Moyenne $\pm$ écart-type	82 $\pm$ 134	Moyenne jour	4,6 $\pm$ 2,3
Maximum	549		

^a données Météo France. N.d. non déterminé.

Figure 74 : Roses des vents de la campagne hivernale de 2006



¹⁶ Les cycles nycthéméraux (oscillation jour/nuit) sont déduits du rayonnement (en W/m²). L'été, la journée dure de [4h à 20h UTC] et la nuit de [20h à 4h UTC] et l'hiver, la journée dure de [7h à 18h UTC] et la nuit de [18h à 7h UTC].

La figure 75 présente les évolutions temporelles des paramètres météorologiques observés au cours de la campagne hivernale. Les deux premiers jours sont pluvieux et la nuit du 28 février au 1^{er} mars est caractérisée par des conditions de tempête. Un cycle jour/nuit des températures, de l'humidité relative et de la vitesse du vent, s'installe à partir du 1^{er} mars et est caractérisé par des températures nocturnes basses, et des humidités relatives et des vitesses de vents diurnes plus élevées. Les rétrotrajectoires (950 hPa, toutes les 6 heures) montrent que pendant toute la campagne, les masses d'air ont traversé le Royaume Uni du Nord au Sud avant d'arriver à Dunkerque, excepté le premier jour au cours duquel les masses d'air provenaient uniquement de la Mer du Nord (Figure 76).

Figure 75 : Evolutions temporelles des paramètres météorologiques au cours de la campagne hivernale en 2006

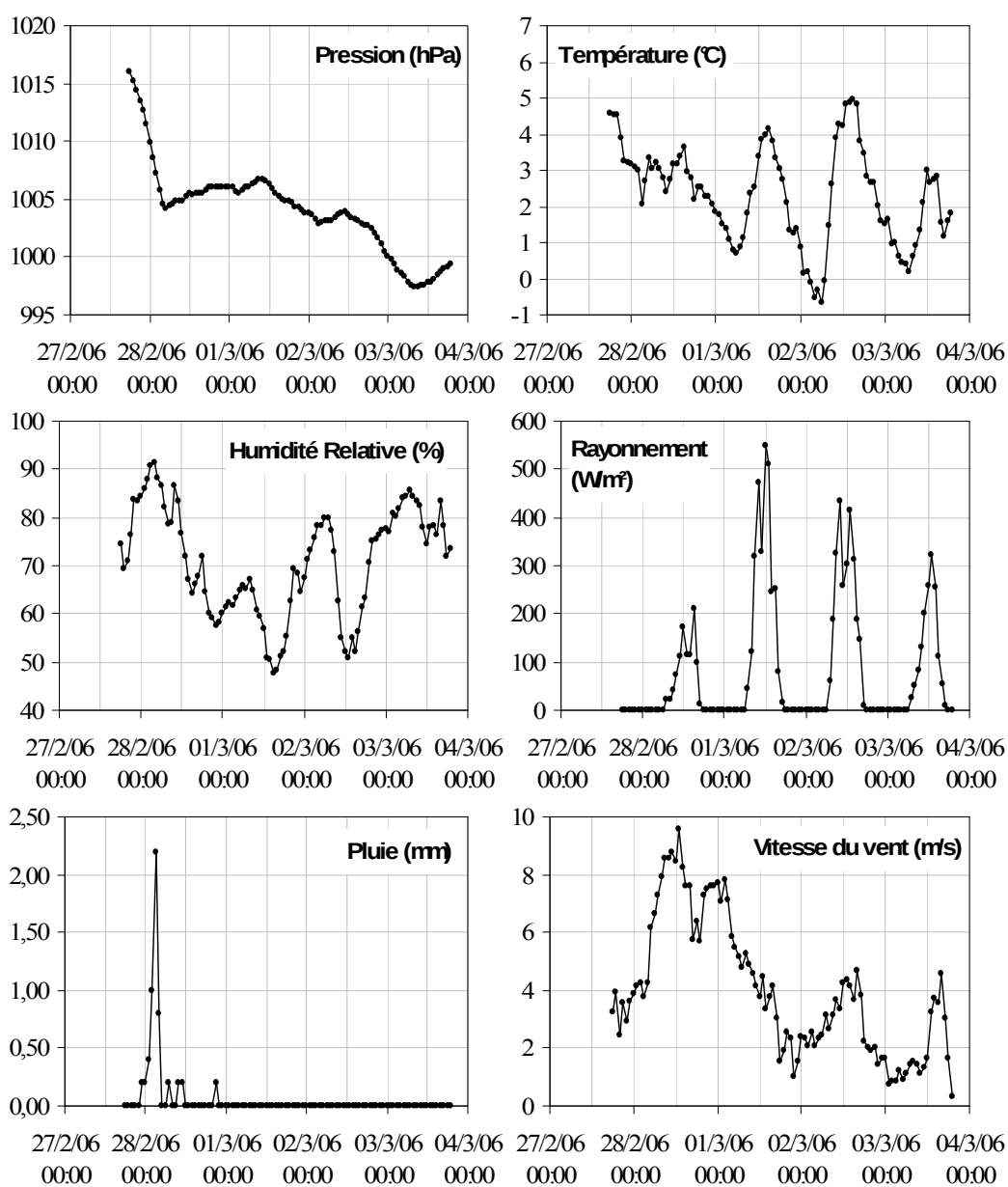
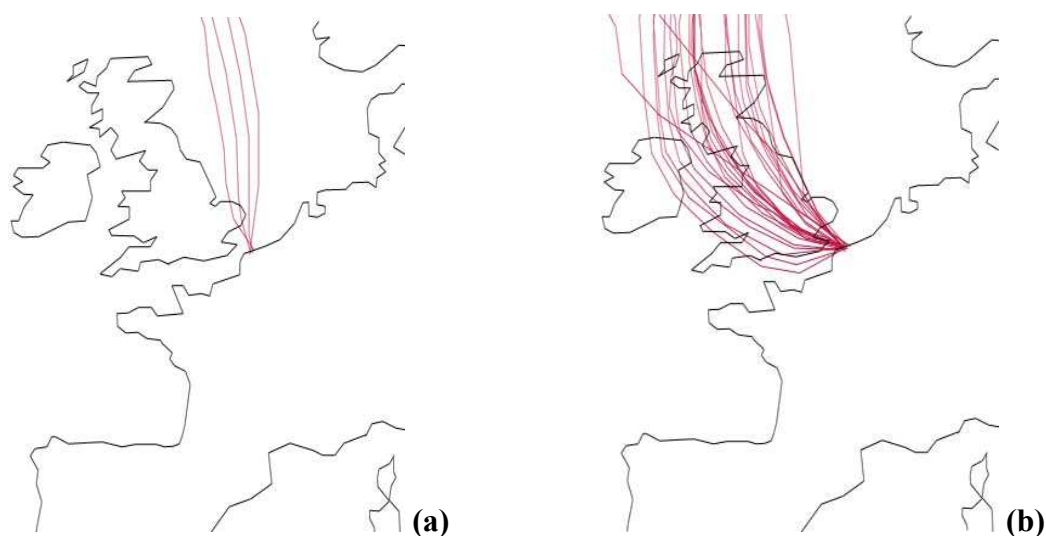


Figure 76 : Rétrotrajectoires des masses d'air à 950 hPa : (a) secteur 1 du 27/02/06 3h au 27/02/06 12h et (b) secteur 2 du 27/02/06 15h au 02/03/06 24h



Le tableau 31 présente les caractéristiques statistiques des concentrations horaires en polluants réglementés, mesurées à GS et au Port pendant la campagne hivernale de 2006. Dans ce tableau ont été ajoutées les concentrations moyennes en ozone, enregistrées par ATMO Nord Pas-de-Calais aux stations de Gravelines et de Petite Synthe, ainsi que les concentrations moyennes en polluants en 2002 (cf. Chapitre III). Les concentrations en PM_{10} et SO_2 diffèrent sensiblement entre le Port et GS : elles sont plus importantes au Port qu'à GS.

Tableau 31 : Concentrations (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en PM_{10} , SO_2 , et NOx mesurées à GS et au Port et en O_3 mesurées aux stations de Gravelines et de Petite Synthe, en hiver 2006 et en 2002. Le pourcentage de valeurs disponibles est indiqué entre parenthèses.

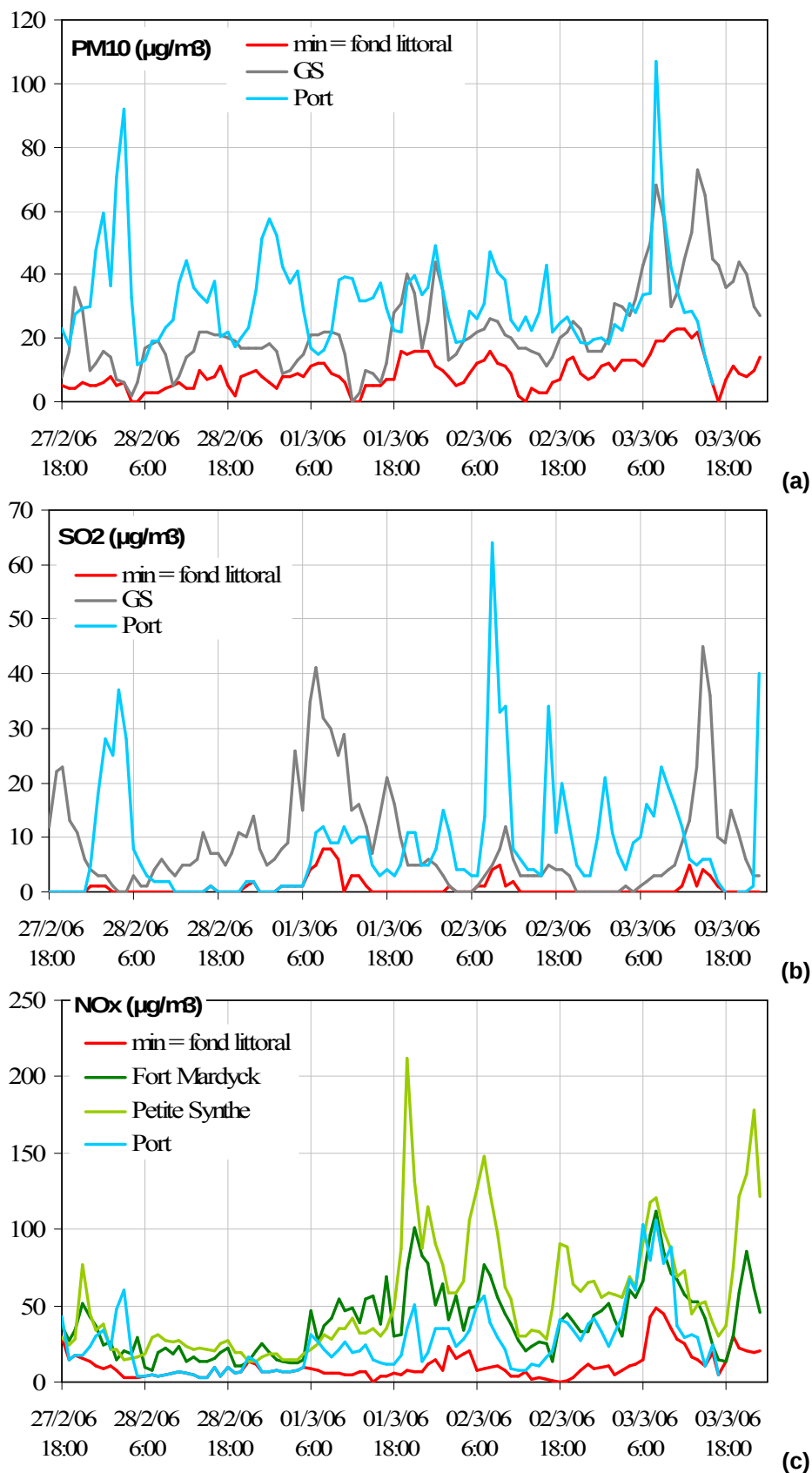
Site	GS	GS	PORT	PORT
Période	2002	Hiver 2006	2002	Hiver 2006
SO_2 moy	9 ± 14 (99%)	9 ± 10 (100%)	11 ± 25 (91%)	8 ± 10 (99%)
SO_2 min	0	0 (nuit)	0	0 (jour et nuit)
SO_2 max	213	45 (jour)	551	64 (jour)
SO_2 nuit	n.d.	4 ± 4	n.d.	8 ± 9
SO_2 jour	n.d.	11 ± 11	n.d.	9 ± 11
PM_{10} moy	24 ± 18 (99%)	23 ± 14 (100%)	n.d.	32 ± 15 (97%)
PM_{10} min	0	0 (jour)	n.d.	6 (jour)
PM_{10} max	241	73 (jour)	n.d.	107 (jour)
PM_{10} nuit	n.d.	19 ± 9	n.d.	36 ± 17
PM_{10} jour	n.d.	25 ± 16	n.d.	30 ± 14
NOx moy	n.d.	n.d.	n.d.	26 ± 22 (98%)
NOx min	n.d.	n.d.	n.d.	3 (jour)
NOx max	n.d.	n.d.	n.d.	106 (jour)
NOx nuit	n.d.	n.d.	n.d.	26 ± 14
NOx jour	n.d.	n.d.	n.d.	25 ± 25
<u>O_3 moyen</u>				
Gravelines moy	45 ± 30 (99%)	36 ± 19 (100%)		
Petite Synthe moy	37 ± 28 (99%)	19 ± 14 (100%)		

n.d. non déterminé.

Les niveaux de pollution particulaire ainsi que le contexte météorologique, observés lors des campagnes, ont été comparés aux régimes de qualité de l'air obtenus en 2002 (cf. chapitre III). Les journées de la campagne hivernale en 2006 peuvent être assimilées aux régimes associés aux clusters 3 et 4, rencontrés pendant 100 et 37 jours, respectivement, en 2002. La journée du 03 mars 2006 est plutôt caractéristique du régime associé au cluster 1 (37 jours dans l'année).

Les évolutions des concentrations en PM_{10} et SO_2 mesurées à GS et au Port et en NOx mesurés au Port, à Fort Mardyck et à Petite Synthe sont tracées en figure 77. Sur ce graphe ont été ajoutées les concentrations minimales observées à toutes les stations périurbaines situées le long du littoral et pouvant être considérées en tant que niveau régional de pollution, appelé « fond littoral ». Pour tous les polluants, les amplitudes des variations des concentrations sont fortes. Celles en PM_{10} sont plus importantes au Port qu'à GS (PM_{10} : min - max au Port = $6 - 107 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et min - max GS = $0 - 73 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et largement supérieures à celles du « fond littoral ». Nous notons que la mesure des PM_{10} par TEOM ne permet pas de tenir compte des espèces volatiles.

Figure 77 : Concentrations (moyennes horaires en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en (a) PM_{10} et (b) SO_2 mesurées à GS et au Port et (c) en NO_x mesurés au Port, à Fort Mardyk et à Petite Synthe au cours de la campagne hivernale en 2006.



Les pics de PM₁₀ semblent apparaître de façon sporadique à l'une et/ou l'autre des stations. 3 cas typiques peuvent être discernés :

- Au Port, au cours de la campagne, nous notons deux pics particulièrement intenses : le 28/02/2006 à 3h TU (86 µg/m³) et le 03/03/2006 à 8h TU (88 µg/m³). Le premier pic n'est observé ni à GS ni dans le « fond littoral », ce qui témoigne du caractère local de la source. Il est accompagné d'un pic de NO_x et de SO₂.
- Le second pic majeur de PM₁₀ au Port atteint la valeur maximale rencontrée au cours de la campagne (107 µg/m³). Il est également visible à GS, accompagné d'un pic très important de NO_x (105 µg/m³) et d'un pic moindre de SO₂ (23 µg/m³). Le « fond littoral » présente également son maximum de NO_x et de PM₁₀ à cette période. Les vents sont alors de secteur Est – Sud Est, direction rencontrée une seule fois au cours de la campagne hivernale.
- Le pic majeur de PM₁₀ à GS a lieu le 03/03/2006 à 13h TU (73 µg/m³) alors que les vents faiblissent et basculent de secteur N à E. GS devient donc la station en aval de la Z.I. Ce maximum est accompagné d'un pic de SO₂ (45 µg/m³), qui témoigne de l'influence de la Z.I. côtière sur les concentrations en PM₁₀ à GS.

Les concentrations en PM₁₀ et NO_x en fonction de la pression, de la température, de l'humidité relative et de la vitesse du vent sont présentées en Annexe. Les gammes de température, de rayonnement et de pression, rencontrées au cours de la campagne ne semblent pas influencer notablement les concentrations en PM₁₀. Les influences de l'humidité relative et de la vitesse des vents sont légèrement marquées par des concentrations plus importantes lorsque la vitesse des vents est basse et que l'humidité relative est élevée (cf. Annexe 12)

2. Evolution de la composition chimique des PM₁₀

Les concentrations en éléments (Ca, Mg, Fe, As, Bi, Cd, Cr, Co, Cs, Cu, La, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, V, Zn), en ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+), en EC et en OC dans les PM₁₀ ont été mesurées, par incrément de 12 heures, simultanément au Port et à GS. La méthodologie est détaillée dans le chapitre II. Les résultats, présentés dans le tableau 32, montrent des grandes variations d'amplitude entre les prélèvements effectués à un même site et entre les sites du Port et de GS.

Les valeurs moyennes des concentrations sont comparées avec celles relevées antérieurement dans la zone de Dunkerque (Lamaison, 2006; Ledoux, 2003) ainsi que dans d'autres situations géographiques dans le monde (Almeida *et al.*, 2005; Begum *et al.*, 2005; Ebert *et al.*, 2000; Godoy *et al.*, 2005; Hueglin *et al.*, 2005; Oravisjärvi *et al.*, 2003; See *et al.*, 2006). Les détails de cette comparaison sont indiqués en Annexe. Durant la campagne hivernale, les concentrations en Na^+ et Cl^- sont très élevées au Port ($\approx 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et se rapproche de celles mesurées à proximité de sources marines (Ebert *et al.*, 2002). Les teneurs en OC sont, quant à elles, plus importantes à GS et proches de celles enregistrées dans des zones urbaines polluées (Almeida *et al.*, 2005; See *et al.*, 2006).

L'espèce K^+ n'a pas pu être mesurée pendant la campagne hivernale. Notons également que les filtres en cellulose des montages dénuder filter pack n'ont pas été utilisés lors de la campagne d'échantillonnage hivernale. Nous considérons en effet qu'aux températures rencontrées, inférieures à 15 °C, la volatilisation des espèces est négligeable. De plus, afin de s'assurer que seules les concentrations significatives seraient prises en compte, le tableau 32 présente uniquement les éléments pour lesquels les valeurs des « blancs de terrain » n'excèdent pas 20 % des concentrations moyennes.

Tableau 32 : Concentrations moyennes en éléments, ions, EC et OC dans les PM₁₀, collectés durant la campagne hivernale en 2006, à GS (n = 8) et au Port (n = 7).

	GS						PORT						
	Moy	SD	CV%	Méd	Min	Max	Moy	SD	CV%	Méd	Min	Max	GS/PORT
Majeurs (µg.m⁻³) (>0,1 µg/m ³)													
OC	6,3	3,5	56	4,8	2,9	11,1	4,8	3,2	67	3,7	1,1	8,9	1,3
NO ₃ ⁻	3,5	3,0	86	2,8	0,9	9,9	4,1	3,9	95	2,0	0,7	11,3	0,9
SO ₄ ²⁻	2,1	0,8	38	2,0	1,1	3,7	3,0	0,8	27	3,0	2,2	4,2	0,7
NH ₄ ⁺	1,7	1,4	82	1,3	0,6	4,7	2,0	1,8	90	1,3	0,5	5,1	0,9
Cl ⁻	1,5	0,7	47	1,3	0,6	2,3	4,5	3,5	78	3,2	0,7	9,5	0,3
Na ⁺	1,1	0,4	36	1,0	0,5	1,7	2,9	2,1	72	2,2	0,5	5,8	0,4
EC	1,1	0,8	73	1,2	0,2	2,1	0,9	0,6	67	1,1	< LD	1,6	1,2
Ca	0,9	0,4	44	0,8	0,3 ¹	1,7	*	*	*	*	*	*	*
Mineurs (ng.m⁻³) (5–100 ng/m ³)													
Mn	110,8	189,3	171	44,9	13,8	573,2	47,7	40,2	84	37,9	4,7 ²	109,4	2,3
Pb	28,5	28,6	100	21,0	7,3	97,2	21,1	17,9	85	20,1	4,6	53,6	1,4
Cu	16,7	14,0	84	11,3	4,9	45,3	13,9	13,4	96	8,5	2,3	40,3	1,2
V	9,5	4,2	44	8,6	5,3	17,6	27,5	20,1	73	23,6	5,9	64,5	0,3
Ni	*	*	*	*	*	*	34,1	53,2	156	13,8	1,8 ^{1,2}	151,6	*
Cr	6,2	2,8	45	5,9	3,1 ¹	12,1	13,2	24,7	187	6,0	< LD	68,9	0,5
Traces (ng.m⁻³) (< 5 ng/m ³)													
Rb	3,2	5,8	181	0,7	0,3	17,0	0,8	0,6	75	0,6	0,2	1,9	4,0
Sb	2,1	1,8	86	1,6	0,7	6,2	2,0	1,5	75	1,4	0,4	5,0	1,1
La	2,1	3,1	148	1,0	0,5	9,5	1,8	1,4	78	1,3	0,6	3,8	1,2
As	1,6	1,2	75	1,2	0,4	3,6	1,5	1,2	80	1,2	0,3 ¹	3,8	1,1
Cd	0,6	0,7	117	0,5	0,2 ¹	2,2	*	*	*	*	*	*	*
Cs	0,4	0,9	225	0,1	0,02 ¹	2,6	0,1	0,1	100	0,03	0,02 ¹	0,3	4,0
Co	0,4	0,2	50	0,4	0,2	0,9	0,5	0,5	100	0,4	0,1	1,5	0,8
Bi	0,3	0,1	33	0,3	0,1 ¹	0,5	0,3	0,2	67	0,3	0,1 ¹	0,6	1,0

Moy : moyenne ; SD : écart-type ; CV% : Coefficient de variation (en %) ; Méd : Médiane

¹ Valeur inférieure à la limite de quantification

² Valeur inférieure à la valeur maximale du blanc terrain (BT max)

* Btmax > 20 % de la concentration moyenne.

Le bilan massique de l'aérosol est un exercice délicat à effectuer en raison des incertitudes sur les mesures des concentrations en espèces, notamment les plus volatiles (tels que OC, NO₃⁻, SO₄²⁻ et NH₄⁺), et sur la masse totale des PM₁₀ (Cachier, 1998). De plus, l'utilisation de protocoles différents rend l'intercomparaison difficile (Putaud *et al.*, 2004).

Dans le cadre de notre étude, la masse des PM₁₀ est obtenue par des analyseurs de type TEOM installés, l'un à GS, et l'autre au Port. Cette méthode entraîne en général une sous-estimation de la mesure en raison de possibles phénomènes de volatilisation ayant lieu dans la canne de prélèvement chauffée à 50 °C de l'analyseur automatique. D'après Macé *et al* (2006), l'incertitude relative élargie associée à la mesure par TEOM est d'environ 30 % (soient entre 4 et 7 µg/m³).

Afin de prendre en compte la masse des atomes autres que le carbone présent dans la matière organique (MO), la masse de OC est multipliée par 1,4 (Putaud *et al.*, 2004).

Le sulfate non marin (non sea salt - sulfate nss-SO₄²⁻) est calculé à partir du sodium, en émettant l'hypothèse que le Na est uniquement marin (Seinfeld et Pandis, 1998). Le calcul est le suivant :

$$\text{nss-SO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-}\text{total} - \left(\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{marin}} \times \text{Na}^+\text{total}, \text{ avec } \left(\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{marin}} = 0,25$$

La somme des espèces considérées représente entre 65 et 116 % de la masse des PM₁₀ au Port et entre 83 et 110 % à GS (Tableau 33). Les espèces inorganiques hydrosolubles participent le plus à la composition globale des PM₁₀ (Tableau 33), avec un pourcentage variant de 41 à 76 %. La fraction organique et plus particulièrement MO représente entre 5 et 55 % de la masse des PM₁₀. Cela confirme donc le caractère inorganique marqué des aérosols collectés dans l'agglomération dunkerquoise.

Tableau 33 : Bilan massique (en %) des PM₁₀ représentés par les espèces participant le plus à la composition globale des PM₁₀.

Site	NO ₃ ⁻	Nss-SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	MO = 1,4 x OC	Cl ⁻	Na ⁺	EC	Total
Port	3 – 30	2 – 14	2 – 15	5 – 46	2 – 27	1,4 – 17	<LD – 5	65 – 116
GS	5 – 22	4 – 16	3 – 12	24 – 55	2 – 14	1,5 – 10	1,2 – 9	83 – 110

L'espèce inorganique majeure est NO_3^- (entre 3 et 30 % de masse des PM_{10}). Les pourcentages les plus bas sont en accord avec ceux rencontrés dans des sites naturels (≈ 7 %) et les valeurs maximales observées sont bien plus élevées que celles observées dans des sites urbains en Europe (≈ 10 %) (Putaud *et al.*, 2004). Les gammes de valeurs de nss-SO_4^{2-} et NH_4^+ sont similaires en hiver quel que soit le site d'échantillonnage. Ils sont comparables à ceux observés pour d'autres sites européens de typologie variées (Putaud *et al.*, 2004; Warneck, 1988). Les ions Cl^- et Na^+ participent de 1 à 27 % à la masse des PM_{10} . La fraction la plus importante est mesurée au Port, ce qui confirme l'influence de la source locale marine sur la composition des PM_{10} . La matière organique MO ($= 1,4 \times \text{OC}$) varie entre 5 et 55 % de la masse des PM_{10} en accord avec les pourcentages mesurés dans des aérosols urbains (Raes *et al.*, 2000). EC participe à moins de 10 % de la masse des PM_{10} en accord avec la littérature (Putaud *et al.*, 2004).

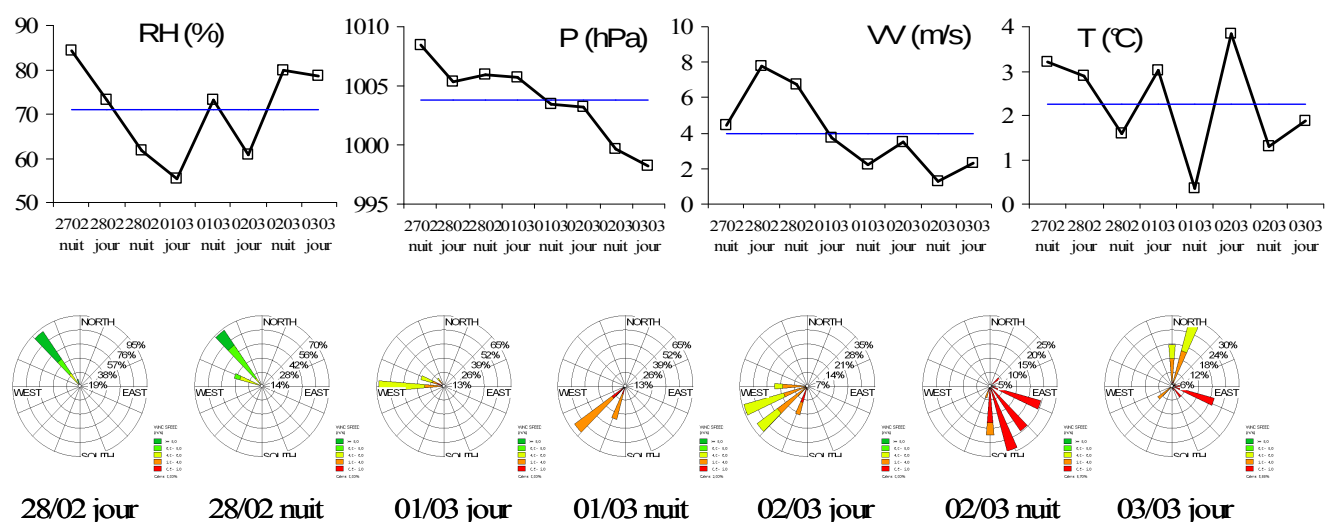
Fe, Ca et Mg participent, en fonction du prélèvement, d'une manière plus ou moins importante à la masse des PM_{10} . Ainsi, le fer peut être non détectable ou peut participer à 17 % des PM_{10} (03/03/2006 jour au Port). Il en est de même pour le magnésium, qui participe à 3 % de la masse des PM_{10} le 28/02/2006 jour au Port (embruns marins). Les autres espèces composent moins de 1 % de la masse des PM_{10} . Notons, finalement, que le silicium n'est pas quantifié dans notre étude mais qu'il est en général considéré comme un élément majeur dans l'aérosol solide.

Afin de replacer les échantillons dans leur contexte météorologique et de qualité de l'air, la figure 78 présente les moyennes de chacun des paramètres météorologiques et la figure 79, les concentrations en PM_{10} , SO_2 et O_3 pour chacun des prélèvements de 12 heures. L'apport local des PM_{10} à GS varie de 42 à 70 % de la masse des PM_{10} et au Port de 52 à 78 %. Cet apport est calculé à partir des concentrations du « fond littoral » tel que :

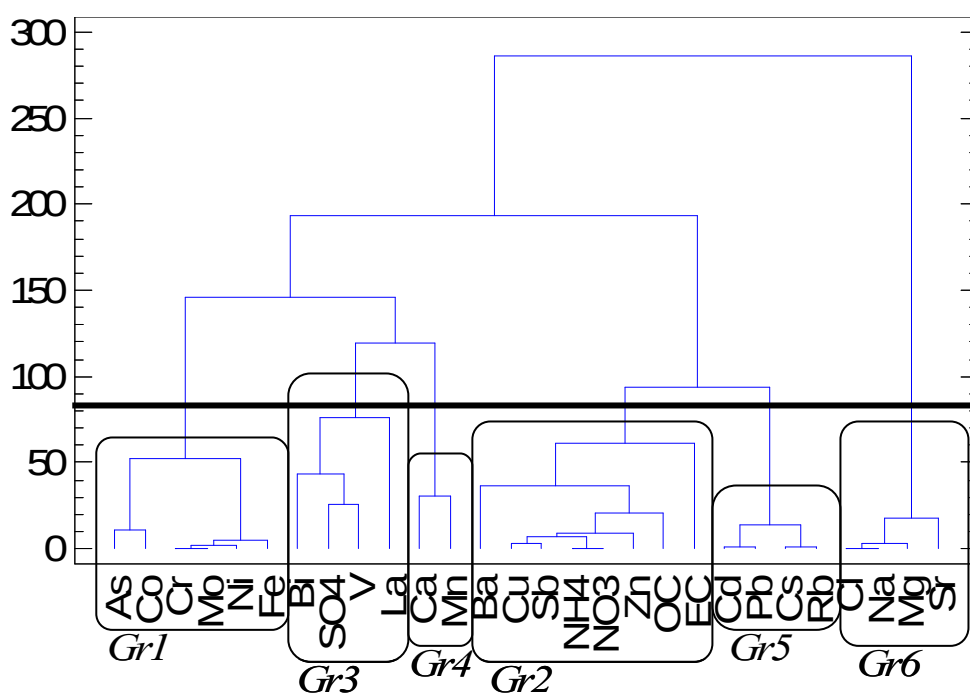
$$\text{apport } (\%) = \frac{\text{GS} - \text{fond}}{\text{GS}} \times 100$$

Celui du SO_2 varie entre 77 et 100 % à GS et de 91 à 100 % au Port. Celui des NO_x au Port (pas de mesure à GS) varie entre 53 et 92 %.

Figure 78 : Paramètres météorologiques moyens (12 h) de la campagne hiver 2006.



A partir de toutes les analyses chimiques des échantillons de PM_{10} collectés au Port et à GS, une classification hiérarchique selon la méthode de Ward a été tentée (Richter *et al.*, 2007). La méthode (chapitre II) a été appliquée à une base de données composée de 28 variables et de 420 observations. La classification hiérarchique porte sur 6 groupes présentés en figure 80.



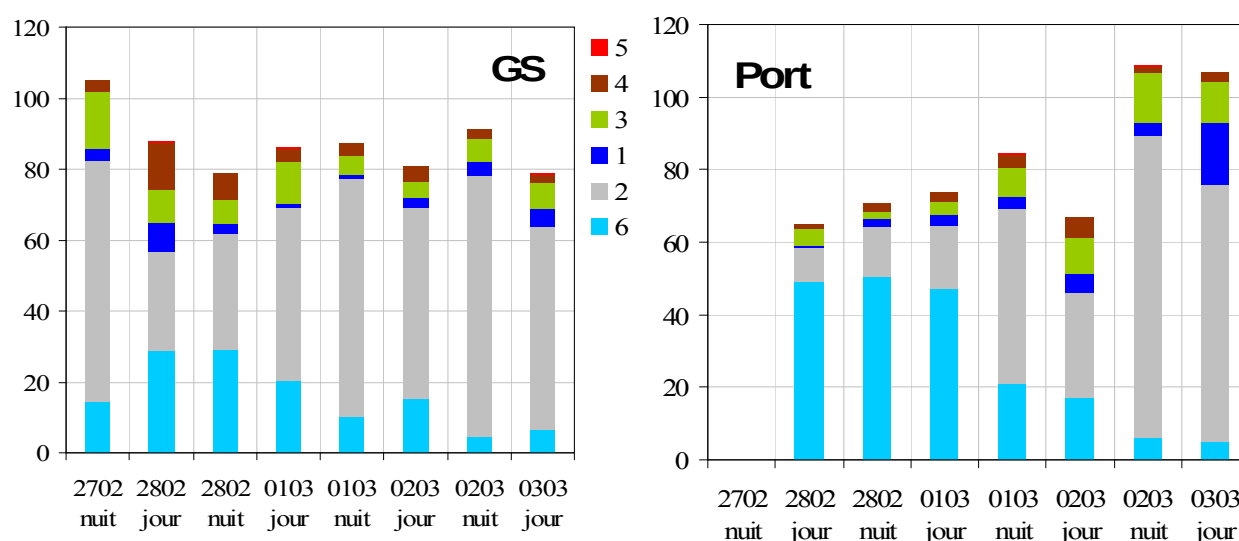
- *groupe 1* : sidérurgie/industrie des métaux/remise en suspension de particules de sol ;
- *groupe 2* : urbain/trafic, Pollution à grande échelle ;
- *groupe 3* : pétrochimie ;
- *groupe 4* : Ferromanganèse/cimenterie/sidérurgie ;
- *groupe 5* : atelier d'agglomération de l'usine sidérurgique ;
- *groupe 6* : marin.

La figure 81 présente la proportion massique de chaque groupe dans les PM₁₀ pour chacun des prélèvements selon le calcul suivant :

$$M_{Gi} = \sum_j M_{X_{ji}} \quad \text{et} \quad \%Gi = \frac{M_{Gi}}{PM_{10}}$$

avec, M_{Gi}, la masse du groupe i, et X_{ij}, la masse d'une espèce du groupe i.

Figure 81 : % massique de chacun des clusters 1 à 6 identifiés à GS et au Port durant la campagne hivernale en 2006.

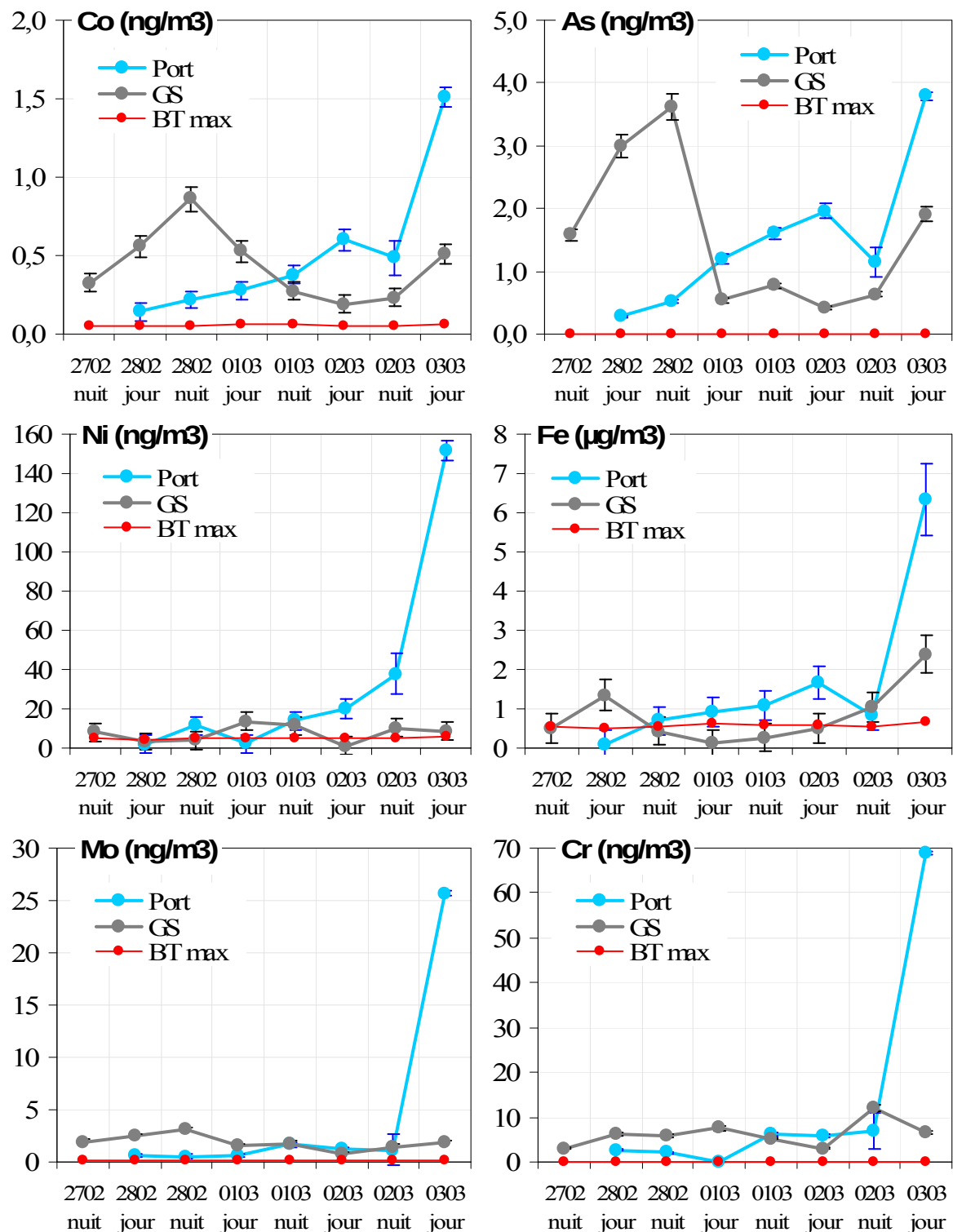


Les espèces issues des sources trafic/urbaines (cluster 2) sont majoritaires dans les PM₁₀ (9 à 83 %) et surtout à GS. Jusqu'au 1^{er} mars 2006, l'influence marine (cluster 6) est importante en particulier au Port. La participation des sources industrielles (cluster 1, 3, 4 et 5) à la masse des PM₁₀ est très variable (6 à 31 %). Le cluster 3 (pétrochimie) est le plus présent (entre 2 et 14 % au Port et entre 4 et 16 % à GS). Le cluster 1 participe jusqu'à 17 % le 03/03/2006 au Port de la masse des PM₁₀. Le cluster 4 (ferromanganèse et sidérurgie) est essentiellement présent à GS la journée du 28/02/2006 (13%). Enfin, le cluster 5 (métaux issus d'agglomération sidérurgique) ne représente qu'un pourcentage négligeable (< 1%) de la masse des PM₁₀. Notons, cependant, que les espèces contenues dans chaque groupe ne sont pas exhaustives, puisque la plupart des prélèvements montrent une somme totale des groupes inférieure à 100 %.

- **Groupe 1 (As, Co, Cr, Mo, Ni, Fe)**

La figure 82 présente les évolutions des concentrations en As et Fe à GS et au Port au cours de la campagne hivernale de 2006. Les profils des espèces du groupe 1 se caractérisent avant tout par des concentrations très élevées au Port lors du dernier prélèvement (vents faibles de Nord, Nord-Nord-Est et Est-Sud-Est). Les concentrations aux deux sites n'évoluent pas de la même manière, ce qui est significatif de l'influence de sources locales. Le nickel est principalement émis par la raffinerie de lubrifiants de Dunkerque située à proximité du site du Port (Lamaison, 2006). Les conditions de vent faible lors du dernier prélèvement semblent favoriser l'accumulation des polluants émis par cette source.

Figure 82 : Concentrations en As, Co, Cr, Mo, Ni et Fe au cours de la campagne hivernale 2006 à GS (gris) et au Port (bleu). La valeur maximale du blanc terrain (BT max) est indiquée sur chaque graphe.

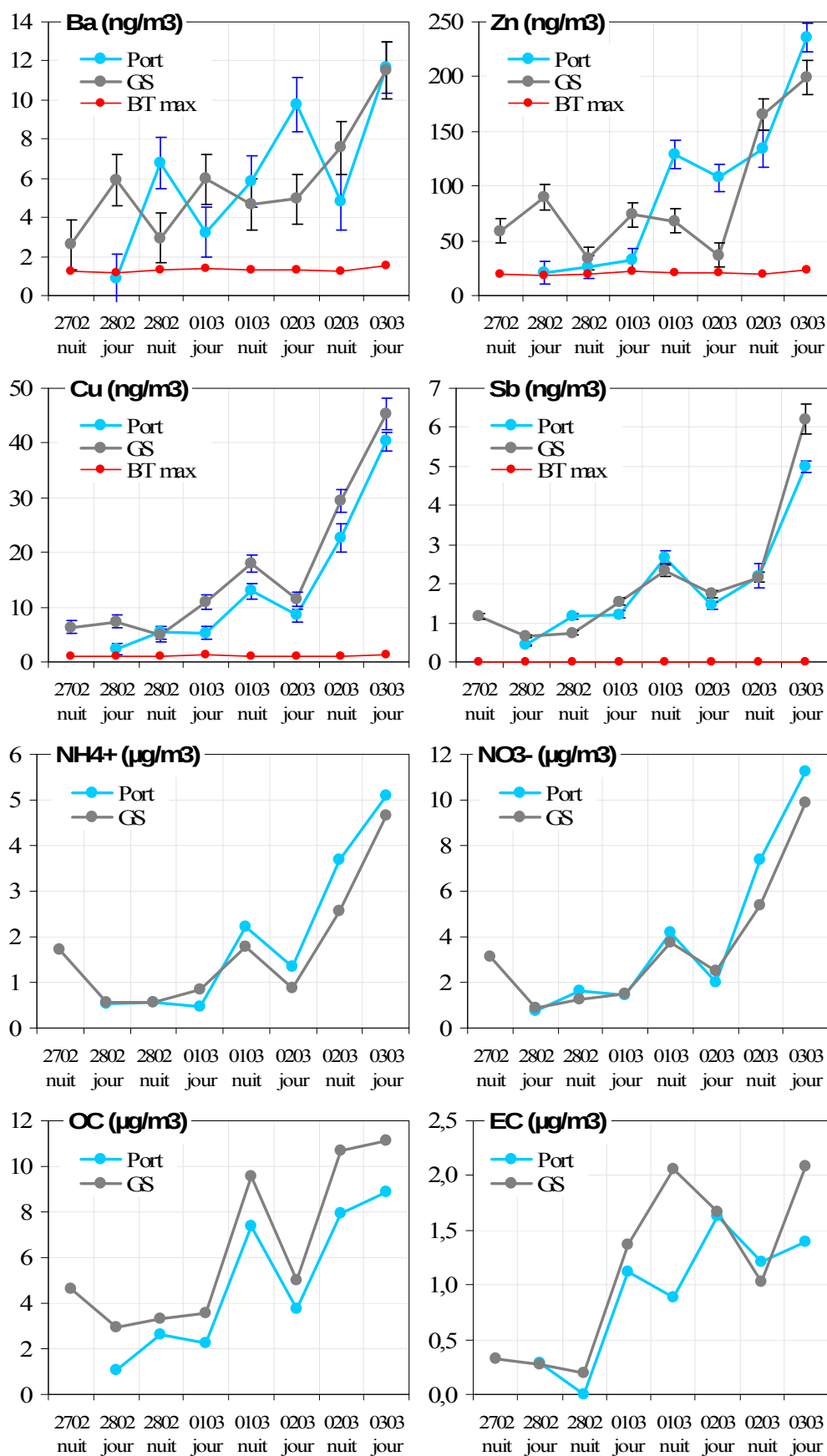


- **Groupe 2 (Ba, Zn, Cu, NH_4^+ , NO_3^- , Sb, OC et EC)**

Tous les profils sont caractérisés par une augmentation importante des concentrations à la fin de la campagne (02/03 nuit et 03/03 jour : vents de Nord, Nord-Nord-Est et Est-Sud-Est) et par un pic la nuit du 01/03 (vents de Sud-Ouest), excepté pour EC et Zn à GS et pour Ba aux deux sites (Figure 83). Les profils temporels de NO_3^- , NH_4^+ , OC, Cu et Sb sont quasiment identiques entre les deux sites. Ces ions et éléments sont certainement issues de sources urbaines/trafic en raison de la corrélation avec les concentrations en NO_x (entre $r^2 = 0,62$ et $0,95$) (Almeida *et al.*, 2005) et les études publiées. Ba et Zn peuvent être émis lors de l'abrasion des pneus, et Cu et Sb, lors de l'usure des freins (Querol *et al.*). En considérant que les rapports Cu/Sb, Zn/Sb et Ba/Sb (en masse) typiques du trafic sont respectivement égaux à 5,9 ; 9,9 et 5,0 (Querol *et al.*, 2004; Querol *et al.*, 2004; Querol *et al.*, in press; Sternbeck *et al.*, 2002), alors les facteurs d'enrichissement¹⁷ moyens dans les échantillons sont respectivement de $1,4 \pm 0,5$; $5,5 \pm 3,7$ et $0,7 \pm 0,5$. Il est en général considéré qu'un enrichissement est significatif par rapport à une source (ici, la source trafic) lorsqu'il est supérieur à 10. Aucun enrichissement majeur par rapport à la source trafic n'est constaté.

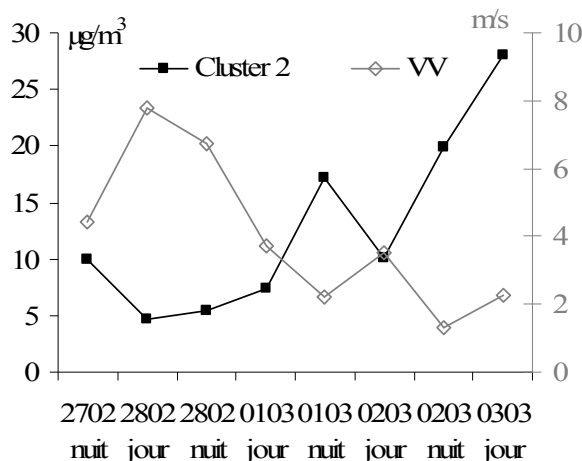
¹⁷ Facteur d'enrichissement de X par rapport à la source trafic $EF = (X/Ref)_{ech}/(X/Ref)_{trafic}$. Ref = élément de référence (ici, Sb).

Figure 83 : Concentrations en Ba, Zn, Cu, Sb, NH_4^+ , NO_3^- , OC et EC au cours de la campagne hivernale 2006 à GS (gris) et au Port (bleu)



La figure 84 montre les évolutions temporelles de la somme des concentrations en éléments et ions présents dans le groupe 2, et de la vitesse des vents. L'anti-corrélation observée suggère une accumulation progressive de la pollution urbaine/trafic dans la zone d'étude pour des conditions de vent faible.

Figure 84 : Vitesse des vents et concentration du cluster 2 (i.e. Ba, Zn, Cu, NH_4^+ , NO_3^- , Sb, OC et EC) dans les PM10 collectés à GS en hiver 2006.



De plus, des températures basses et une humidité relative élevée, rencontrées la nuit du 01/03/2006, sont propices à la condensation des espèces semi-volatiles vers la phase particulaire. La présence de nitrate sous forme de nitrate d'ammonium peut être mise en évidence par la corrélation¹⁸ entre NO_3^- et NH_4^+ quel que soit le site d'échantillonnage :

$$[\text{NH}_4^+] = 1,87 \times [\text{NO}_3^-] - 16,50 \quad \text{avec } r^2 = 0,95.$$

- **Groupe 3 : Bi, SO_4^{2-} , V, La**

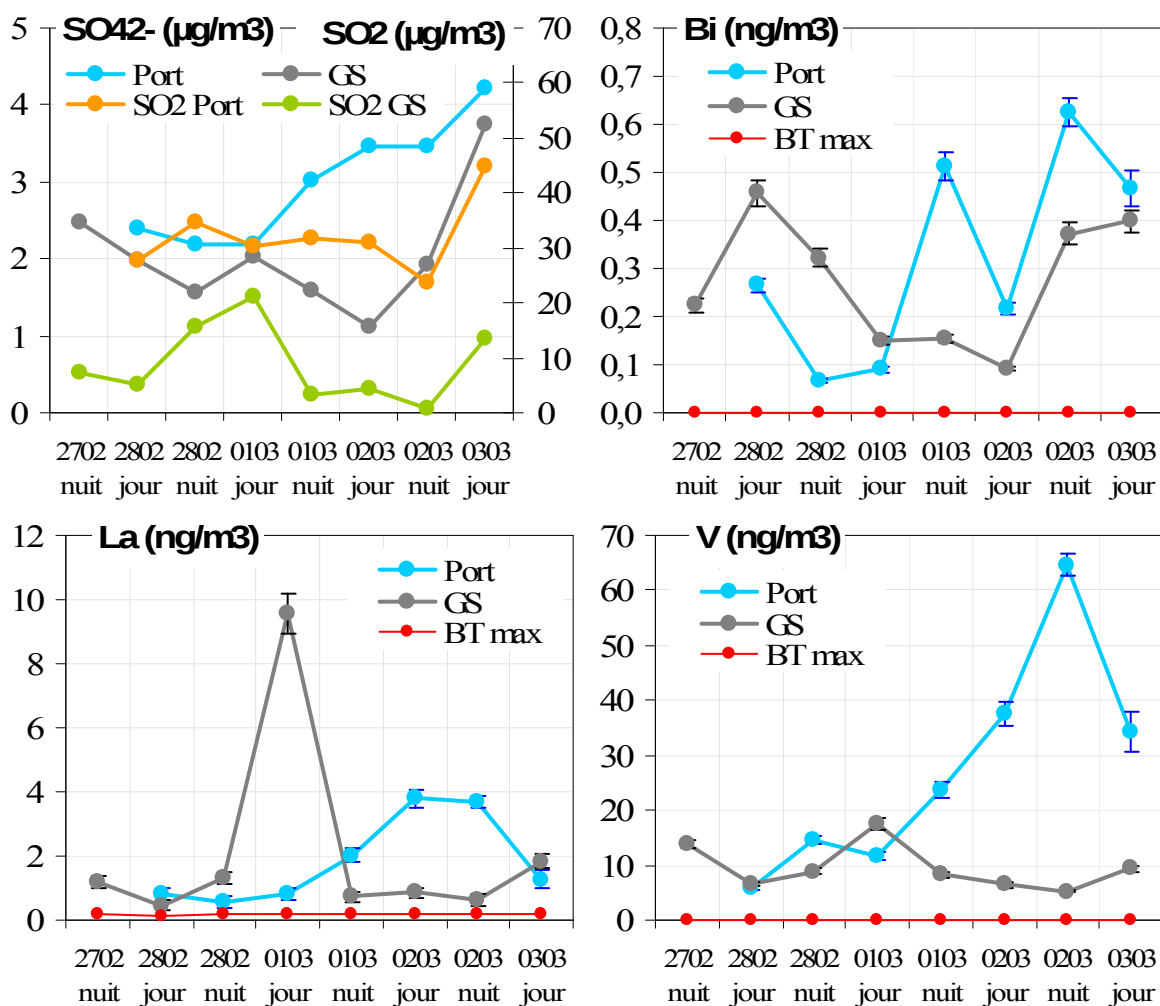
Les évolutions temporelles à GS et au Port des concentrations en espèces de ce groupe sont présentées en figure 85. V et La ont des profils similaires caractérisés par un maximum à GS la journée du 01/03/2006, et un autre au Port la nuit du 02/03/2006. Lamaison (2006) montre que ces deux éléments sont probablement émis par la raffinerie de carburants située à l'Ouest de l'agglomération à Mardyck et que le vanadium peut aussi provenir de la raffinerie de Dunkerque (BP-MOBIL-ELF), située à proximité du site du Port. V et La sont connus, dans la littérature, en tant que traceurs de l'industrie pétrolière (Divita *et al.*, 1996; Kulkarni *et al.*, 2006; Lamaison, 2006; Querol *et al.*, in press; Ravichandran, 1996; Tolocka *et al.*, 2004).

¹⁸ Corrélation effectuée sur toutes les données de toutes les campagnes à GS et au Port. Les concentrations sont exprimées en neq/m³

Le profil de Bi présente deux maxima au Port : la nuit du 01/03/2006 et celle du 02/03/2006 (vents les plus faibles), en accord avec les NOx et en anti-corrélation avec la vitesse des vents. A GS, le profil est caractérisé par un maximum la journée du 28/02/2006 (vents de Nord-Ouest). Les concentrations sont également plus élevées lors du dernier prélèvement. Bi est en général attribué à la cokerie (Lamaison, 2006).

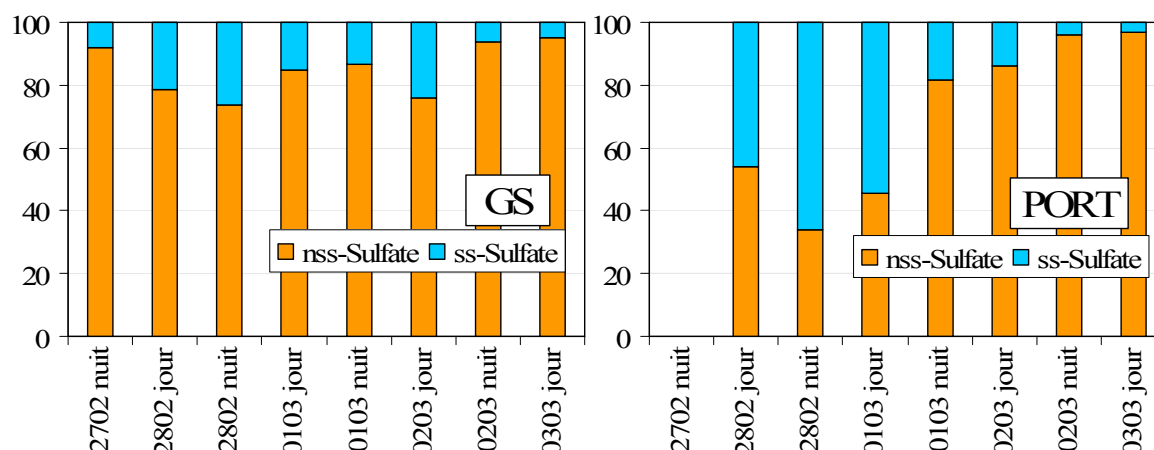
Enfin, les profils du sulfate ne sont pas en accord avec les autres profils de ce cluster. Si le nitrate et l'ammonium ne sont pas significativement différents entre les deux sites, ce n'est pas le cas du sulfate. Afin de tenter de relier le sulfate particulaire au SO₂, nous avons ajouté les concentrations en dioxyde de soufre dans la classification hiérarchique. Le dioxyde de soufre est alors associé au cluster 3, ou cluster dit pétrochimique (comme le sulfate). La classification du dioxyde de soufre s'explique par des directions des vents et la localisation des sources industrielles de SO₂. Durant la campagne, les vents proviennent majoritairement du secteur Sud - Ouest à Nord - Ouest. Le site de GS est alors sous le panache de la raffinerie des Flandres, 1^{er} émetteur de SO₂ de l'agglomération (6678 t émis en 2002) alors que le site du Port est influencé par les industries des métaux, par la raffinerie de Dunkerque et par celle des Flandres.

Figure 85 : Concentrations en Bi, SO_4^{2-} , V et La au cours de la campagne hivernale 2006 à GS (gris) et au Port (bleu).



Le sulfate peut être marin ou anthropique. D'après la figure 86, la part de sulfate marin (ss-sulfate) à GS varie entre 5 et 26 % de la concentration totale en sulfate. La concentration la plus élevée en ss-sulfate est observée le 28/02/2006 (jour et nuit) durant la tempête tandis que la part la plus importante de nss-sulfate (95,2 % du sulfate total) est mesurée lors du dernier prélèvement (03/03/2006 jour). En raison de la plus grande proximité de la source marine, la part du sulfate marin est bien plus importante au Port (figure 86).

Figure 86 : Parts (en %) du nss-sulfate et du ss-sulfate dans les PM10 à GS et au Port durant la campagne hivernale en 2006



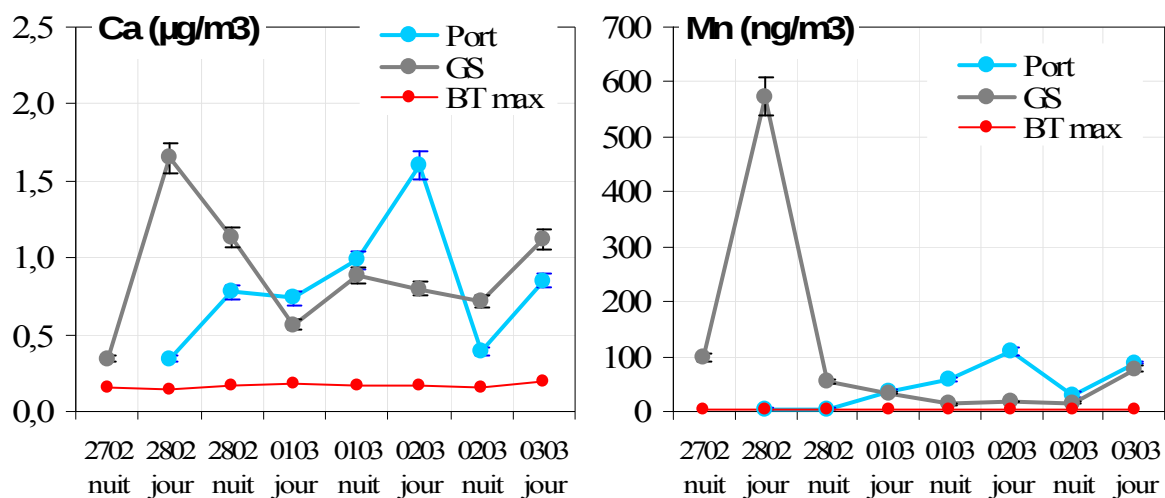
Il est donc assez difficile de trancher définitivement sur la nature du sulfate particulière anthropique, certainement en raison de la présence de sources mixtes. Son association au cluster 3 montre qu'une part est émise par l'industrie pétrochimique, ce qui suggère la formation locale de sulfate particulière. Cependant, il a été également montré qu'il existait une source sidérurgique primaire de sulfate d'ammonium (A. Pons, communication personnelle). Ces pollutions locales s'ajoutent à la pollution à grande échelle.

• **Groupe 4 (Ca et Mn)**

La figure 87 présente les évolutions des concentrations en Ca et en Mn au cours de la campagne. A GS, les profils sont caractérisés par un maximum la journée du 28/02/2006 (vents de Nord-Ouest). Les concentrations sont également plus élevées lors du dernier prélèvement. Au Port, les concentrations maximales en Ca et Mn sont rencontrées au cours de la journée du 02/03/2006 (vents de Sud-Ouest). La différence observée entre les deux sites témoigne de la présence d'une ou plusieurs sources locales (cimenterie, usine de ferromanganèse ou sidérurgie (Machemer, 2004)) situées au Nord-Ouest du site de GS. Le facteur d'enrichissement de Ca vis-à-vis de l'eau de mer ($EF = 24,2 \pm 11,2^{19}$) montre que cette espèce n'est pas principalement marine dans le cadre de notre étude.

¹⁹ Facteur d'enrichissement basé sur le ratio massique Na/Ca de l'eau de mer de 26,2.

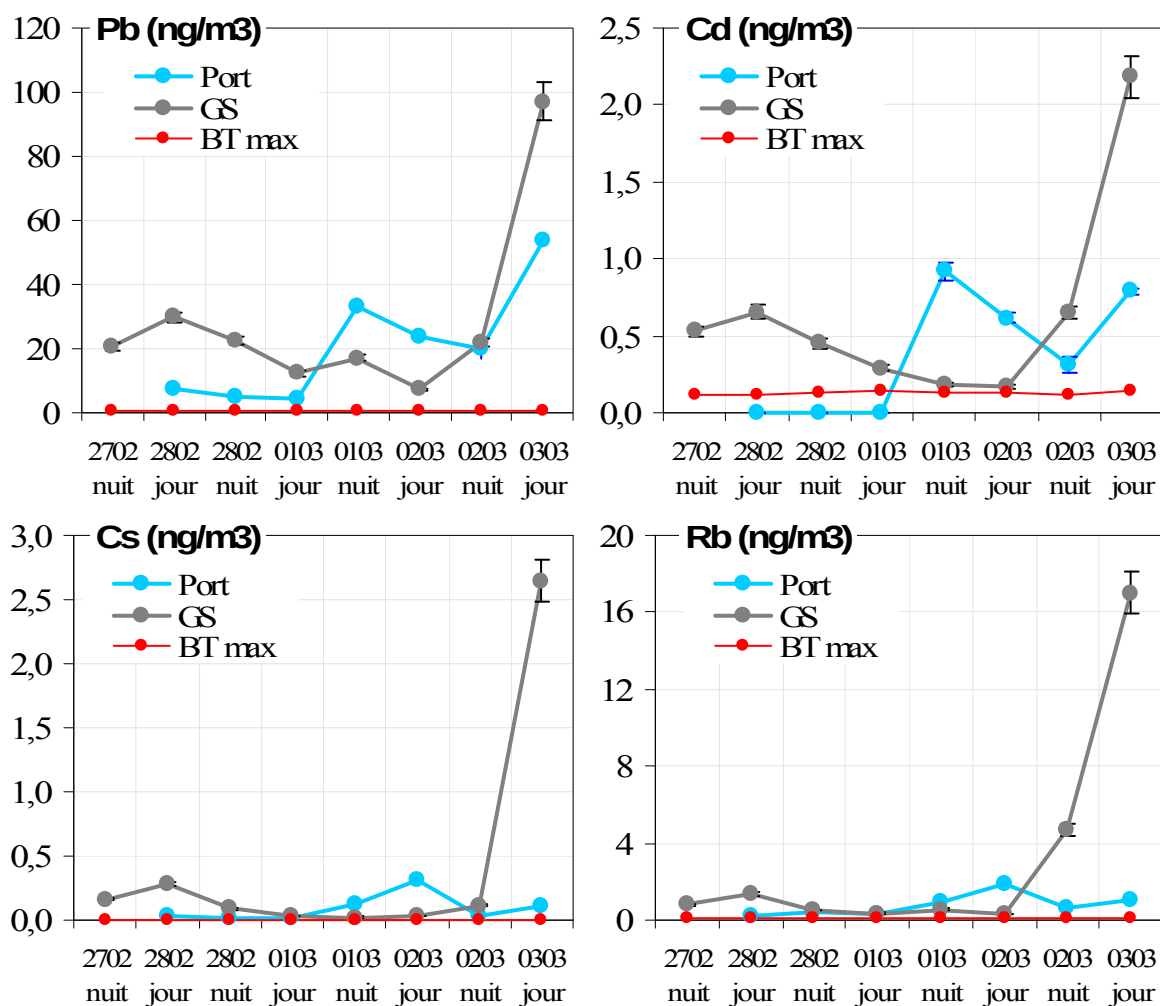
Figure 87 : Concentrations en Ca et Mn au cours de la campagne hivernale 2006 à GS (gris) et au Port (bleu).



- **Groupe 5 (Cd, Pb, Cs, Rb)**

Cd, Pb, Cs et Rb ont des profils temporels ressemblant à ceux des composés du groupe 3 (Figure 88). A GS, les concentrations augmentent fortement en fin de campagne (journée du 03/03). Un petit pic est également observé la journée du 28/02. Les sources de ces espèces sont locales et peuvent être attribuées à la sidérurgie (Allen *et al.*, 2001; Lamaison, 2006).

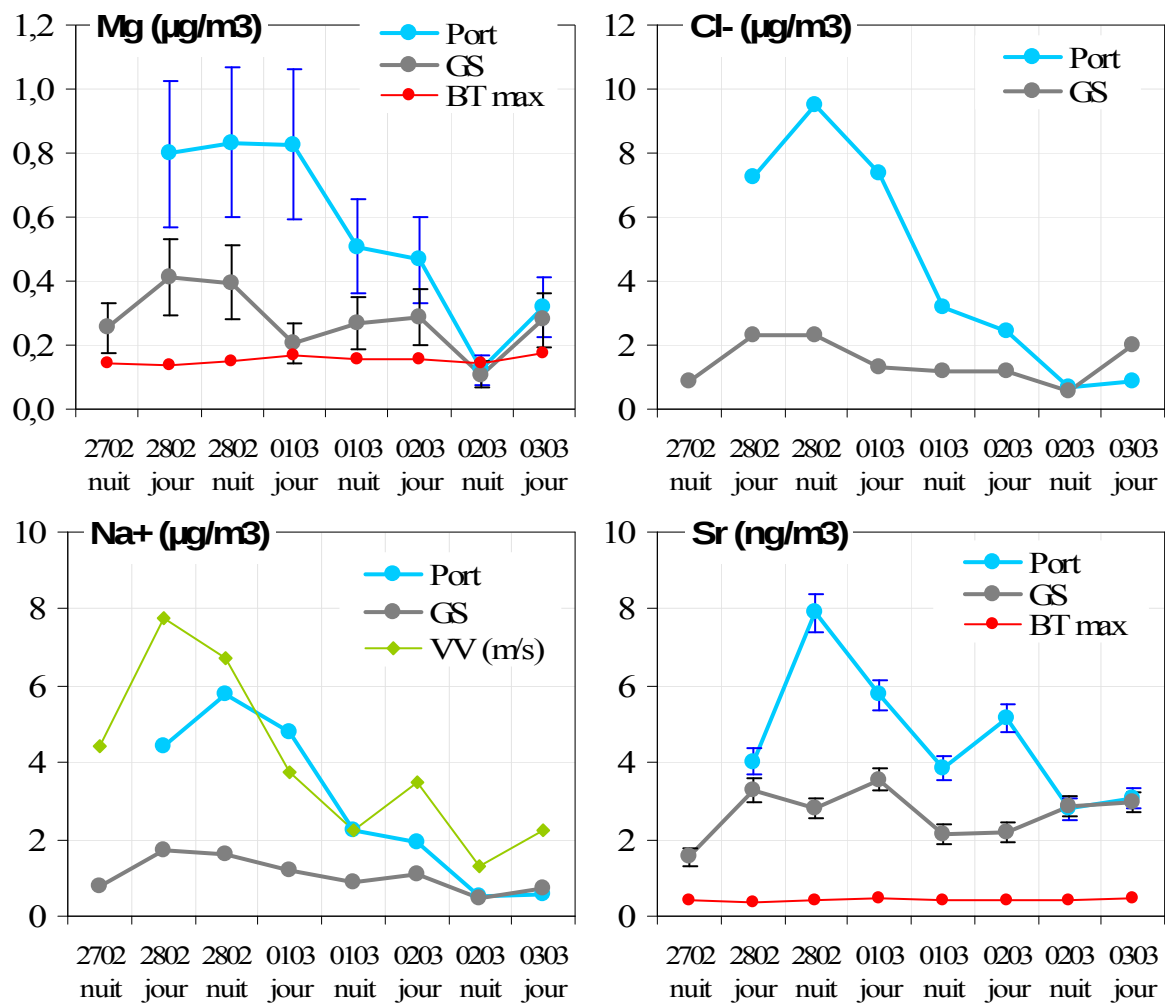
Figure 88 : Concentrations en Cd, Pb, Cs, Rb au cours de la campagne hivernale 2006 à GS (gris) et au Port (bleu).



- **Groupe 6: Cl⁻, Mg, Sr et Na⁺**

Les ions et éléments présents dans ce groupe sont typiquement marins. Les évolutions temporelles des concentrations présentent un maximum au Port la nuit du 28/02/2006, en corrélation avec la vitesse des vents (Figure 89). Si nous considérons raisonnablement que le sodium est uniquement marin, il est possible de calculer les facteurs d'enrichissement des ions chlorure et du magnésium par rapport à la source marine : $EF_{Cl} = 0,8 \pm 0,3$; $EF_{Mg} = 2,3 \pm 0,6$ (Seinfeld et Pandis, 1998). Aucun enrichissement en chlorure et magnésium par rapport à l'eau de mer n'est constaté durant cette campagne.

Figure 89 : Concentrations en Na^+ , Cl^- , Mg et Sr au cours de la campagne hivernale 2006 à GS (gris) et au Port (bleu).



3. Concentrations en éléments et en ions en fonction du diamètre aérodynamique des particules

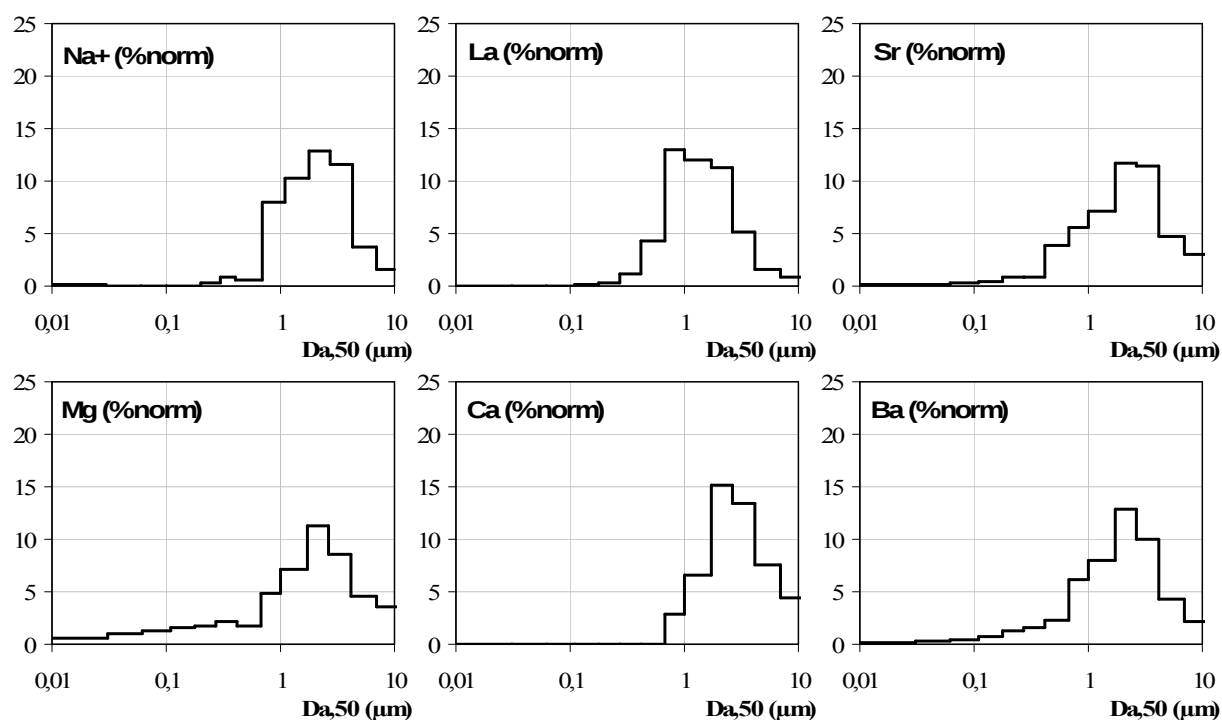
Des prélèvements par impaction ELPI ont été effectués pendant toute la durée de la campagne d'hiver 2006 (4 jours) au site de GS (Tableau 34). Il n'a pas été possible d'utiliser simultanément un appareil au Port. Les analyses de la fraction inorganique particulaire collectée sur chacun des 13 étages ont été effectuées de la même manière qu'en 2005 selon la méthodologie décrite dans le chapitre II. Les résultats sont présentés en figure 90.

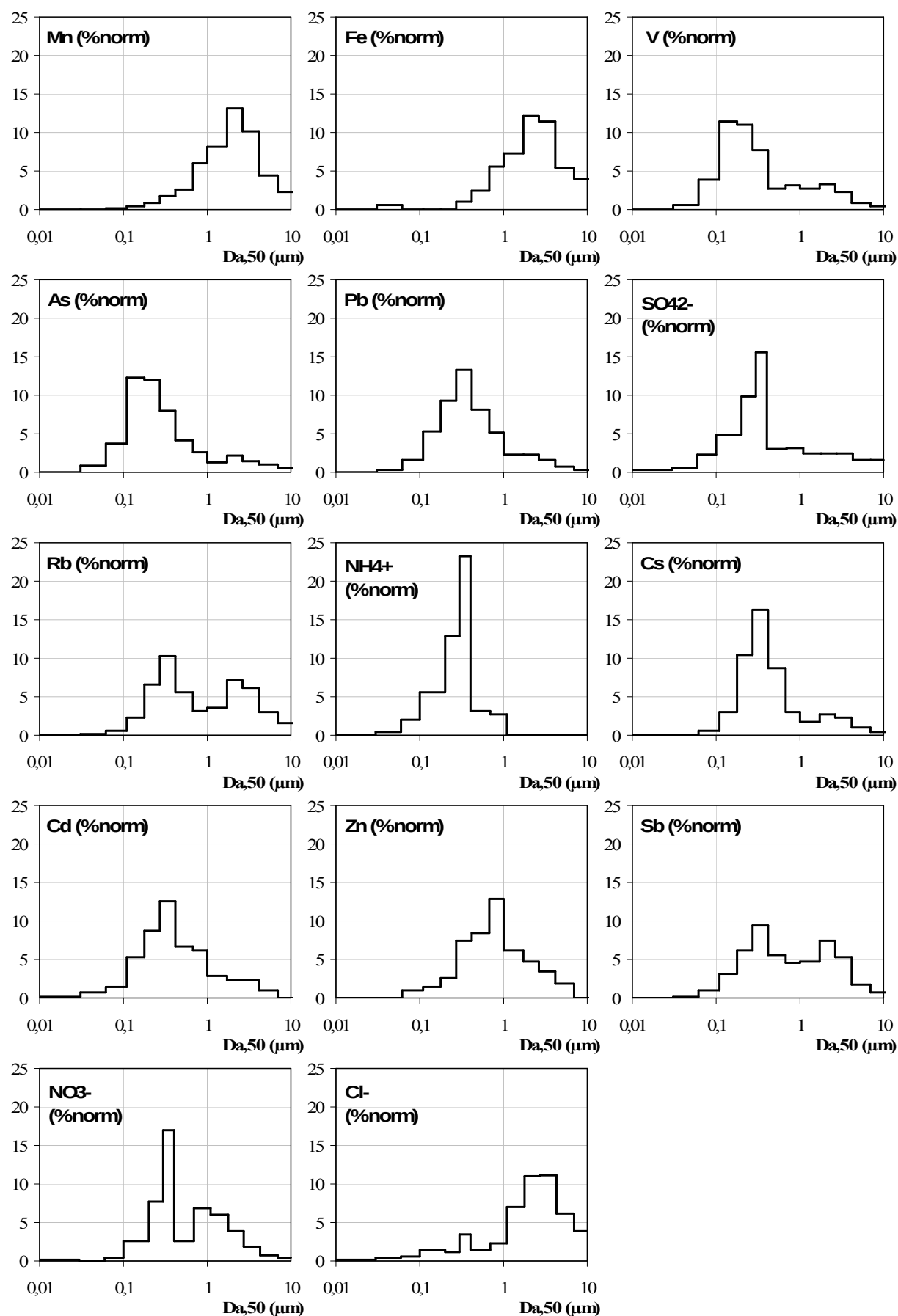
Nous remarquons que les distributions en éléments et ions en fonction du diamètre aérodynamique des particules auquel ils sont associés, sont analogues à celles obtenues à GS en 2005 (cf. chapitre V). Le chapitre suivant nous donnera l'occasion de discuter des résultats ELPI obtenus simultanément au Port et à GS en été 2006.

Tableau 34 : Description des échantillonnages par impacteur (E)LPI en hiver 2006

Début	Fin	Durée (h)	Débit (L/min)	Volume (m ³)	site	Analyse	T (°C)	RH (%)
27/02/06	03/03/06	101	10	60,7	GS	Métaux + Ions	2,3 ± 1,3	71 ± 11
28/02/06	03/03/06	76	20	91,0	GS	Métaux	2,3 ± 1,3	71 ± 11

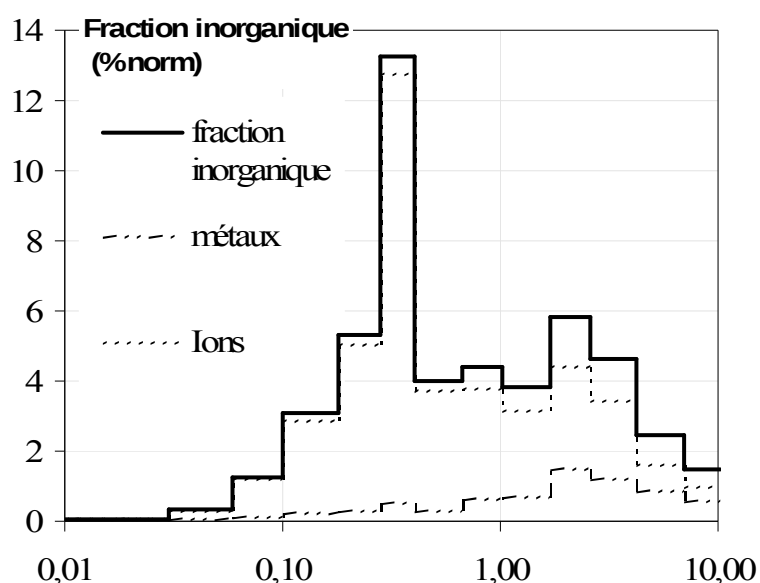
Figure 90 : Répartitions en fréquence (en %) des éléments et des ions en fonction du diamètre aérodynamique des particules collectées à GS en hiver 2006





La figure 91 présente la répartition moyenne de la fraction inorganique mesurée à GS. Elle est caractérisée par un mode fin majeur (0,3 – 0,4 μm), un mode supermicronique ($\approx 3 \mu\text{m}$) et, semble t'il, un petit mode intermédiaire micronique. L'allure de la répartition est contrainte par la fraction inorganique soluble majoritaire. Il est évident que la présence d'eau dans l'atmosphère (humidité relative) influencent les profils granulométriques des aérosols marins (Zhang *et al.*, 2005).

Figure 91 : Répartition (% normalisé) de la fraction inorganique en fonction du diamètre aérodynamique des particules



A partir des observations faites sur les concentrations moyennes des ions inorganiques majeurs (NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^-) (cf. paragraphe 3) et sur leurs distributions granulométriques (cf. paragraphe 4), et sur la base d'hypothèses simplificatrices, il est possible de proposer une spéciation estimée de ces espèces présentes dans les PM_{10} . L'électroneutralité est atteinte lorsque la somme des concentrations moyennes des cations (NH_4^+ et Na^+) et égale à la somme des concentrations moyennes des anions (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-). C'est le cas à GS (Somme cations = Somme anions = $0,142 \mu\text{eq.m}^{-3}$) et approximativement au Port (Somme cations = $0,237 \mu\text{eq.m}^{-3}$; Somme anions = $0,255 \mu\text{eq.m}^{-3}$). Le déficit en cations observé au Port peut être attribué à des cations marins supplémentaires (Ca, Mg, ...) non pris en compte dans le calcul.

La première hypothèse simplificatrice concerne les sulfates, dont la distribution granulométrique montre l'existence d'une fraction supermicronique minoritaire, qui correspond au sulfate marin (Figure 90). Devant l'absence d'observation complémentaire sur la spéciation de ces sulfates marins et par souci de simplification, cette fraction supermicronique est négligée dans la suite des calculs. Puisque les distributions granulométriques du sulfate et de l'ammonium sont similaires, tout le sulfate est considéré sous forme de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ainsi :

$$N_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = N_{\text{SO}_4\text{-total}}, \text{ avec } N_i = \text{nombre de moles par mètre cube d'air de l'espèce } i.$$

Les cations ammonium résiduels sont alors supposés être sous la forme de nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 . Cette espèce est supposée expliquer le mode fin ($> 1 \mu\text{m}$, Figure 90) des nitrates. Ainsi :

$$N_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = N_{\text{NH}_4 \text{ résiduel}} \quad \text{et} \quad N_{\text{NH}_4 \text{ résiduel}} = N_{\text{NH}_4 \text{ total}} - 2 \times N_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

Le nitrate résiduel est attribué au mode supermicronique des nitrates, supposé être sous la forme de nitrate de sodium, NaNO_3 . Ainsi :

$$N_{\text{NaNO}_3} = N_{\text{NO}_3 \text{ résiduel}} \quad \text{et} \quad N_{\text{NO}_3 \text{ résiduel}} = N_{\text{NO}_3 \text{ total}} - N_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$$

Le sodium résiduel est attribué à l'espèce NaCl , tel que :

$$N_{\text{NaCl}} = N_{\text{Na résiduel}} \quad \text{et} \quad N_{\text{Na résiduel}} = N_{\text{Na total}} - N_{\text{NaNO}_3}$$

Le calcul du nombre de chlorure résiduel permet d'évaluer le nombre de chlorure non expliqué par le modèle. Ainsi :

$$N_{\text{Cl résiduel}} = N_{\text{Cl total}} - N_{\text{NaCl}}$$

Les résultats sont reportés dans le tableau 35.

Tableau 35 : Estimation de la spéciation des ions inorganiques majeurs en hiver 2006

Espèces	$\mu\text{mol/m}^3$	Mode de calcul	%mol	$\mu\text{g/m}^3$	%masse
<u>GS</u>					
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,022	tout le sulfate	18	2,9	29
NH_4NO_3	0,051	tout l'ammonium résiduel	42	4,1	41
NaNO_3	0,006	tout le nitrate résiduel	5	0,5	5
NaCl	0,042	tout le sodium résiduel	35	2,5	25
Cl résiduel	0,000		0	0,0	0
TOTAL	0,121		100	9,9	100
<u>PORT</u>					
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,031	tout le sulfate	14	4,1	25
NH_4NO_3	0,049	tout l'ammonium résiduel	22	3,9	24
NaNO_3	0,018	tout le nitrate résiduel	8	1,5	9
NaCl	0,109	tout le sodium résiduel	48	6,4	38
Cl résiduel	0,018		8	0,7	4
TOTAL	0,224		100	16,5	100

Cette spéciation estimée des espèces inorganiques montre que, sur le site urbain de GS, c'est le nitrate d'ammonium qui est l'espèce majoritaire (41 % en masse à GS contre 25 % au Port) alors que, sur le site marin du Port, ce sont les espèces du sodium (chlorure et nitrate de sodium) qui sont majoritaires (51 % en masse au Port contre 30 % à GS). Le sulfate d'ammonium est comparativement en proportion stable dans les deux sites (29 % à GS et 24 % au Port).

4. Analyse des particules individuelles

72 échantillons ont été collectés par impaction sur différents supports durant les deux campagnes (été et hiver 2006). En raison du temps d'analyse et de la diversité des outils analytiques utilisés, tous les prélèvements n'ont pas pu être caractérisés et les plus représentatifs des conditions hivernales et estivales ont été choisis en fonction des sites d'échantillonnage (GS et Port), de la taille des particules (1 – 2,5 μm et 2,5 – 10 μm), des conditions météorologiques, des concentrations en polluants réglementés, et de la composition globale des PM_{10} (Tableau 36). Les aérosols étudiés ont des diamètres aérodynamiques compris entre 1 et 10 μm et des diamètres géométriques compris entre 0,1 et 30 μm . Les conditions de prélèvement et d'analyse sont décrites dans le chapitre II.

Pour l'ensemble des campagnes, 6605 particules ou agglomérats ont été analysés automatiquement par MEB-EDS. Un minimum de 435 particules a été cartographié par Microspectrométrie Raman. Lorsque les spots d'impaction sont denses, les particules sont sous forme d'agrégats et ne peuvent pas être dénombrées. Une surface de 90602 μm^2 d'échantillon (45674 μm^2 en été et 44928 μm^2 en hiver) a été cartographiée, ce qui correspond à plus de 500 h d'analyse.

Afin de traiter les résultats de l'analyse des particules individuelles collectées au cours de la campagne hivernale, il est nécessaire de définir les grands types de particules observés par les différentes techniques de microanalyse en traitant simultanément l'ensemble des échantillons des deux campagnes.

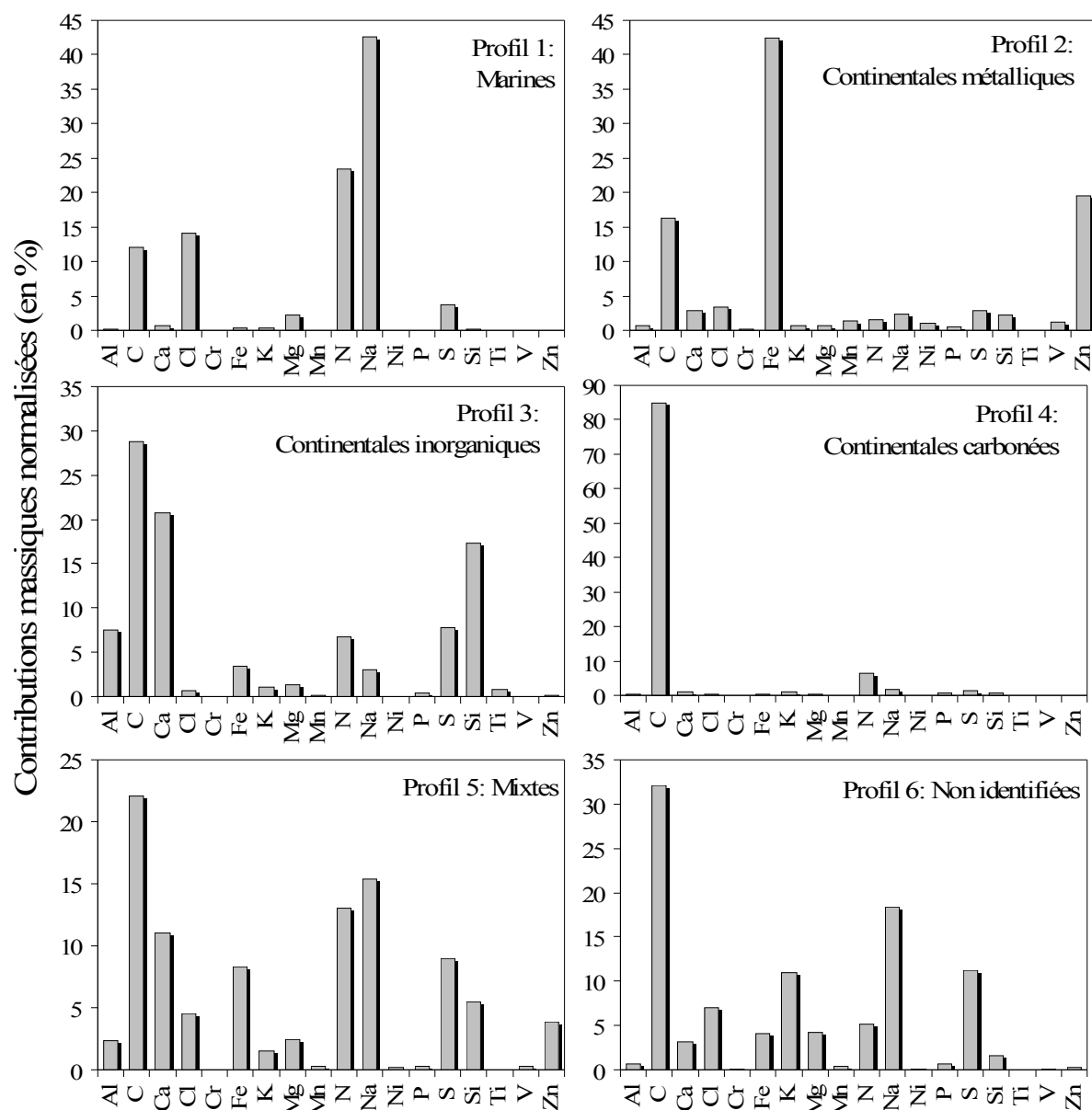
Tableau 36 : Caractéristiques des échantillons collectés lors des campagnes estivales et hivernales en 2006 à GS et au Port, pour l'analyse par MEB-EDS et Microspectrométrie Raman.

Campagne	Hiver				Eté				
Conditions de prélèvement									
Sites	GS	PORT	GS	PORT	GS	PORT	GS	GS	PORT
Data	27/02	27/02	02/03	02/03	27/06	27/06	28/06	01/07	01/07
Heure (UTC)	18h45	19h47	18h34	17h38	16h53	18h06	05h20	04h50	06h33
Concentrations en polluants réglementées au cours du prélèvement									
PM ₁₀ (µg.m ⁻³)	36	18	22	25	28	10	16	34	26
SO ₂ (µg.m ⁻³)	23	0	4	20	34	0	0	4	2
NOx (µg.m ⁻³)	n.d.	15	n.d.	41	n.d.	6	n.d.	n.d.	24
Conditions météorologiques au cours du prélèvement									
T (°C)	4,5	4,5	3,5	3,5	15,0	15,0	12	15,0	15,0
RH (%)	69	70	63	63	74	74	83	93	93
P (hPa)	1015	1015	1003	1003	1021	1021	1022	1024	1024
VV (m.s ⁻¹)	3,9	3,9	2,3	2,3	5,0	5,0	1,7	1,8	1,8
DV (°)	O	O	SSO	SSO	NNE & NE	NNE & NE	ENE	N	N
Nombre de particules analysées									
MEB-EDS automatisé	654	680	651	477	945	1036	926	488	748
MRS	84	36	67	89	n.a.	n.a.	78	>44 ^a	37 ^b
Surface balayée en MRS (µm ²)	13975	10789	6117	14047	n.a.	n.a.	16047	20167	9460

^a Echantillon collecté sur l'étage 1-2,5 µm sous forme d'aggrégats non individualisés. ^b Etage 2,5-10 µm uniquement. n.a. non analysé.

Les résultats obtenus par MEB-EDS automatisé ont été regroupés dans une seule base de données de 6605 lignes (nombre total de particules) et de 19 colonnes (éléments : C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni et Zn). Le classement des 6605 x 19 = 125 495 observations a permis d'identifier 6 grands types de particules. Pour chacun d'entre eux, le tracé des contributions des éléments montre nettement leurs caractéristiques. Les résultats (en % massique moyen normalisé sans l'oxygène) sont présentés en figure 92.

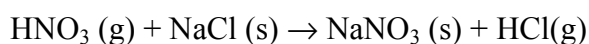
Figure 92 : Contributions majeures des éléments aux différents types de particules (% massiques moyens normalisés)



- **Particules « marines »**

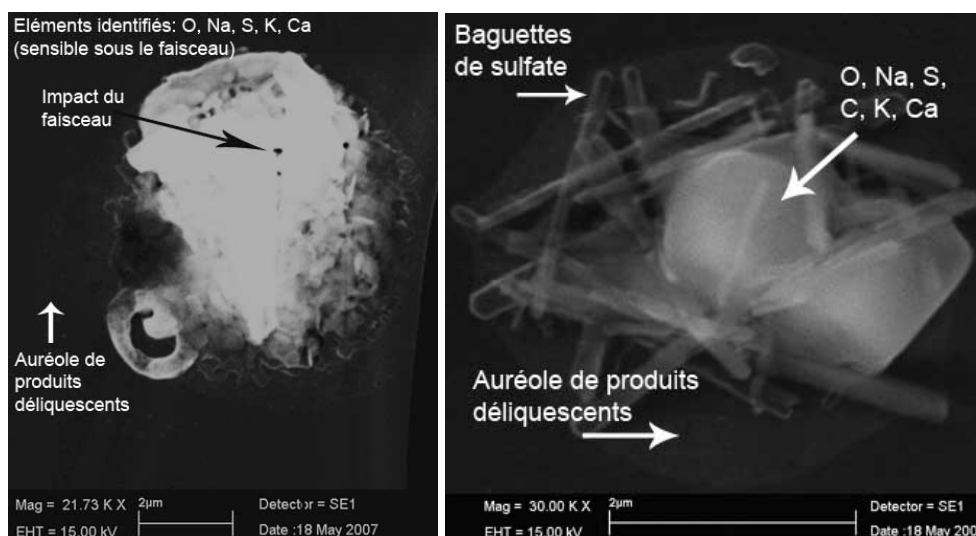
Le profil 1 (Figure 91) représente 68 % du nombre total de particules analysées. Les éléments principalement représentés dans ce groupe sont N, Na, Cl, C et dans une moindre mesure Mg et S. Ce type de particules correspond aux aérosols marins plus ou moins vieillis. L'aérosol marin est composé essentiellement de Na et Cl. La présence d'éléments tels que le carbone, le magnésium ou encore le soufre sont typiques de la cristallisation des embruns marins (Andreae *et al.*, 1986). D'après la littérature, si NaCl est le principal sel formé, il est également possible de trouver des espèces telles que du MgCl_2 , du KCl, des carbonates et des sulfates e.g. la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, la calcite CaCO_3 ou encore la bloedite $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ (de Hoog *et al.*, 2005).

La présence de l'azote dans les particules analysées témoigne du vieillissement cet aérosol marin et du passage des masses d'air dans des zones anthropiques riches en acide nitrique gazeux, issu de l'oxydation des NO_x . Ainsi, en atmosphère marine, HNO_3 (g) réagit facilement avec NaCl conduisant à une perte de chlorure sous forme de HCl(g) selon la réaction suivante :



La formation du NaNO_3 est largement étudiée dans la littérature (de Hoog *et al.*, 2005; Gaspar *et al.*, 2004; Vignati *et al.*, 1999) et particulièrement en laboratoire par des techniques microscopiques (Hoppel *et Caffrey*, 2005; Krueger *et al.*, 2004; Laskin *et al.*, 2003; Laskin *et al.*, 2005; Ooki *et Uematsu*, 2005; Oum *et al.*, 1998). Toutes ces études révèlent l'importance de la présence d'eau dans le système. Il semblerait que dans le cas d'une particule totalement sèche, la réaction serait limitée par la formation d'un coating de NaNO_3 sur la surface de la particule empêchant l'acide nitrique de réagir avec le NaCl. Dans des conditions d'humidité relative rencontrées dans la troposphère, le film de passivation de NaNO_3 se réorganiserait sous forme de micro-cristallites libérant ainsi la surface du NaCl et permettant à la réaction de se poursuivre jusqu'à la disparition totale du chlore (Dasgupta *et al.*, 2007). La réaction conduisant à la formation de NaNO_3 à partir du NaCl est plus ou moins avancée selon le vieillissement de l'aérosol. Par conséquent, nous avons regroupé dans une seule et même classe les particules marines jeunes et vieilles. La figure 92 présente quelques images typiques de particules « marines » obtenues en électrons secondaires (MEB). Ces sels sont facilement dégradés sous le faisceau électronique et une auréole de produits déliquescents est observée autour de ces particules.

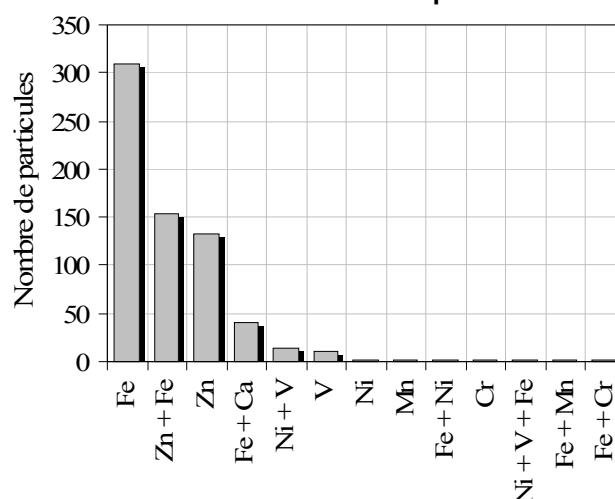
Figure 92 : Image en électrons secondaires de particules de sel de mer vieilli



- **Particules « continentales métalliques »**

Le profil 2 (Figure 91) regroupe 10 % des particules analysées sous le nom de particules « continentales métalliques ». Elles contiennent majoritairement du fer et du zinc, et dans une moindre mesure d'autres métaux tels que Ni, V, Mn et Cr. Ces éléments semblent être sous forme d'oxyde car associés à l'oxygène. Les particules sont monométalliques ou composées d'un mélange d'éléments. La figure 93 détaille les associations rencontrées entre métaux.

Figure 93 : Composition en métaux des particules « continentales métalliques »



Les principales associations métalliques sont Fe/Zn, Fe/Ca et Ni/V. 40 % de ces particules contiennent également des quantités non négligeables de carbone. Les particules d'oxyde de fer peuvent être présentes sous forme de bille, certainement formées à partir de processus sidérurgiques à hautes températures (Choël *et al.*, 2007; de Hoog *et al.*, 2005; Moreno *et al.*, 2004; Vester *et al.*, 2007). Un exemple de ce type de particule est présenté en figure 94. Les particules contenant du fer et du zinc peuvent, quant à elles, être sous forme de spinelles (Chen *et al.*, 2006).

Figure 94 : Image en électrons secondaires d'une bille d'oxyde de fer rencontrée dans les particules « continentales métalliques »



Ces types d'associations métalliques ont déjà été identifiés en mer du Nord. Les teneurs les plus élevées, en Pb^{20} , Cr et Zn, sont mesurées pour des masses d'air passant sur l'Europe continentale (Belgique, Allemagne, France et pays de l'est de l'Europe) et le Royaume Uni (Van Malderen *et al.*, 1996). Les auteurs notent l'influence des sources industrielles de Dunkerque. Ils associent le zinc au fer. Ces particules issues de la métallurgie proviennent du nord de la France, la vallée de la Ruhr, la zone de Gent et de Manchester. Ils trouvent également les associations Zn-S (minerais de zinc, métallurgie), Zn-Cl (Incinération), Zn-Si (poussières terrigènes et cendres volantes), Zn-Pb, Cr et/ou Sn (production de ferroalliages) et Zn-Ca et/ou P (production de fertilisants, cimenteries). Quelques particules contenant du chrome ont également été identifiées. Les auteurs émettent l'hypothèse que cet élément, associé en général au fer, est principalement issu de l'industrie sidérurgique et se trouve sous forme de chromite $FeCr_2O_4$, espèce ajoutée lors du processus industriel pour une meilleure résistance de l'acier à la corrosion.

Enfin, quelques particules riches en Ni et V ont été observées dans nos échantillons. Ces deux éléments sont connus pour être issus de la pétrochimie (Lamaison, 2006; Morawska et Zhang, 2002). La figure 95 présente l'image en électrons secondaire d'une particule riche en vanadium.

²⁰ Rappel : La tension d'accélération du faisceau étant de 15 kV, Pb ne peut être détecté dans notre étude.

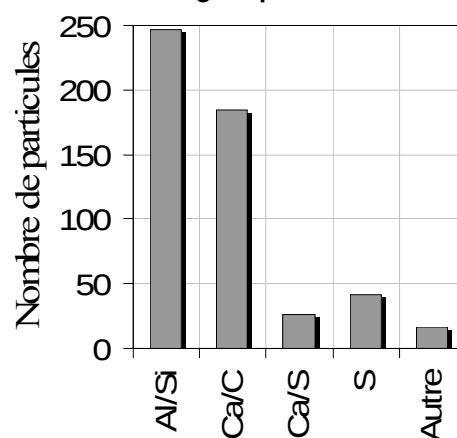
Figure 95 : Image en électrons secondaires d'une particule « continentale métallique » riche en vanadium et nickel



- **Particules « continentales inorganiques »**

Ce groupe représente 10% en nombre des particules analysées. Les particules « continentales inorganiques » contiennent principalement Al, Si, Ca, C et S (Figure 91). Une identification plus fine révèle la présence de particules riches en Si (de type SiO_2 ou d'aluminosilicates), de calcite (associations Ca/C/O), de gypse (associations Ca/S/O), de particules riches en soufre (peut être du sulfate d'ammonium non détruit) et de quelques autres types de particules tels que des oxydes d'aluminium ou de titane. Le nombre de particules, attribué à chacun de ces sous-groupes, est présenté en figure 96.

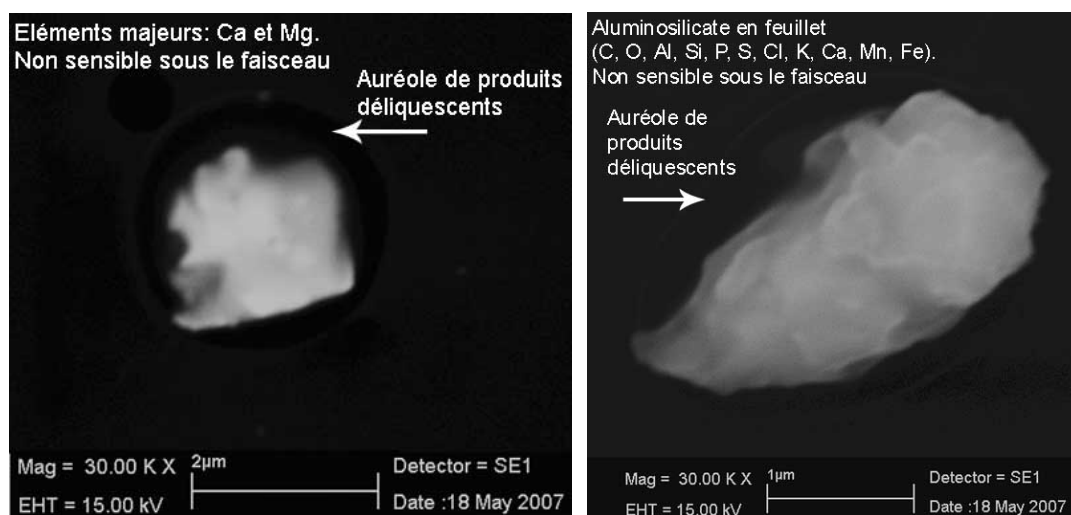
Figure 96 : Composition élémentaire des particules « continentales inorganiques »



Les particules riches en Al et Si proviennent de l'érosion des roches de la croûte terrestre (Wedepohl, 1995) et de l'envol des poussières du sol. Le silicium semble se trouver sous forme de SiO_2 ou d'aluminosilicates plus complexes. La composition de cette fraction dépend de la géologie du site d'étude mais aussi des sources anthropiques, telles que l'industrie sidérurgique ou la production de ciment (Raes et al., 2000), présentes dans la zone d'étude. Il est donc difficile de distinguer la fraction naturelle de la fraction anthropique.

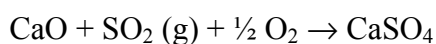
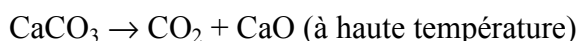
Par exemple, des espèces telles que SiO_2 et Al_2O_3 peuvent à la fois avoir comme origine l'érosion de la croûte terrestre mais aussi l'émission de particules issues de la combustion du charbon (Alastuey et al., 2004; Almeida et al., 2005; Salvador et al., 2007). Deux exemples typiques de particules continentales inorganiques riches en Al et Si sont présentés sur les images de la figure 97.

Figure 97 : Image en électrons secondaires de particules « continentales inorganiques »



Les carbonates de calcium et de magnésium (Ca/C et Mg/C) ont une origine mixte naturelle (terrigène et marin) ou anthropique (Hoornaert et al., 1996). Ils peuvent provenir de sources naturelles marines (coquilles des organismes planctoniques marins tels que les coccolites) et crustales (roches sédimentaires calcaires), et de sources anthropiques (érosion des bâtiments, remise en suspension des poussières du sol et des routes en asphalte²¹, métallurgie, cimenteries ou usines chimiques) (de Hoog et al., 2005).

Le gypse (Ca/S) peut être émis par des sources naturelles ou être issu de la réaction entre la calcite et les composés gazeux soufrés (H_2SO_4 , H_2S , DMS^{22} et DMSO (Bardouki *et al.*, 2003; Charlson *et al.*, 1987)) présents dans l'atmosphère. Dans les processus de combustion, des cristaux de gypse peuvent également se former à haute humidité relative autour des noyaux silicatés des cendres volantes. Enfin, le gypse peut être issu de la réaction ayant lieu dans des systèmes de désulfuration des centrales au charbon (Hoornaert et al., 1996) :



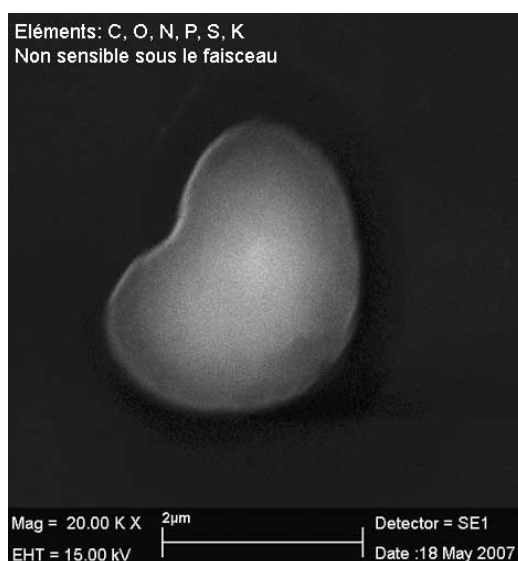
²¹ Asphalte : mélange de roches calcaires et d'hydrocarbures.

²² DMS et DMSO : espèces formées à partir du phytoplancton.

- **Particules « continentales carbonées »**

Les particules classées dans ce groupe représentent 5 % du nombre total de particules. Elles contiennent en moyenne 67 ± 20 % de carbone et très peu d'autres éléments (hormis O et N) (Figure 91). Ces particules proviennent de sources naturelles (débris de végétaux, pollens...) et de sources anthropiques liées aux processus de combustion (Aymoz, 2005; Cachier, 1998; Marchand, 2003). Les particules biogéniques possèdent des formes assez caractéristiques (Umbria et al., 2004), comme le montre, par exemple, la figure 98.

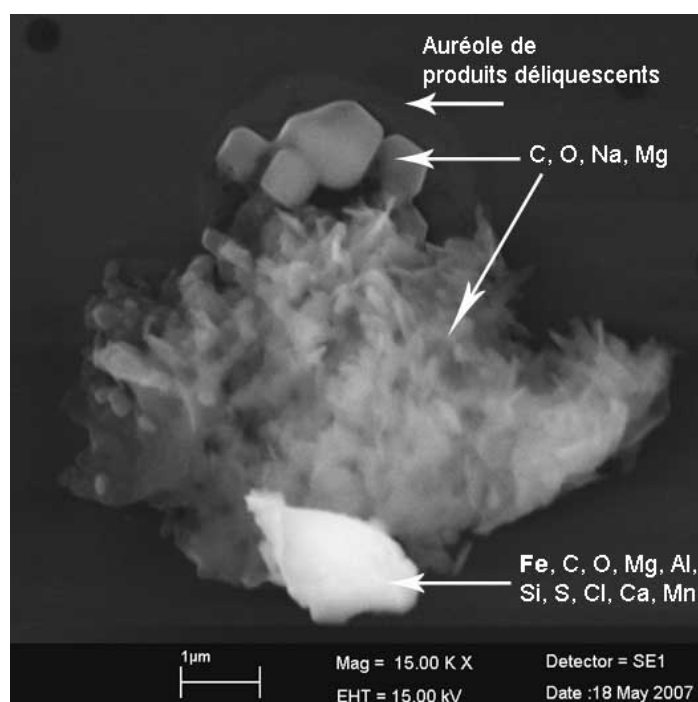
Figure 98 : Image en électrons secondaires d'une particule « carbonée » biogénique.



- **Les particules « mixtes »**

Les particules « mixtes » représentent 4 % du nombre total de particules. Elles sont composées majoritairement de C, Na, N, Ca, S, Fe, Si, Cl, Zn, Mg, Al et K, c'est-à-dire d'éléments à la fois « marins » et « continentaux » (Figure 91). Un exemple est présenté en figure 99. Ces particules sont des agrégats de particules fines dont la composition ne peut être définie à l'échelle de l'analyse par MEB-EDS automatisée.

Figure 99 : Image en électrons secondaires d'une particule « mixte »



- **Les particules « non identifiées »**

Ce groupe représente 3 % du nombre total de particules analysées par MEB-EDS. Les éléments majoritairement présents sont C, Na, S, K, Cl, N, Mg, Fe, Ca. Ce groupe prend en compte les particules dont la composition n'a pas de stoechiométrie ni de typologie bien définie (particules dégradées sous le faisceau, mauvaise binarisation de l'image, décalage éventuel des champs, ...), ainsi que les particules dites « exotiques ». Ces dernières (environ 25 % du nombre total des particules de ce groupe) sont essentiellement composées de particules riches en potassium.

Le bilan des grands types de particules identifiés par le traitement des résultats de l'analyse MEB-EDS des 6605 particules ou agglomérats, est reporté dans le tableau 37.

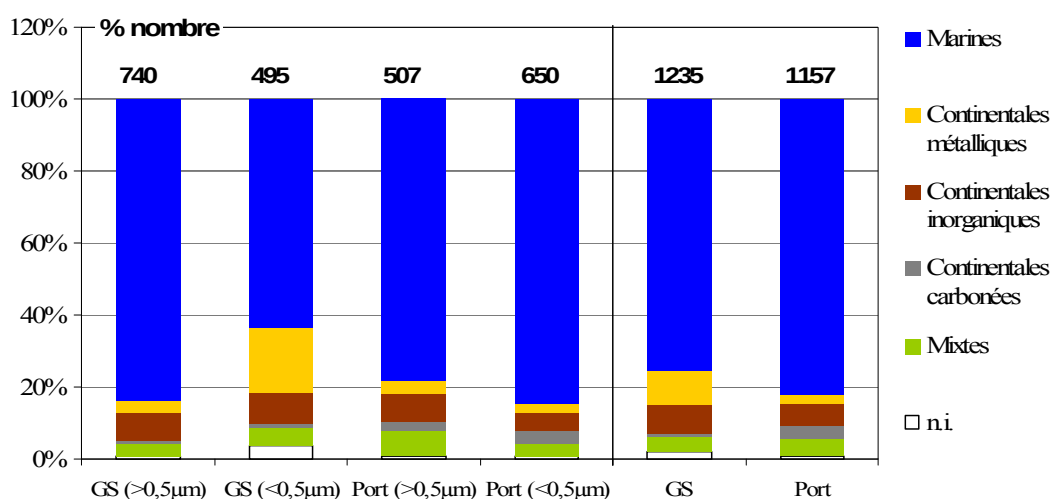
Tableau 37 : Caractéristiques des grands types de particules identifiés par MEB-EDS automatisé. Analyse de 6605 particules.

Type	Nom	% nombre	Éléments contribuant majoritairement (sauf O)
1	Marines	68	Na, N, Cl, C, S, Mg
2	Continentalles métalliques	10	Fe, Zn, C
3	Continentalles inorganiques	10	C, Ca, Si, S, Al, N, Fe
4	Continentalles carbonées	5	C, N
5	Mixtes	4	C, Na, N, Ca, S, Fe, Si, Cl, Zn, Mg, Al, K
6	Non identifiés	3	C, Na, S, K, Cl, N, Mg, Fe, Ca

La figure 100 présente les résultats de l'analyse par MEB-EDS automatisé des particules collectées GS et au Port au cours de la campagne hivernale de 2006. Les particules collectées sur les étages d'impaction E1 ($> 0.5 \mu\text{m}$ Dg) et E2 ($< 0.5 \mu\text{m}$ Dg) ont été regroupées dans le cadre du traitement des données (cf. chapitre II). Le nombre de particules aux deux sites étant peu différent, les résultats peuvent être normalisés et comparés entre eux. Les profils, dans l'ensemble, assez similaires aux deux sites, sont caractérisés par une fraction très importante de particules « marines », en particulier au Port. Une part plus importante de particules « continentales métalliques » est observée à GS. L'analyse d'image montre que les particules présentes à GS ont un diamètre géométrique moyen ($0,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$) plus petit que celui mesuré au Port ($1,0 \pm 2,3 \mu\text{m}$).

Figure 100 : Proportion des différents types de particules (en % nombre) identifiés à GS et au Port au cours de la campagne hivernale de 2006.

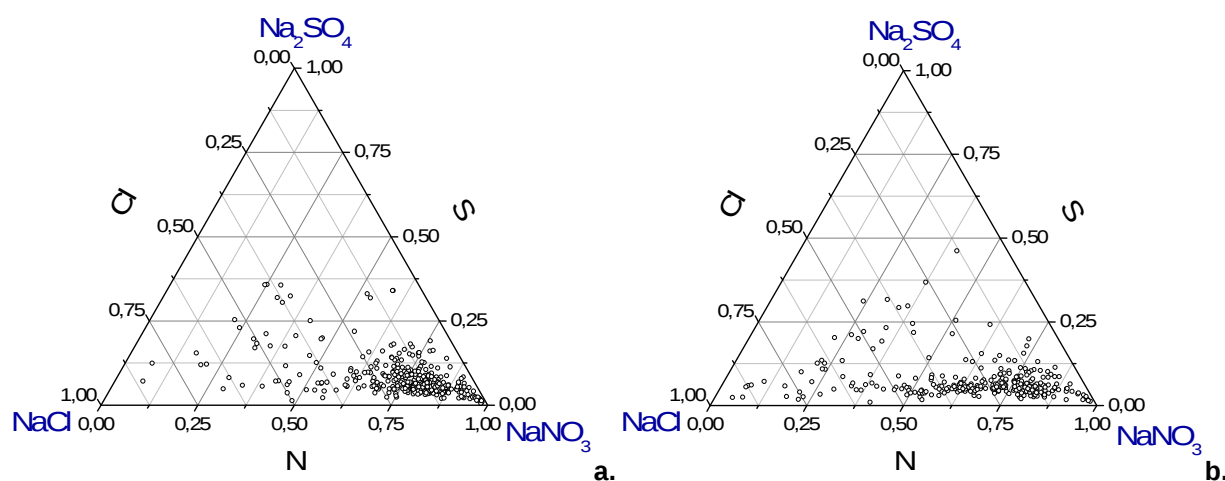
Hiver Port regroupe les échantillons du 27/02 soir E1 et E2 et du 02/03 soir E2. Hiver GS regroupe les échantillons du 27/02 soir E1 et E2 et du 02/03 soir E1 et E2. Les particules fines ont un diamètre géométrique $\leq 0,5 \mu\text{m}$ et les grosses $> 0,5 \mu\text{m}$.



Le site du Port présente donc une fraction importante de grosses particules marines, ce qui est en accord avec les données d'analyse globale des PM_{10} (cluster n°6 regroupant Cl, Na, Mg, Sr. Cf. paragraphe 5.3.). Afin de mettre en évidence le vieillissement de l'aérosol de type « marin », les diagrammes de composition S, Cl, N ont été tracés à partir des données du Port (Figure 101a.) et de celles de GS (Figure 101b.). Un aérosol marin « jeune » composé essentiellement de NaCl se situe au sommet gauche du triangle alors qu'un aérosol marin ayant complètement réagi avec les espèces soufrées (pour former du Na_2SO_4) et nitrées (pour former du NaNO_3) se situe, respectivement en haut et au sommet droit du triangle. Les particules « marines » tendent majoritairement vers la forme NaNO_3 .

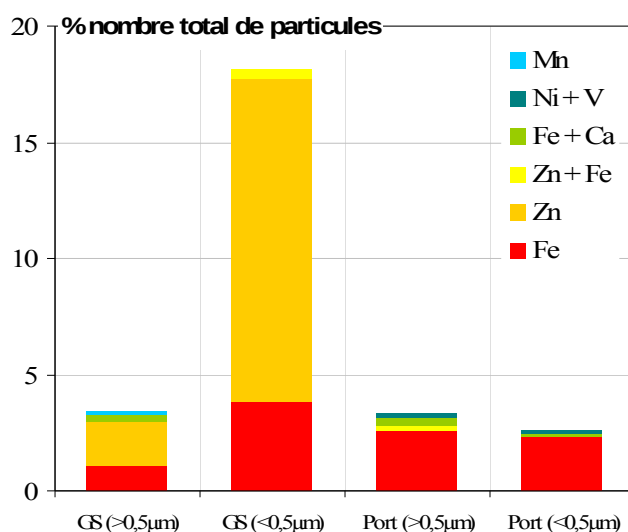
Aucune différence significative n'est observée entre les sites. Ainsi, l'aérosol « marin » est vieilli, essentiellement sous forme de NaNO_3 , avant même son arrivée sur l'agglomération de Dunkerque. Les diagrammes révèlent la quasi-inexistence de particules riches en soufre. Toutefois, une fraction faible de particules « jeunes » est présente au Port, certainement en raison de la proximité de la mer à ce site et comme démontrée par l'analyse globale des PM_{10} .

Figure 101 : Diagrammes de composition N/S/Cl des particules « marines » collectées (a) au Port et (b) à GS en hiver 2006



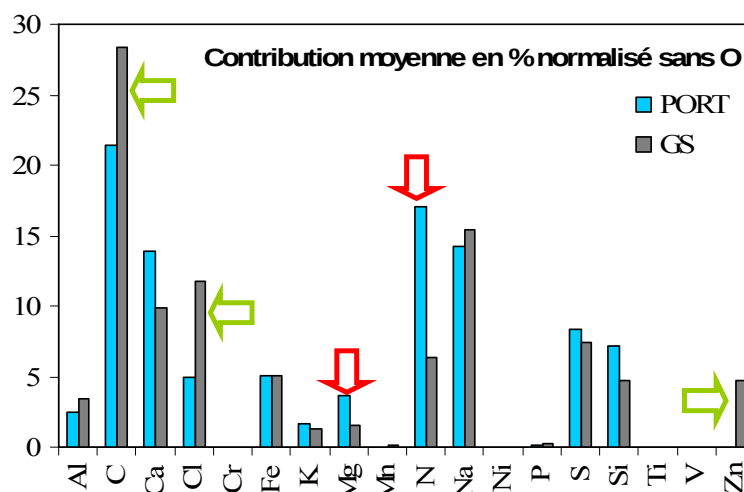
La présence de particules de type « continentales métalliques » particulièrement visible dans la fraction fine (Figure 101) des particules permet de supposer un apport local notable. La figure 102 présente les éléments (autres que O et C) participant majoritairement à la composition de ces particules « continentales métalliques ». Le fer est présent majoritairement aux deux sites d'études. L'apport local à GS est constitué de fines particules riches en zinc. L'analyse de chaque échantillon montre que cet apport a eu lieu lors du prélèvement du soir du 27/02/2006 alors que les concentrations en PM_{10} étaient élevées ($36 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et les vents de secteur Ouest.

Figure 102 : Numération des particules « continentales métalliques » en fonction de leur composition en hiver 2006



L'étude de la composition des particules « mixtes » collectées à GS et au Port renseigne également sur l'influence des émissions locales, sur les phénomènes d'agrégation ou de condensation ayant lieu dans la zone d'étude. D'après la figure 100, le nombre de particules « mixtes » n'est pas significativement différent entre les deux sites d'échantillonnage. La figure 103 présente les contributions des éléments à la composition des particules mixtes au Port et à GS. Nous remarquons que les profils élémentaires sont assez semblables d'un site à un autre hormis une contribution plus importante de C, Cl et Zn, à GS, et de N et Mg, au Port. La contribution de C, Cl et Zn à GS, semble montrer une interaction entre les masses d'air arrivant sur l'agglomération (particules marines) et les émissions locales de particules.

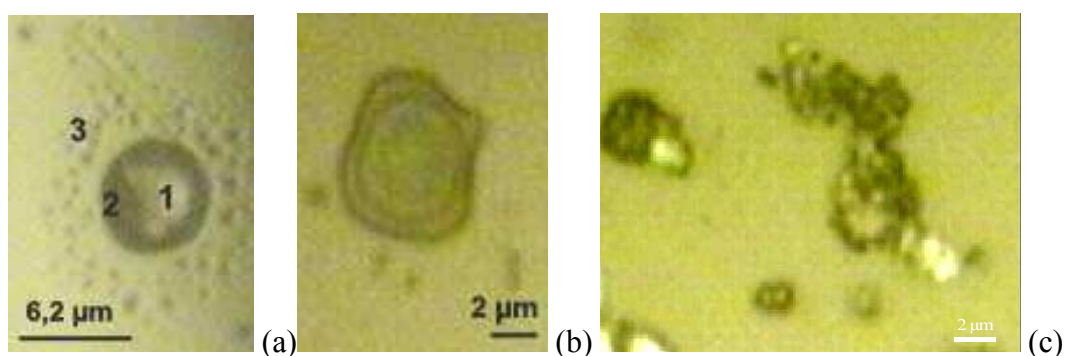
Figure 103 : Contribution des éléments (en % moyens normalisés) à la composition chimique des particules mixtes à GS et au Port. Les flèches vertes présentent une contribution plus importante à GS qu'au Port et les flèches rouges, une contribution plus importante au Port qu'à GS.



Des surfaces totales d'échantillons de 20092 μm^2 (151 particules) à GS, et de 24826 μm^2 (125 particules), au Port, ont été analysées par imagerie Raman automatisée.

Les images optiques des spots d'impaction analysés par MRS permettent de visualiser la morphologie des particules dans les conditions *in situ* (cf. Annexe 13). La plupart des particules sont rondes, déliquescentes et semblent bien individualisées. Certaines (Figure 104a) sont entourées d'une couronne de petites gouttes (satellites ou *splatter zone*) ou sont très fines et auréolées (Figure 104b), ce qui indique qu'elles étaient liquides lors de leur impaction (Kojima et al., 2006; Semeniuk et al., 2007; Wise et al., 2007). Certains échantillons présentent des particules sous forme de petits agglomérats de cristallites submicroniques (Figure 104c).

Figure 104 : Image optique de particules collectées en hiver 2006 à GS et au Port. a. particule avec satellites (1. noyau cristallisé ; 2. partie déliquescente et 3. *Splatter zone*). b. particule fine auréolée. c. agglomérat de particules



Le traitement simultané ou séquentiel des spectres de pixels des cartographies acquises sur les échantillons du Port et de GS (cf. chapitre II) a permis d'identifier les espèces moléculaires majeures présentes dans les échantillons. Elles sont répertoriées et comptabilisées suivant 5 familles (Tableau 38) : les carbonates (3 % à GS et 12 % au Port du nombre de particules), les nitrates (92 % à GS et 95 % au Port), les sulfates (32 % à GS et 19 % au Port), les phosphates (1 % à GS) et les oxydes de fer (11 % à GS et 6 % au Port). D'autres composés, tels que le carbone suie, le quartz et les oxydes de titane, ont été identifiés. 3 % (à GS) et 5 % (au Port) des espèces présentant un spectre Raman restent non identifiés. 11 % (à GS) et 21 % (au Port) du nombre de particules cartographiées ne présentent aucun signal Raman (soient 32 % des particules analysées). Ceci peut être dû, soit à leur composition chimique (e.g. NaCl non visibles en diffusion Raman), soit à la faible épaisseur de la particule.

Tableau 38 : Familles de composés identifiées au Port et à GS en hiver 2006. Les nombres de particules (en %) contenant chacune des espèces sont indiqués dans les colonnes de droite. n_{GS} = 151 particules et n_{PORT} = 125 particules.

Espèces	Formule	GS (%)	PORT (%)
<u>Les carbonates</u>			
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0	1
Dawsonite	$\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	0	1
Calcite	CaCO_3	3	10
TOTAL		3	12
<u>Les nitrates</u>			
Nitrate de sodium	NaNO_3 (solide)	54	56
Nitrate de sodium	NaNO_3 (déliquescent)	33	37
Nitrate d'ammonium ou de calcium	NH_4NO_3 ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	5	2
TOTAL		92	95
<u>Les sulfates</u>			
Gypse	$\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	24	9
Autre sulfate	-	3	7
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	2	0
Sulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou $(\text{HN}_4)\text{HSO}_4$	3	2
Sulfate de magnésium	MgSO_4	0	1
TOTAL		32	19
<u>Les phosphates</u>			
Chloroapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$	1	0
TOTAL		1	0
<u>Hématite, Magnétite, Goethite ou spinelles</u>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \alpha\text{-FeOOH}$ ou $(\text{X}^{2+})(\text{Y}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$ (avec $\text{X} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$ et $\text{Y} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$)	11	6
<u>Autres</u>			
Carbone suie	-	2	2
Quartz	SiO_2	3	1
Oxyde de titane	TiO_2	0	1
Non identifiées	-	3	5
TOTAL		8	9
<u>Pas de signal Raman</u>		11	21

La famille des nitrates est la plus représentée. Ces espèces présentent une raie Raman attribuée à la vibration caractéristique ν_1 observable vers 1050 cm^{-1} (Fung *et al.*, 1994; Ivleva *et al.*, 2007; Koussinsa *et al.*, 1989; Zangmeister et Pemberton, 2001). Les espèces identifiées sont NaNO_3 (solide et déliquescente), NH_4NO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$. La famille des sulfates est également présente dans les particules et est caractérisée par une raie Raman correspondant à la vibration ν_1 du groupement sulfate observable vers 980 cm^{-1} (Ivleva *et al.*, 2007).

Les particules de sulfate sont sous forme de sulfate de calcium (gypse notamment), de sodium, de magnésium ou encore d'ammonium qui ne peut être caractérisé que dans les conditions *in situ* de la MRS. La famille des carbonates, principalement représentée par la calcite, possède une raie Raman caractéristique vers 1090 cm^{-1} (Batonneau *et al.*, 2006). Enfin, la famille des oxydes de fer est composée d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), de magnétite (Fe_3O_4) et de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et de spinelles (e.g. franklinite, chromite, ...). Les composés de structure spinelle n'ont pas pu être différenciés à partir de leur spectre Raman. Bien que le fer soit une espèce terrigène majeure, les oxydes de fer de type hématite et magnétite collectés en air ambiant à Dunkerque proviennent essentiellement de l'industrie sidérurgique (Ledoux *et al.*, 2006). L'analyse, par diffraction des rayons X, d'échantillons de poudres issus du complexe sidérurgique (minerais, charbons, coke, aggloméré et particules issues des systèmes de filtration de l'atelier d'agglomération et de l'aciérie) a permis la mise en évidence de magnétite, hématite et goethite (cf. Annexe 14).

D'autres espèces restent, à ce jour, non identifiées et demanderaient des investigations supplémentaires. L'identification précise des spectres reste une tâche délicate pour plusieurs raisons. Premièrement, les raies de vibration Raman sont parfois très proches (exemple : NaNO_3 déliquescent (1052 cm^{-1}), NH_4NO_3 en solution (1048 cm^{-1}) et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1053 cm^{-1})) et nécessite un traitement MCR (cf. chapitre II). Deuxièmement, un mauvais rapport signal/bruit est obtenu lors de l'analyse de particules fines, en raison, notamment, des phénomènes de luminescence de certains composés de type complexes argilo-humiques ou organiques. Finalement, certaines espèces sont susceptibles de se photo-oxyder sous le faisceau Laser malgré des intensités d'illumination les plus faibles possibles (Batonneau *et al.*, 2000; de Faria *et al.*, 1997).

Les nombres de particules analysées au Port et à GS (151 à GS et 125 au Port), permet de comparer les deux sites d'échantillonnage. D'après le tableau 38, nous remarquons la présence plus importante à GS d'oxydes de fer et de spinelles, ce qui est en accord avec l'analyse automatisée par MEB-EDS. La présence de gypse est également plus importante à GS, ce qui n'est pas observé par spectrométrie d'émission X (MEB-EDS). Les particules contenant de la calcite sont plus nombreuses au Port qu'à GS. Les analyses obtenues par MEB-EDS sur les mêmes prélèvements révèlent la présence de l'association C/Ca/O dans des proportions non significativement différentes entre les deux sites (2,1 % et 2,4 % du nombre total de particules collectées à GS et au Port, respectivement).

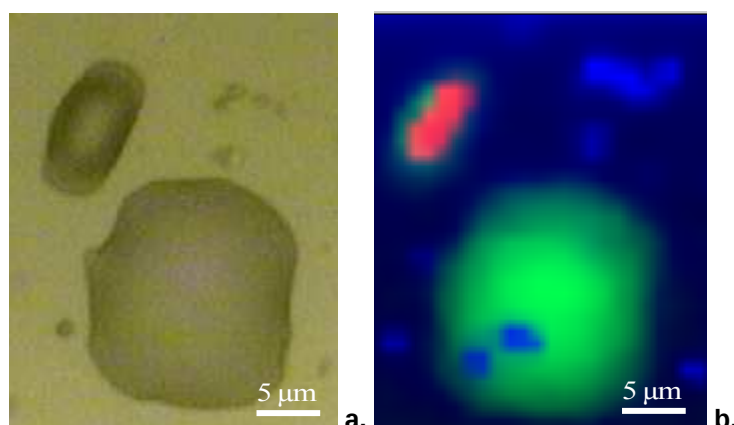
Le nombre d'associations moléculaires dans les particules collectées à GS et au Port en hiver 2006 est présenté dans le tableau 39. Le détail des types d'associations est décrit en annexe 15. Les espèces sont principalement seules ou associées à 1 ou 2 autres espèces dans une même particule ou agglomérat. Le cas du NaNO_3 est typique puisque cette espèce est présente dans 87 % (GS) et 95 % (Port) des particules analysées. Ces résultats confirment ceux obtenus par MEB-EDS. D'après les résultats exposés dans le tableau 39, 35 % (GS) et 29 % (Port) du des particules uniquement composées de NaNO_3 et 40 % (GS) et 46 % (Port) sont des agrégats riches en NaNO_3 . Dans ce cas, NaNO_3 est principalement associé au gypse, à la calcite ou encore aux oxydes de fer pour les particules prélevées à GS.

Tableau 39 : Nombre d'espèces et de phases majoritaires associées aux particules ou agglomérats en hiver 2006 à GS et au Port.

Nombre d'espèces / particule	Nombre de particules (en %)	
	GS	PORT
<u>1 espèce / particule</u>		
Phases majeures		
NaNO_3 solide	23	15
NaNO_3 déliquescent	12	14
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$ ou spinelles	4	0
Phases mineures (cf. annexe 15)	6	2
TOTAL	45	33
<u>2 espèces / particule</u>		
Phases majeures		
NaNO_3 solide + NaNO_3 déliquescent	3	7
NaNO_3 déliquescent + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	1
NaNO_3 solide + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$ ou spinelles	3	2
Phases mineures (cf. annexe 15)	10	11
TOTAL	20	27
<u>3 espèces / particule</u>		
Phases majeures		
NaNO_3 solide + NaNO_3 déliquescent + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10	3
Phases mineures (cf. annexe 15)	9	11
TOTAL	19	14
<u>4 espèces / particule</u> (cf. annexe 15)	4	4
<u>5 espèces / particule</u> (cf. annexe 15)	1	1
<u>Non identifiée</u>	11	21

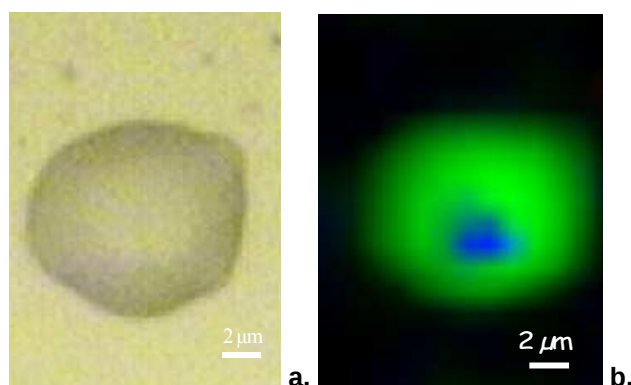
Les figures 105 à 109 présentent des exemples représentatifs de particules riches en NaNO_3 collectées au Port et à GS. Les particules, de la figure 105 sont constituées de NaNO_3 solide (rouge) et de NaNO_3 déliquescent (vert). Les particules représentées en bleue sur la figure présentent un spectre de mélange de NaNO_3 solide et déliquescent dont les spectres Raman n'ont pu être extraits séparément et traduisent un état d'hydratation intermédiaire. Ce type de particules représente la majorité des particules riches en nitrate de sodium analysées par MRS.

Figure 105 : Particules riches en NaNO_3 collectées au Port en hiver 2006 dans la fraction 10-2.5 μm . a. Image optique des particules b. Images moléculaires de NaNO_3 solide (rouge), NaNO_3 déliquescent (vert) et NaNO_3 hydraté (bleu).



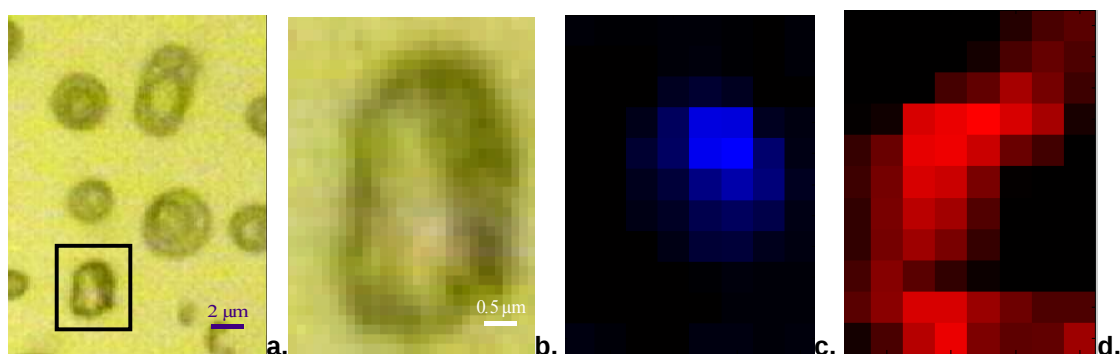
La figure 106 présente un exemple typique de mélange interne de particules de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en bleu sur la figure) et de NaNO_3 déliquescent (en vert sur la figure). La répartition spatiale des espèces moléculaires montre clairement la présence d'un noyau de gypse enrobé d'un *coating* déliquescent de nitrate de sodium.

Figure 106 : Particules riches en NaNO_3 collectées à GS en hiver 2006 dans la fraction 10-2.5 μm . a. Image optique (x100). b. images moléculaires de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bleu) et de NaNO_3 déliquescent (vert).



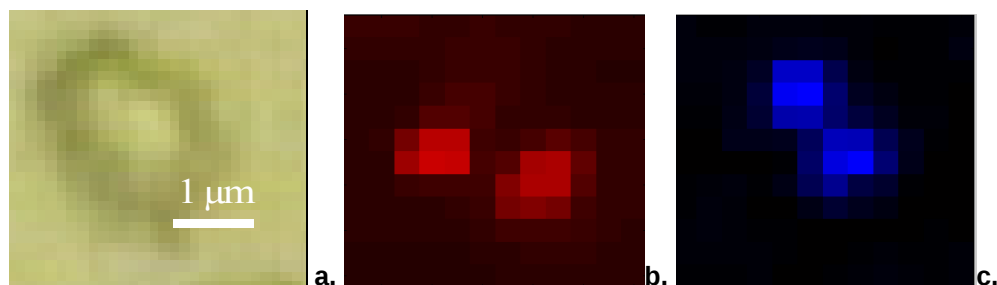
La figure 107 présente un exemple typique de particules collectées à GS dans la fraction 2.5-1 μm (Da) dans laquelle sont associés NaNO_3 et la calcite.

Figure 107 : Particules riches en NaNO_3 collectées à GS en hiver 2006 dans la fraction 2.5-1 μm . a. image optique. b. zoom de la particule encadrée (image optique). Images moléculaires de la particule encadrée : c. CaCO_3 d. NaNO_3



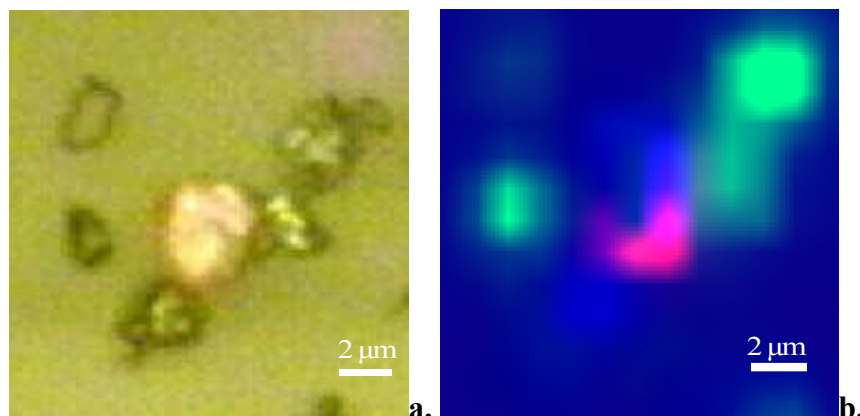
Enfin, la figure 108 présente un exemple typique d'un agglomérat de particules d'hématite submicroniques et de nitrate de sodium collecté à GS dans la fraction 2.5-1 μm .

Figure 108 : Particule collectée à GS en hiver 2006 dans la fraction 2.5-1 μm . a. Image optique (x100). b. Image raman de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ c. image raman de NaNO_3



L'échantillon collecté le soir du 27/02/2007 à GS est riche en fer et zinc, et contenus dans les particules fines. Les images optiques montrent que ces particules sont présentes sous forme de petits agrégats plus ou moins cristallisés dont certains sont carbonés et sensibles sous le faisceau laser. La figure 109 présente un exemple d'agglomération de particules solides riche en oxydes de fer, de type hématite et magnétite, et de gypse.

Figure 109 : Particules collectées à GS en hiver dans la fraction 2.5-1 μm . a. Image optique (x100). b. Image Raman de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rouge), de Fe_3O_4 (bleu clair) et de $\text{CaSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (vert).



CONCLUSION

Dans les conditions de dépression caractérisées par des vents dominants du secteur Nord Ouest à Sud Ouest, les prélèvements effectués simultanément aux sites du Port et de Grande Synthe montrent d'importantes variations de la composition chimique globale de PM_{10} au cours du temps.

La classification hiérarchique des différentes concentrations en éléments, ions, EC et OC aux deux sites montre le caractère marin dominant des aérosols avec des apports locaux issues des activités urbaines et industrielles (sidérurgie, cimenterie, cokerie, ...). L'intensité de ces apports dépend essentiellement de la direction et de la vitesse du vent.

Les distributions des éléments et des ions présents dans les particules à GS, en fonction de leur diamètre aérodynamique, sont très semblables à celles obtenues en 2005 au même site. Cette constatation montre qu'en première approximation les profils granulométriques ne changent pas de façon importante.

La campagne hivernale 2006 a permis d'obtenir des résultats sur la composition chimique d'un grand nombre de particules individuelles en utilisant la technique MEB-EDS automatisée.

L'analyse moléculaire par microspectrométrie Raman automatisée sur un nombre important de particules et dans des conditions *in situ* montre que les poussières émises par les activités anthropiques s'agrègent rapidement dans l'air du voisinage des sources d'émissions sur les particules apportées par les masses d'air d'origine marine.

Nous n'avons aucune preuve de la nucléation et de la condensation d'espèces issues des polluants gazeux (CO_x , NO_x , O_3 etc...) sur les particules d'origine marine entre les deux sites de prélèvements.

Nous avons mis en évidence la formation de particules de sulfate d'ammonium issues probablement du SO_2 émis dans la zone d'étude.

Chapitre VI :

Régime Anticyclonique - Campagne
Estivale 2006

Les résultats de la campagne d'optimisation menée en été 2005, ont mis en évidence le rôle spécifique des activités industrielles et urbaines sur la qualité de l'air de l'agglomération de Dunkerque. Toutefois, cette étude s'est révélée incomplète, en particulier en ce qui concerne la distribution des éléments et des ions en fonction du diamètre aérodynamique des particules. La campagne de prélèvement réalisée en été 2006 dans des conditions anticycloniques bien marquées a notamment pour objectif d'observer l'établissement d'une cellule de brise de mer. Ce chapitre est organisé de la même manière que les chapitres IV et V.

Le contexte météorologique et les mesures de polluants réglementés effectués sur la zone pendant la période sont exposés dans un premier paragraphe. Le second paragraphe fait état des évolutions temporelles des concentrations en éléments, en ions, en OC et en EC. La composition chimique des aérosols, collectés simultanément au port et à Grande Synthe, en fonction du diamètre aérodynamique des particules, est analysée dans un troisième paragraphe. Enfin, le dernier paragraphe est consacré à l'étude d'un nombre important de particules individuelles par les techniques automatisées de microscopie électronique et de microspectrométrie Raman.

1. Contexte météorologique et qualité de l'air

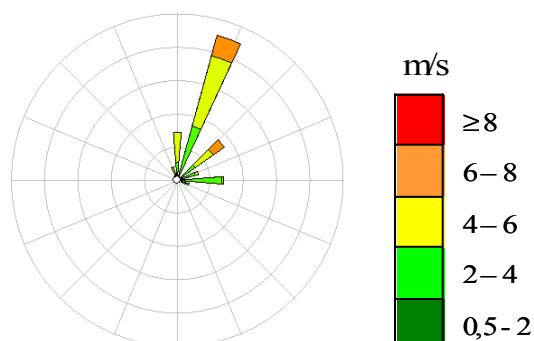
La campagne estivale s'est déroulée du 27 juin à 7h30 au 01 juillet à 8h30 (4 jours). Les conditions météorologiques, répertoriées dans le tableau 40, sont anticycloniques avec des températures élevées, conditions favorables en zone côtière à l'installation de cellules de brises de mer, avec des vents locaux journaliers de NNE (Figure 110). La campagne estivale s'inscrit dans les normales saisonnières.

Tableau 40 : Conditions météorologiques observées lors de la campagne estivale en 2006 (calculs effectués à partir des moyennes horaires).

<u>Température (°C)</u>		<u>Humidité Relative (%)</u>	
Moyenne ± écart-type	15,7 ± 1,9	Moyenne ± écart-type	81 ± 8
Minimum	11,3	Minimum	67
Maximum	19,2	Maximum	95
Moyenne nuit ²³	14,8 ± 1,5	Moyenne nuit	86 ± 4
Moyenne jour	15,7 ± 1,9	Moyenne jour	78 ± 7
Normale ^a	15,9 (juin – juillet)	Normale ^a	80 (juin – juillet)
<u>Pression (hPa)</u>		<u>Précipitations (mm)</u>	
Moyenne ± écart-type	1022,0 ± 1,6	somme	0
Minimum	1018,5	<u>Vitesse du vent (m/s)</u>	
Maximum	1024,8	Moyenne ± écart-type	3,2 ± 1,7
Moyenne nuit	1022,0 ± 1,8	Minimum	0,4
Moyenne jour	1022,4 ± 1,5	Maximum	6,6
<u>Rayonnement (W/m²)</u>		Moyenne nuit	2,0 ± 0,9
Moyenne ± écart-type	313 ± 322		
Maximum	859		

^a données Météo France.

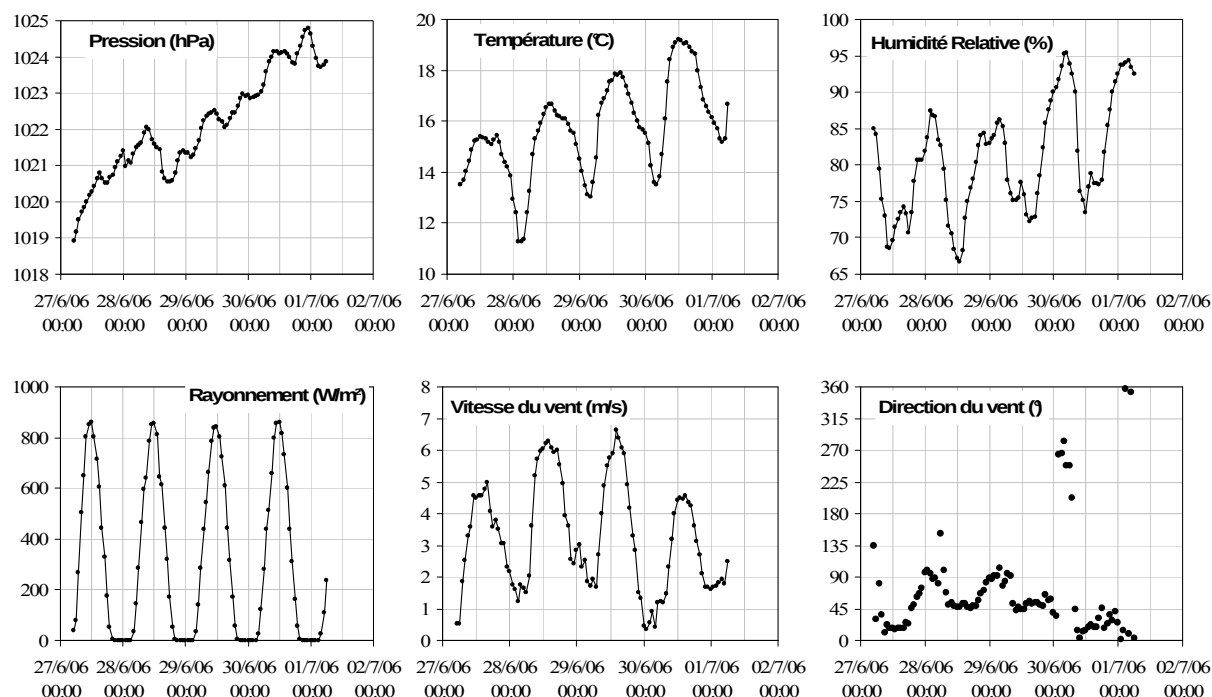
Figure 110 : Roses des vents de la campagne estivale de 2006



La figure 111 présente les évolutions temporelles des paramètres météorologiques observées au cours de la campagne estivale. La journée précédant la campagne est pluvieuse. Les conditions deviennent ensuite de plus en plus anticycloniques, caractérisées par une très nette alternance jour/nuit, telle que, la nuit, les températures et les vitesses des vents sont plus basses et l'humidité relative plus élevée. Des phénomènes de brise de mer/terre ont lieu tous les jours de la campagne. Ils sont marqués par des changements brutaux de la direction des vents. La direction des vents avant la brise est du secteur Est, ce qui représente environ 25 % des cas de brise de mer à Dunkerque (C. Talbot, communication personnelle).

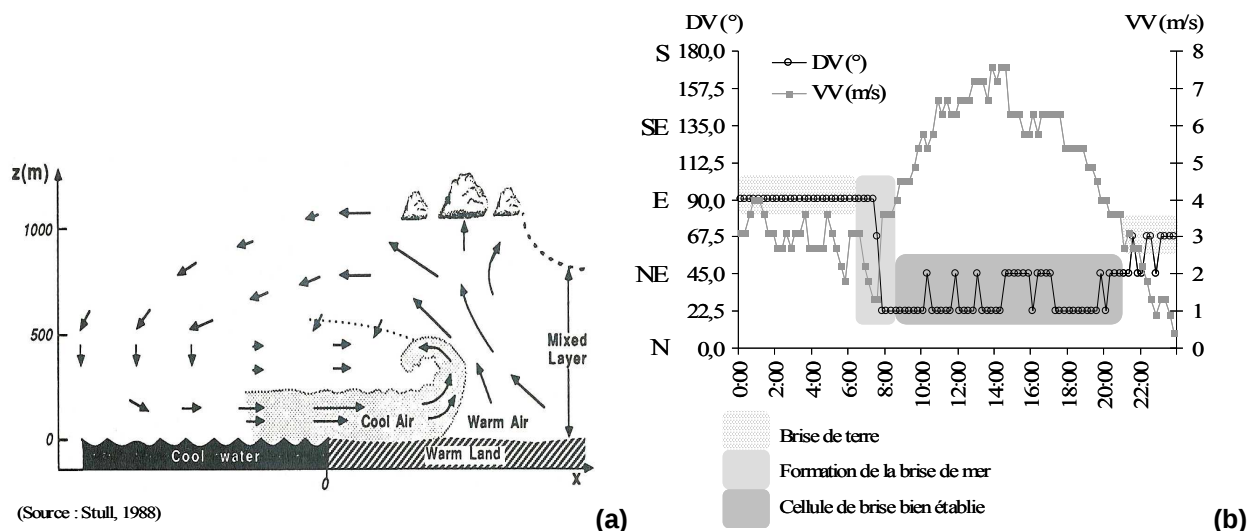
²³ Les cycles nyctéméraux (oscillation jour/nuit) sont déduits du rayonnement (en W/m²). L'été, la journée dure de [4h à 20h UTC] et la nuit de [20h à 4h UTC] et l'hiver, la journée dure de [7h à 18h UTC] et la nuit de [18h à 7h UTC].

Figure 111 : Evolutions temporelles des paramètres météorologiques au cours de la campagne estivale en 2006



Les brises de mer sont caractéristiques des zones côtières et s'installent en général lorsque les vents synoptiques sont faibles et que les journées sont chaudes et ensoleillées. Leur origine est la différence de température entre la mer et la terre. L'air plus chaud au-dessus de la terre s'élève créant une dépression et donc une circulation de la mer vers la terre. Le courant de retour en altitude est dû au déficit de pression au-dessus de la mer (Figure 112). La nuit, la mer se refroidit moins vite que la terre et nous observons alors une brise de terre (Stull, 1988). Ce phénomène est cependant moins marqué en raison des différences de températures moins importantes (Moppert, 2006).

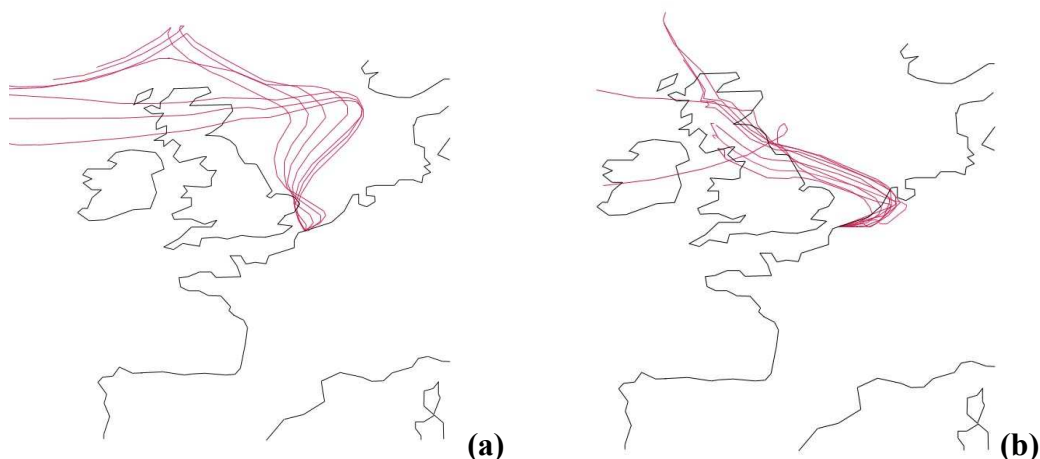
Figure 112 : (a) schéma simplifié d'une cellule de brise de mer ; (b) Evolutions journalières des directions et des vitesses de vent lors d'un phénomène de brise de mer. Exemple du 29 juin 2006 à Dunkerque. Les heures sont exprimées en UTC



Le cycle des brises de mer/terre conduit à un schéma particulier de dispersion et de réactivité des polluants émis dans la zone de brise (cf. chapitre III et annexe 11). Dans le scénario le plus simple, nous considérons que le vent synoptique est nul et que le sol est uniforme et peu urbanisé. La nuit, les polluants émis sur terre vont avoir tendance à être transportés vers la mer par la brise de terre. La masse d'air polluée sera alors remplacée par une masse d'air non polluée en provenance de la mer (Viana et al., 2005). Dès le déclenchement de la brise de mer, le jour, les masses d'air en provenance de la mer vont apporter de l'air marin non pollué mais également la pollution dispersée durant la nuit. Par conséquent, la brise de mer favorise une accumulation de polluants sur les terres alors que la brise de terre est plus favorable à la dispersion des polluants (Baumgardner et al., 2006). Le phénomène s'accroît lorsque le sol est fortement urbanisé ou industrialisé, formant ainsi un point chaud. La nuit, la différence de température entre la ville et le reste du sol plus froid crée une convergence des masses d'air vers la ville, ce qui a tendance à limiter l'influence de la brise de terre et donc à piéger une partie des polluants émis localement. Le jour, le gradient thermique entre la mer et la ville est plus important qu'entre la mer et le sol non urbanisé. La cellule de brise a tendance à commencer plus tôt et à être plus forte, amplifiant ainsi le piégeage des polluants (Lo et al., 2006). Le facteur qui peut améliorer la dispersion des polluants est la présence d'un vent synoptique conséquent capable de perturber la cellule de brise.

L'étude des rétrotrajectoires des masses d'air à 950 hPa calculées toutes les 6 heures montre une influence purement marine le 27 et le 28 juin 2006 et une autre plus continentale du 29 juin au 1^{er} juillet 2006. Les masses d'air traversent alors le nord du Royaume Uni, les Pays Bas et la Belgique avant d'arriver à Dunkerque (Figure 113).

Figure 113 : Cartes des rétrotrajectoires des masses d'air à 950 hPa : (a) secteur 1 du 27/06/06 0h au 28/06/06 18h et (b) secteur 2 du 29/06/06 0h au 01/07/06 0h



Le tableau 41 présente les concentrations moyennes en polluants réglementés, mesurées à GS et au Port, pendant les campagnes. Dans ce tableau ont été ajoutées les concentrations moyennes en ozone, enregistrées par ATMO Nord Pas-de-Calais aux stations de Gravelines et de Petite Synthe, ainsi que les concentrations moyennes en polluants pour l'année 2002 (cf. Chapitre III). Les concentrations en ozone sont élevées, ce qui témoigne d'une activité photochimique plus intense. Les concentrations en PM₁₀ et SO₂ montrent une hétérogénéité spatiale, avec des concentrations plus importantes à GS qu'au Port (PM₁₀GS $\approx$ 11 + PM₁₀Port). GS est soumise à une importante pollution en SO₂, avec une moyenne trois fois plus élevée que celle de 2002, et des valeurs horaires, qui dépassent la valeur limite recommandée par l'OMS (125 µg/m³). Cette pollution estivale est à même d'induire un impact sanitaire, puisque le site de GS est situé en plein coeur d'une zone résidentielle, plus particulièrement dans une école, siège d'un centre d'activités de plein air pour les enfants, pendant la période d'échantillonnage.

Tableau 41 : Statistiques descriptives des concentrations (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en PM_{10} , SO_2 , et NOx mesurées à GS et au Port et en O_3 mesurées aux stations de Gravelines et de Petite Synthe, en été 2006 et en 2002. Le pourcentage de valeurs disponibles est indiqué entre parenthèses.

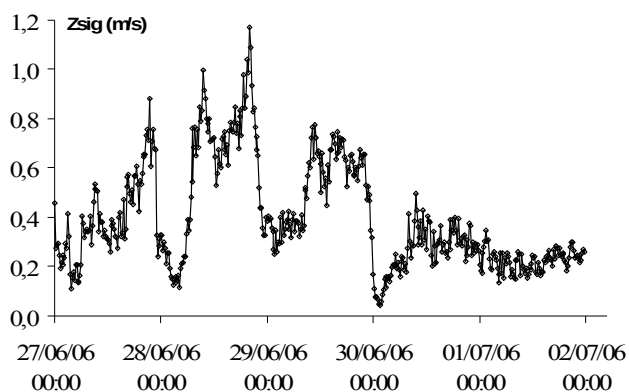
Site	GS	GS	PORT	PORT
Période	2002	Eté 2006	2002	Eté 2006
SO_2 moy	9 ± 14 (99%)	28 ± 36 (99%)	11 ± 25 (91%)	1 ± 1 (79%)
SO_2 min	0	0 (nuit)	0	0
SO_2 max	213	159 (jour)	551	5
SO_2 nuit	n.d.	10 ± 1	n.d.	1 ± 1
SO_2 jour	n.d.	30 ± 39	n.d.	1 ± 1
PM_{10} moy	24 ± 18 (99%)	29 ± 18 (97%)	n.d.	18 ± 8 (80%)
PM_{10} min	0	2 (nuit)	n.d.	0 (jour)
PM_{10} max	241	79 (jour)	n.d.	40 (nuit)
PM_{10} nuit	n.d.	23 ± 16	n.d.	20 ± 9
PM_{10} jour	n.d.	30 ± 19	n.d.	17 ± 7
NOx moy	n.d.	n.d.	n.d.	16 ± 12 (35%)
NOx min	n.d.	n.d.	n.d.	3 (nuit)
NOx max	n.d.	n.d.	n.d.	47 (jour)
NOx nuit	n.d.	n.d.	n.d.	20 ± 12
NOx jour	n.d.	n.d.	n.d.	12 ± 7
<u>O_3 moyen</u>				
Gravelines moy	45 ± 30 (99%)	57 ± 37 (100%)		
Petite Synthe moy	37 ± 28 (99%)	65 ± 41 (100%)		

n.d. non déterminé.

Les conditions journalières de pollution particulaire et de météorologie sont comparées aux régimes de qualité de l'air définis dans le chapitre III. Les journées de la campagne estivale appartiennent aux régimes associés aux clusters 2, 5 et 6, représentant respectivement 97, 48 et 31 jours au cours de l'année, soit presque la moitié.

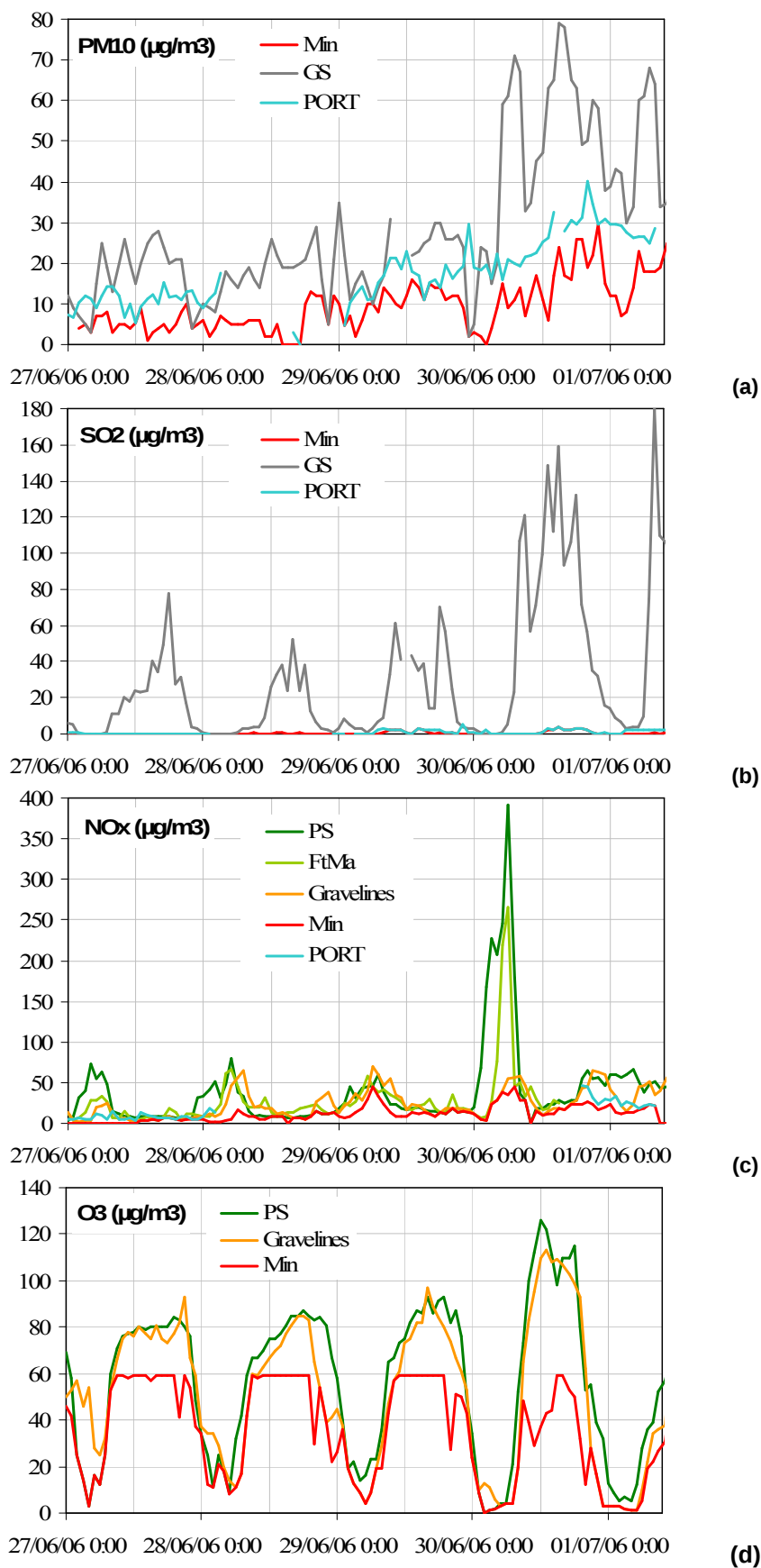
La journée du 30 juin 2006 se classe dans le régime associé au cluster 6, en raison d'importantes concentrations, à GS, en PM_{10} ($54 \pm 14 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) et en SO_2 ($58 \pm 52 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$). Un pic de NOx est également enregistré le 30/06/2006 à 8h local (heure de pointe) à Fort Mardyck (station industrielle) et à Petite Synthe (station périurbaine). Il est accompagné d'une hausse des PM_{10} à GS, St Pol et Petite Synthe, et du benzène, du toluène et de l'étylbenzène à St Pol (données ATMO). C'est à cette période que le « fond littoral » est le plus élevé en NOx . Cette journée est caractérisée par de la turbulence verticale faible, impliquant une dilution limitée des polluants par échange vertical (Gariazzo *et al.*, 2005). La turbulence verticale se traduit par le paramètre Zsig (en m/s), écart-type de la vitesse verticale, dont les variations sont présentées en figure 114.

**Figure 114 : Ecart-type de la vitesse verticale (en m/s) durant la campagne estivale de 2006
(mesures effectuées à l'Université de Dunkerque par anémomètre ultrasonique, LPCA)**



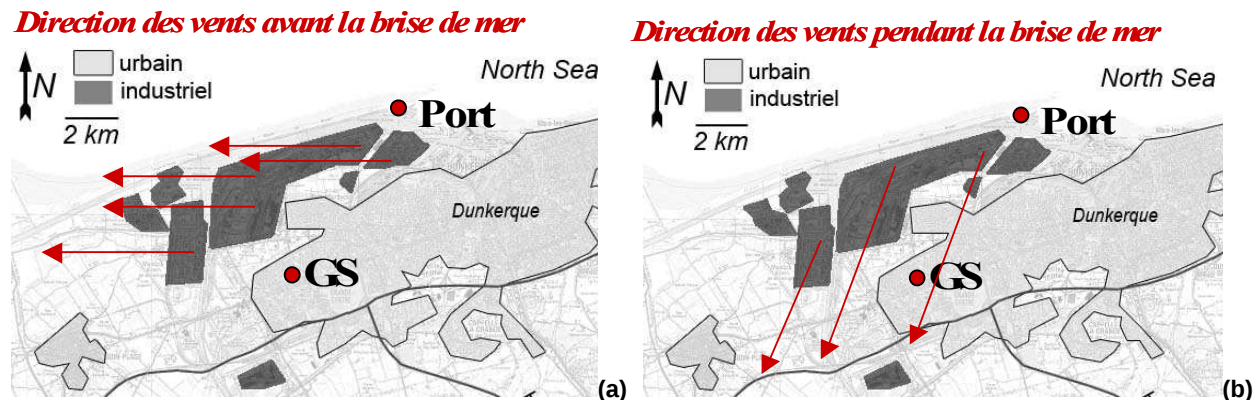
La figure 115 présente les évolutions des concentrations en PM_{10} et SO_2 , à GS et au Port, en NO_x , à Petite Synthe, à Fort Mardyck à Gravelines et au Port, et en O_3 , à Petite Synthe et à Gravelines.

Figure 115 : Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en (a) PM10 (GS et Port), (b) en SO_2 (GS et Port), (c) en NO_x (Port, Petite Synthe (PS), Fort Mardyck (FtMa) et Gravelines), et (d) en O_3 (Gravelines et PS) lors de la campagne estivale en 2006.



Le SO_2 à GS, les NO_x et O_3 présentent, comme les paramètres météorologiques, des cycles jour/nuit caractéristiques. Ils sont marqués par des concentrations en SO_2 , qui augmentent en début d'après-midi et qui deviennent quasi-nulles la nuit, et des concentrations en NO_x , qui sont maximales entre 4 et 7h TU (Figure 115b et c). Dans le cas des NO_x , les variations peuvent être liées à une augmentation au petit matin du trafic routier, les pics de concentrations apparaissant entre 6 et 9 heures (heures locales). Dans le cas du SO_2 , nous proposons le scénario suivant : la nuit les vents synoptiques proviennent de l'Est et, jusque 12h TU environ, GS n'est pas soumise aux émissions industrielles (Figure 116a). Dès la formation de la brise de mer, vers 12h TU, le vent au sol bascule au nord-est et GS est sous l'influence de la Z.I. (Figure 116b). Les cellules de brises de mer favorisent l'accumulation des émissions locales dans la zone d'étude et/ou peuvent ramener la pollution de la veille emmenée en mer par la brise. Les concentrations en SO_2 (mais aussi en PM_{10}) mesurées au Port sont proches du « fond littoral ». Puisque les vents varient de NNE à ESE, le Port est peu influencé par la Z.I. Cette station est bien en amont de la Z.I. durant cette campagne.

Figure 116 : Schéma de l'influence des émissions industrielles à GS et au Port durant la campagne estivale de 2006 : Direction des vents (a) avant et (b) pendant la brise de mer et localisation des stations.



Les concentrations en PM_{10} à GS et au Port augmentent au cours de la campagne, notamment à partir du 30/06/2006 à GS, en corrélation avec la pression atmosphérique ($\text{PM}_{10} = 5 \times P - 4620$ avec P , la pression en hPa. $r^2 = 0,72$). Les teneurs moyennes en PM_{10} sont de $14 \pm 5 \mu\text{g.m}^{-3}$ les trois premiers jours et de $27 \pm 5 \mu\text{g.m}^{-3}$, le 30 juin. Bien que le Port soit considéré en tant que site en amont de la Z.I., les concentrations en PM_{10} n'y sont donc pas négligeables. Les PM_{10} peuvent provenir du transport à grande échelle puisque les rétrotrajectoires passent, en fin de campagne, sur des zones anthropisées avant d'arriver à Dunkerque.

2. Evolution de la composition chimique des PM₁₀

Les concentrations moyennes en éléments, en ions, en EC et en OC sont présentées dans le tableau 42 pour les deux sites d'échantillonnage.

Tableau 42 : Concentrations moyennes en espèces dans les PM₁₀, collectés durant la campagne estivale en 2006, à GS (n = 8) et au Port (n = 7).

	GS						PORT							
Espèces	Moy	SD	CV%	Méd	Min	Max	Moy	SD	CV%	Méd	Min	Max	GS/PORT	
(a) Majeurs (µg.m ⁻³)														
NO ₃ ⁻	9,8	8,7	89	6,4	2,0	24,3	9,4	4,3	46	8,7	2,6	16,5	1,0	
SO ₄ ²⁻	6,8	5,1	75	4,8	1,2	15,2	4,8	2,2	46	3,9	2,1	7,7	1,4	
NH ₄ ⁺	5,4	5,0	93	3,2	0,5	13,5	4,3	2,7	63	4,4	0,4	8,3	1,3	
OC	4,4	1,9	43	3,9	2,4	8,0	4,0	1,2	30	4,1	2,3	5,6	1,1	
Cl ⁻	1,3	1,3	100	0,7	0,5	4,4	1,1	0,6	55	0,9	0,4	2,1	1,2	
Fe	1,0	1,3	130	0,6	<LD	4,1	0,4	0,4	100	0,5	<LD	1,0	2,5	
Ca	0,8	1,1	138	0,4	<LD	2,7	3,0	7,2	240	0,4	<LD	19,2	0,3	
EC	0,8	1,0	125	0,5	<LD	3,1	0,2	0,3	150	<LD	<LD	0,8	4,0	
Na ⁺	0,7	0,2	29	0,7	0,5	1,0	1,1	0,5	46	1,1	0,3	1,7	0,6	
K ⁺	0,3	0,5	167	0,1	<LD	1,4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	*	
V	0,11	0,04	40	0,1	0,03	0,1	0,06	0,03	50	<LD	<LD	0,1	1,8	
Zn	0,10	0,06	60	0,1	0,04	0,3	0,18	0,33	183	<LD	<LD	0,9	0,6	
(b) Mineurs (ng.m ⁻³)														
Mn	46,7	37,1	79	31,5	12,4	115,2	31,0	56,9	184	9,4	5,9	159,6	1,5	
Pb	42,3	47,8	113	21,5	7,8	147,9	26,9	48,1	179	8,8	4,6	135,4	1,6	
La	11,2	11,9	106	8,2	1,1 ²	36,0	*	*	*	*	*	*	*	
Cr	10,2	7,0	69	7,7	5,2 ¹	26,4	10,8	17,1	158	3,7	<LD	46,1	0,9	
Cu	9,3	11,4	123	6,0	<LD	27,6	4,3	5,6	130	4,2	<LD	15,6	2,2	
Rb	6,8	9,9	146	2,4	0,5	28,6	0,8	0,5	63	1,0	0,3	1,3	8,5	
(c) Traces (ng.m ⁻³)														
Sb	2,5	2,1	84	1,6	0,7	6,1	1,0	0,7	70	1,0	0,2	2,3	2,5	
As	1,5	1,2	80	1,1	0,2 ¹	3,1	1,6	2,3	144	1,0	<LD	6,6	0,9	
Cs	1,4	2,1	150	0,3	<LD	5,8	0,1	0,1	100	0,1	<LD	0,2	14,0	
Cd	0,9	1,3	144	0,3	<LD	3,5	0,5	0,7	140	0,4	<LD	1,9	1,8	
Bi	0,6	0,8	133	0,2	<LD	2,2	0,7	0,8	114	0,7	<LD	2,2	0,9	

Moy : moyenne ; SD : écart-type ; CV% : Coefficient de variation (en %) ; Méd : Médiane

¹ Valeur inférieure à la limite de quantification

² Valeur inférieure à la valeur maximale du blanc terrain (BT max)

³ Zn mesuré par ICP-MS

* Btmax > 20 % de la concentration moyenne.

Le bilan massique est effectué suivant la même méthodologie que celle définie dans le chapitre V. La somme des espèces considérées représente entre 89 et 223 % au Port et entre 53 et 118 % à GS (Tableau 43). Le bilan obtenu en été au Port est attribué à une défaillance technique du TEOM. Comme pour l'hiver 2006, les espèces inorganiques hydrosolubles, et en particulier le nitrate, sont celles qui participent le plus à la composition globale des PM₁₀, suivies de la fraction organique.

Tableau 43 : Bilan massique des PM₁₀. Les gammes de valeurs correspondent aux pourcentages massiques minimum et maximum. Les espèces indiquées sont celles participant le plus à la composition globale des PM₁₀. Les données hivernales sont également reportées dans ce tableau.

Date/Site	Somme	Nitrate	Nss-Sulfate	Ammonium	MO	Chlorure	Sodium	EC
Hiver/Port	65 – 116	3 – 30	2 – 14	2 – 15	5 – 46	2 – 27	1,4 – 17	<LD – 5
Hiver/GS	83 – 110	5 – 22	4 – 16	3 – 12	24 – 55	2 – 14	1,5 – 10	1,2 – 9
Eté/GS	53 – 118	9 – 40	8 – 33	3 – 22	18 – 33	0,7 – 3	1,2 – 5	<LD – 5

Afin de situer chaque prélèvement dans son contexte météorologique et de qualité de l'air, la figure 117 et 118 présente les moyennes sur 12h (pas de temps des prélèvements) des paramètres météorologiques et des concentrations en SO₂, NO_x, PM₁₀ et O₃. A partir du niveau de « fond littoral », il est possible d'estimer l'apport local de chacun des polluants (cf. chapitre V) : (1) PM₁₀ : entre 23 et 62 % au Port et entre 37 et 78 % à GS ; (2) SO₂ : aucun apport au Port et 100 % des apports à GS.

Figure 117 : Moyennes (12 heures) des paramètres météorologiques au cours de la campagne estivale en 2006.

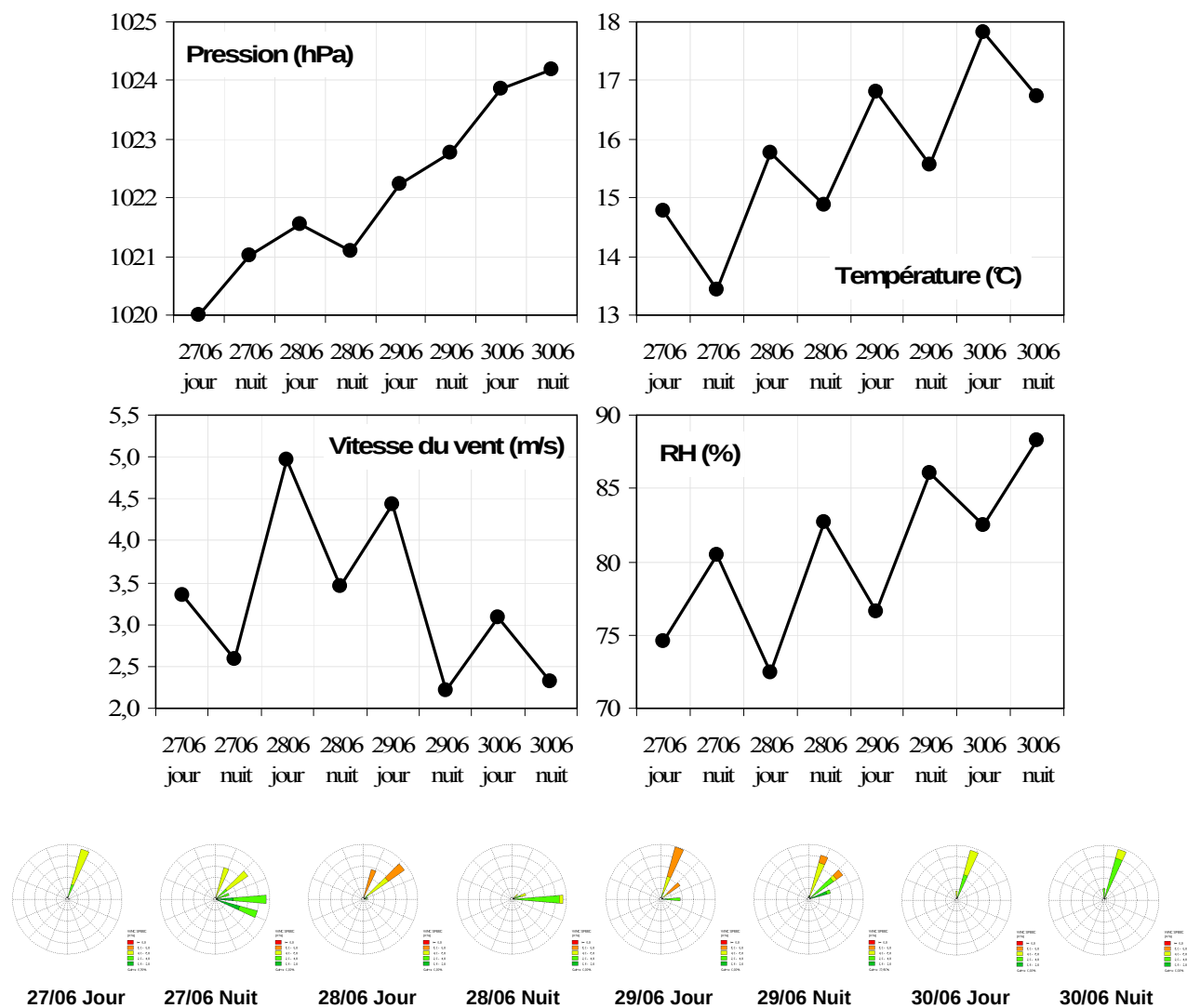
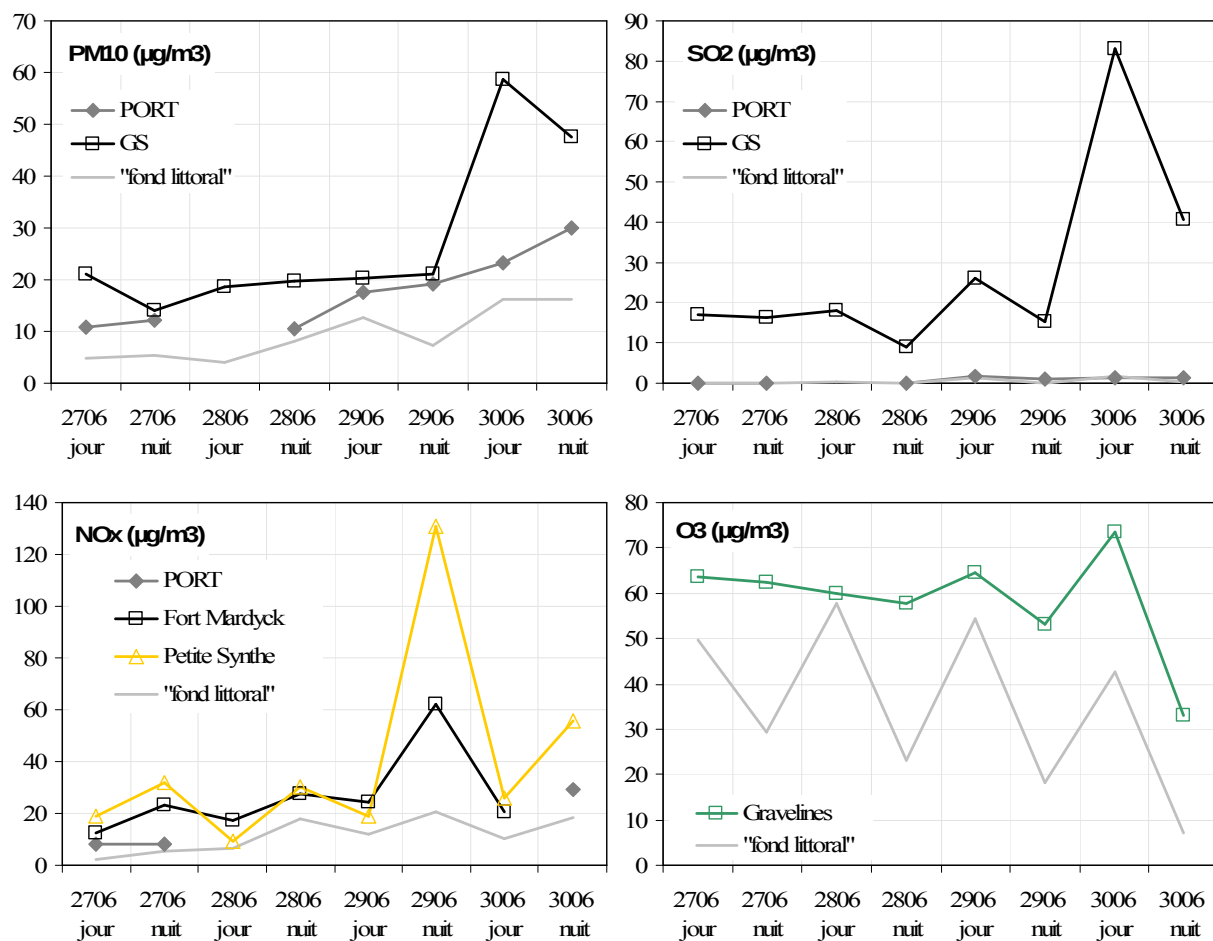
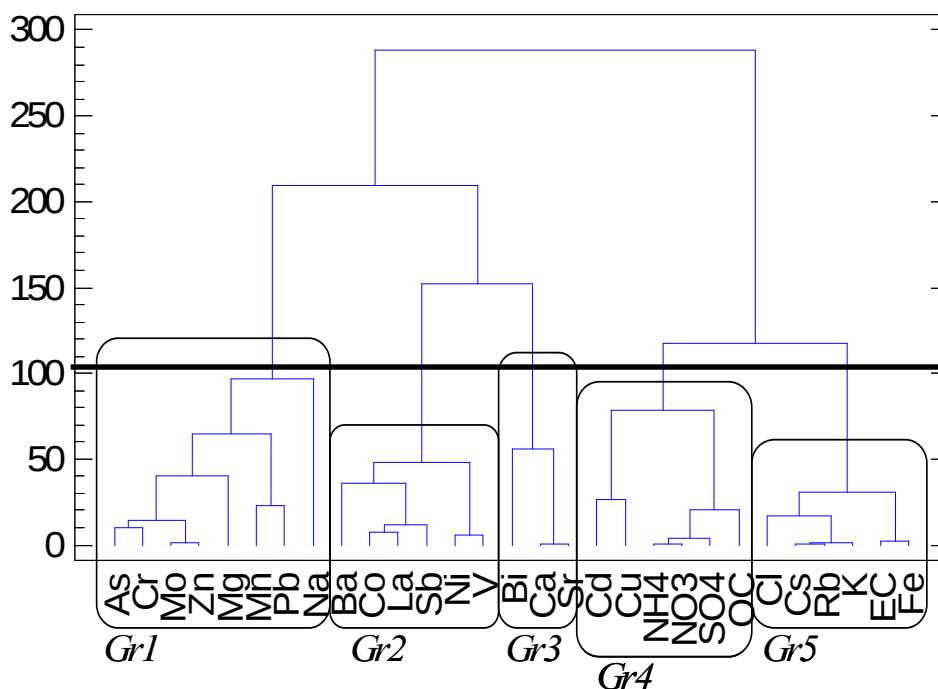


Figure 118 : Moyenne (12 heures) des concentrations en PM₁₀, SO₂, NOx et O₃ au cours de la campagne estivale en 2006



Les différentes espèces mesurées ont été classées hiérarchiquement selon la méthode de Ward selon la même méthodologie définie dans le chapitre V. La base de données comprend 29 variables (espèces chimiques) et 435 observations. 5 groupes ont été choisis. Le dendrogramme est présenté en figure 119.

Figure 119 : Classification hiérarchique selon la méthode de Ward des 29 variables correspondant aux 29 espèces quantifiées à GS et au Port durant la campagne estivale de 2006.

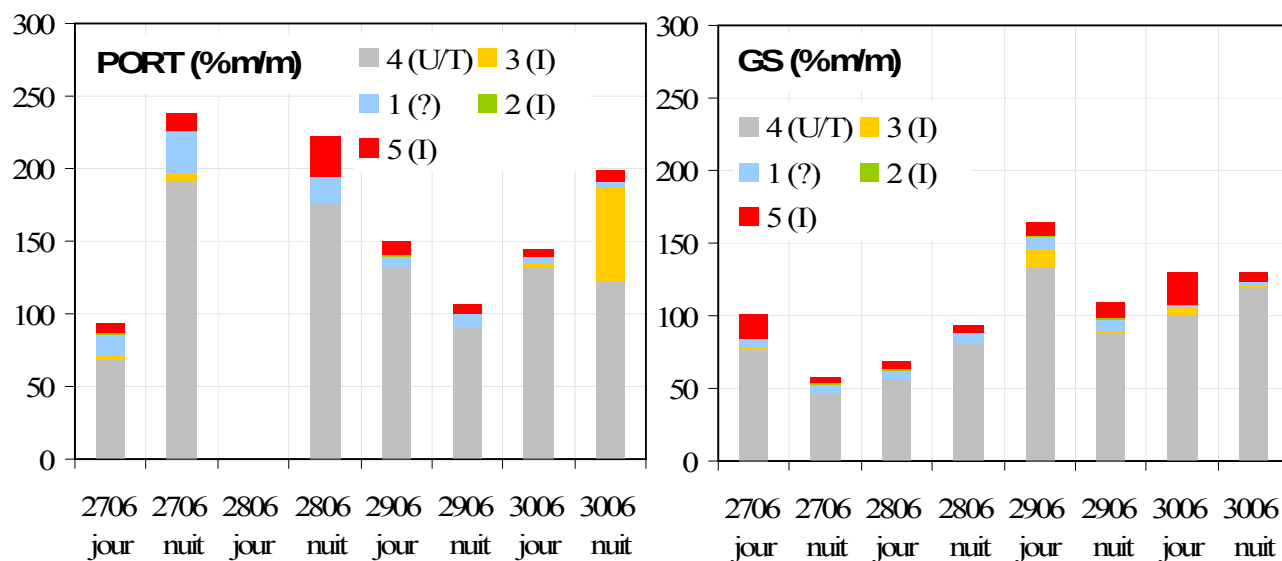


Certaines associations mises en évidence lors de la campagne hivernale, sont à nouveau observées en été. C'est le cas de : As, Cr et Mo (industrie des métaux, remise en suspension des particules du sol) ; de Ba et Sb (trafic) ; V et La (pétrochimie) ; Cu, NH_4^+ , NO_3^- et OC (urbain et trafic) et Cs et Rb (sidérurgie, atelier d'agglomération). Les groupes peuvent être attribués à une ou plusieurs sources d'émission :

- *groupe 1* : groupe « mixte »
- *groupe 2* : pétrochimie ;
- *groupe 3* : industrie ;
- *groupe 4* : urbain/trafic, pollution à grande échelle ;
- *groupe 5* : sidérurgie ;

Pour chaque prélèvement, la participation de chacun des groupes à la masse des PM_{10} est présentée en figure 120. Au Port, nous retrouvons la large surestimation des pourcentages massiques liés à un problème de mesure des PM_{10} (cf. tableau 43). Comme en hiver, le groupe « trafic/urbain » est dominant dans les PM_{10} . En ce qui concerne les sources industrielles, le groupe 5 (sidérurgie) participe le plus à la masse des PM_{10} (entre 5 et 22 % massique à GS). Le groupe 2 (pétrochimie) est le moins abondant (< 2 % massique).

Figure 120 : Pourcentages massiques de chaque groupe au cours de la campagne estivale de 2006, au Port et à GS.

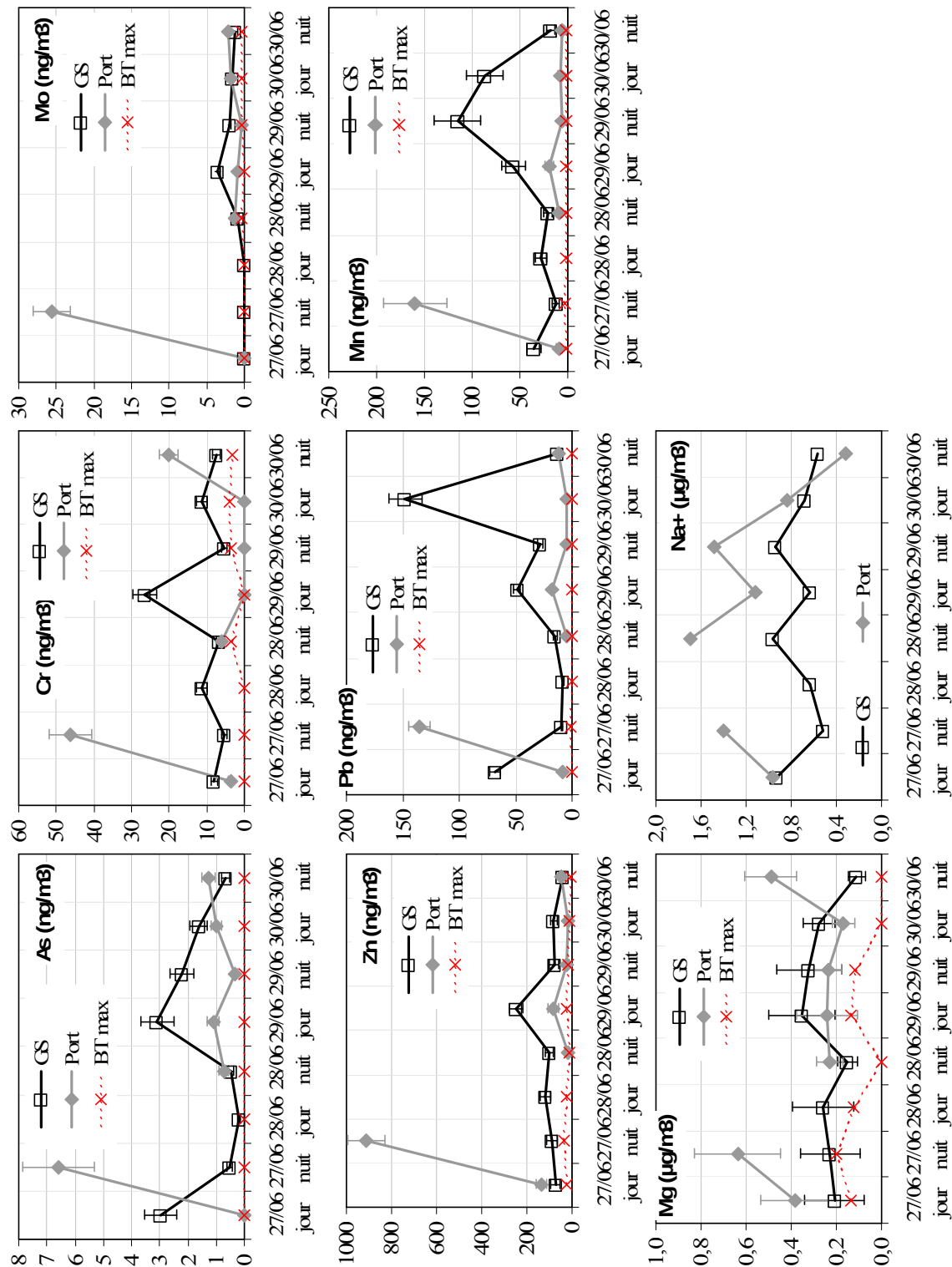


Les variations des concentrations pendant la campagne sont interprétées par groupe.

- **Groupe 1 (As, Cr, Mo, Zn, Mg, Mn, Pb, Na⁺)**

Toutes ces espèces, sauf le sodium, sont marquées par des concentrations différentes entre les deux sites, qui témoignent de l'influence de sources locales dans le parcours de la masse d'air entre le Port et GS (figure 121). A GS, les concentrations maximales en As, Cr, Mo et Zn sont observées la journée du 29/06/2006. L'évolution de la concentration de Pb présente un maximum le 30/06/2006 et un pic moins intense le 29/06/2006. Une telle alternance peut s'expliquer par les phénomènes de brises de mer, notamment marquées le 29/06/2006, concentrant, le jour les polluants sur l'agglomération. A GS, les teneurs maximales en Mn, issu de l'industrie ferromanganèse, sont enregistrées la nuit du 29/06/2006 alors que les vitesses de vent sont les plus faibles.

Figure 121 : Evolutions des concentrations en As, Cr, Mo, Zn, Mn, Pb, Mg et Na⁺ au cours de la campagne estivale 2006 à GS (noir) et au Port (gris).
La valeur maximale du blanc terrain (BT max) est indiquée sur chaque graphe.

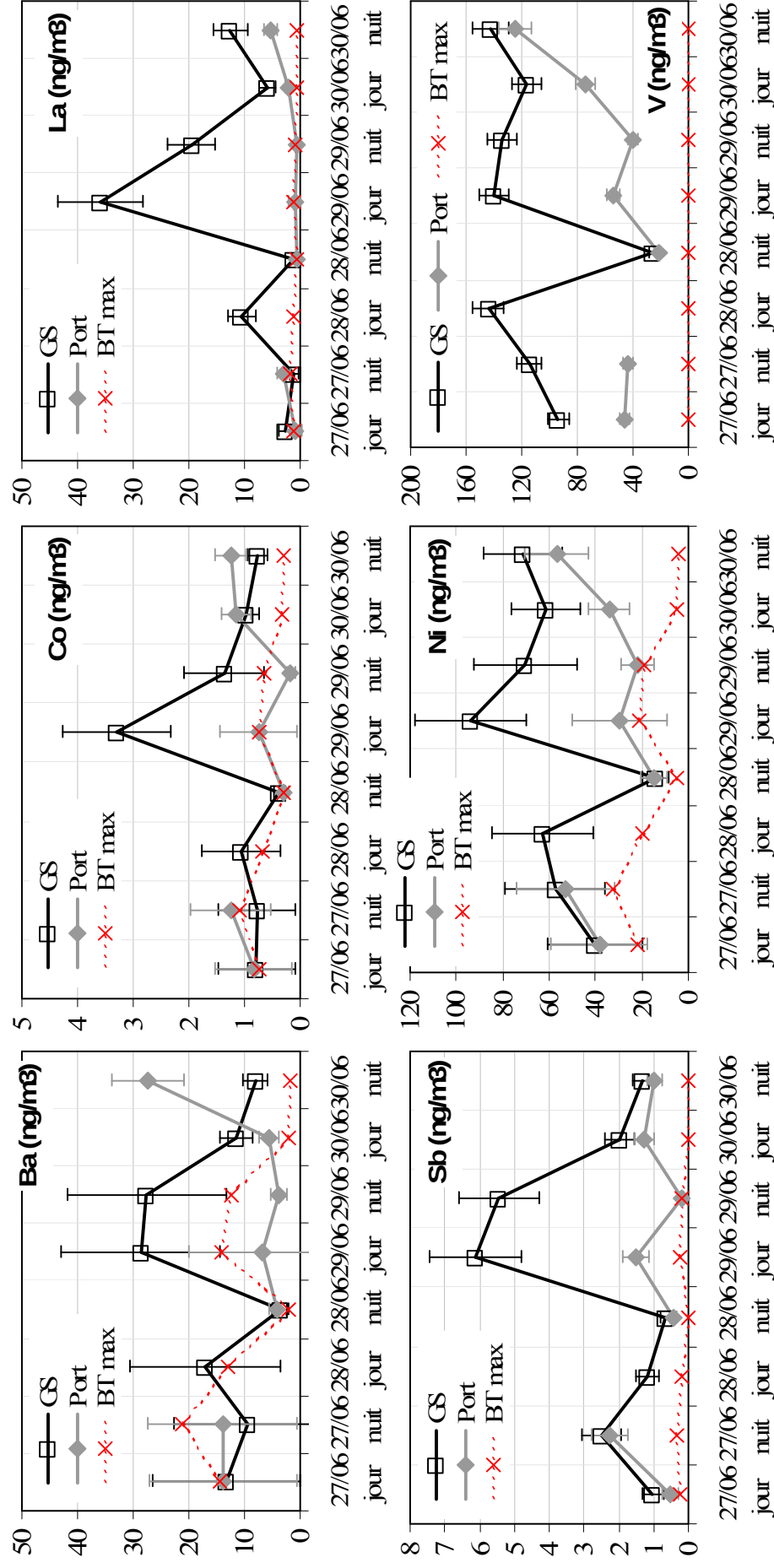


- **Groupe 2 (Ba, Co, La, Sb, Ni, V)**

Ce groupe est considéré comme représentatif de la source pétrochimique puisqu'il regroupe, notamment, Ni, V et La. Les concentrations à GS sont importantes la journée du 29/06/2006 (figure 122). Au Port, les concentrations sont relativement plus faibles mais augmentent toutefois lors des deux derniers prélèvements, alors que la pression atmosphérique dépasse les 1023 hPa.

Pour toutes les espèces, les concentrations minimales ainsi que le SO₂ sont observées la nuit du 28/06/2006 à GS, ce qui semble s'expliquer, soit, par une baisse de l'activité pétrochimique (Raffinerie située à l'Ouest des sites d'échantillonnage), soit par les vents de secteur Est balayant les émissions vers l'Ouest, hors de l'agglomération.

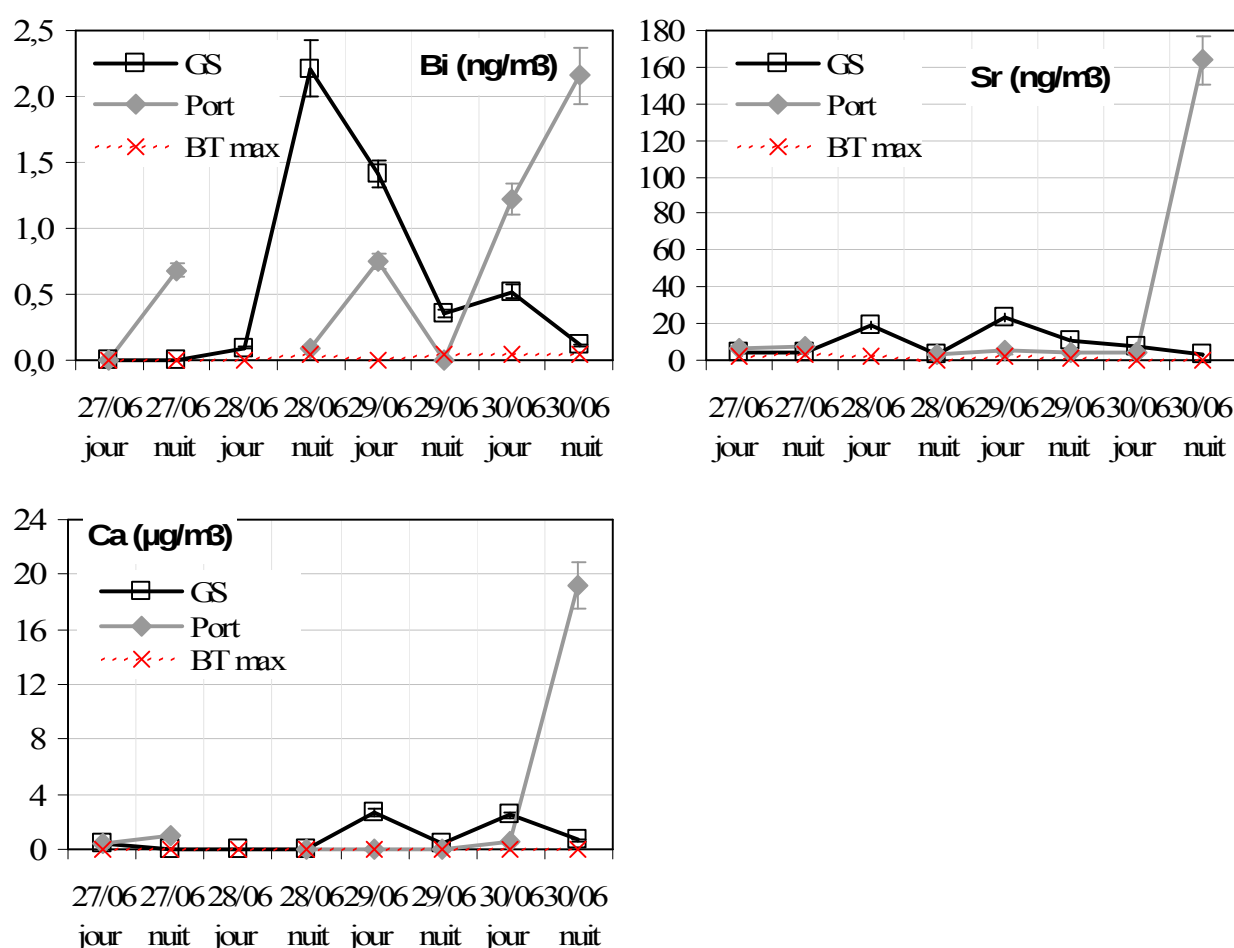
Figure 122 : Evolutions des concentrations en Ba, Co, La, Sb, Ni et V au cours de la campagne estivale 2006 à GS (noir) et au Port (gris).



- **Groupe 3 (Bi, Ca, Sr)**

Les concentrations en Bi, Ca et Sr mesurées à GS et au Port présentent un maximum la nuit du 30/06/2006 au Port (notamment Ca et Sr), qui peut être attribué à une émission locale (Figure 123). A GS, Bi a un comportement différent des autres éléments avec une concentration maximum la nuit du 28/06/2006. Pour Ca et Sr, les concentrations journalières à GS sont, d'une manière générale, plus élevées que les concentrations nocturnes, certainement en raison des phénomènes de brise de mer.

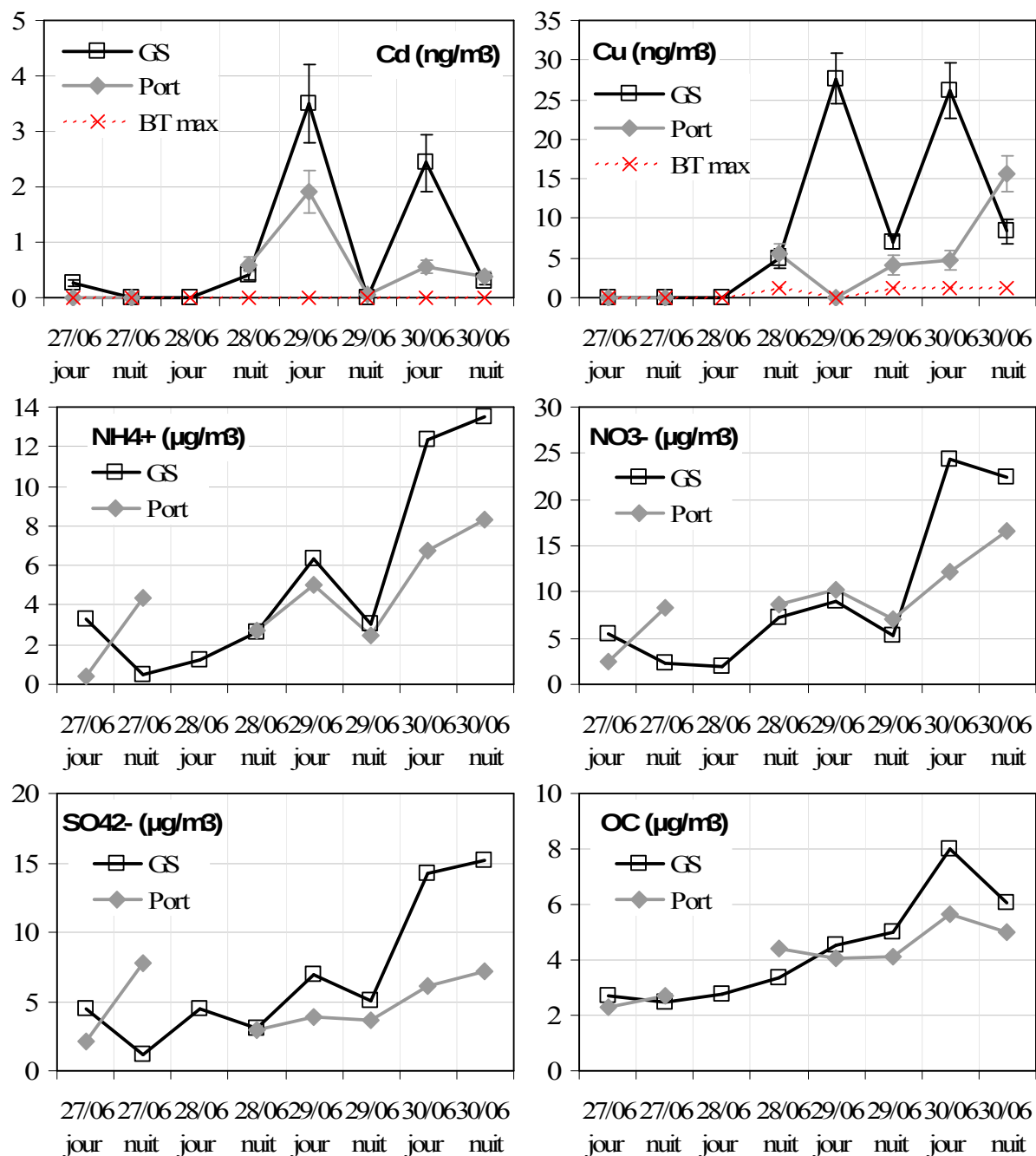
Figure 123 : Evolutions des concentrations en Bi, Ca et Sr au cours de la campagne estivale 2006 à GS (noir) et au Port (gris). La valeur maximale du blanc terrain (BT max) est indiquée sur chaque graphe.



- **Groupe 4 (Cd, Cu, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, OC)**

Ce groupe est représentatif de la source « urbaine/trafic ». Notons que Cd présent dans ce groupe était, en hiver, présent dans le cluster dit « sidérurgique ». Les profils temporels du cuivre et du cadmium se distinguent des autres composés de ce groupe par des amplitudes jour/nuit marquées à GS les 29 et 30 juin 2006 (Figure 124). Les concentrations en Cu et Cd sont respectivement 4 et 6 fois plus importantes le jour que la nuit et sont plus élevés à GS qu'au Port. L'influence de la brise de mer peut expliquer ces variations. Les ions et OC présentent des profils d'allure analogue avec des différences de concentrations entre GS et le Port plus faibles que pour Cd et Cu. Les concentrations les plus élevées sont observées la journée du 30 juin pour les deux sites. Ceci indique des conditions défavorables à la dispersion des polluants.

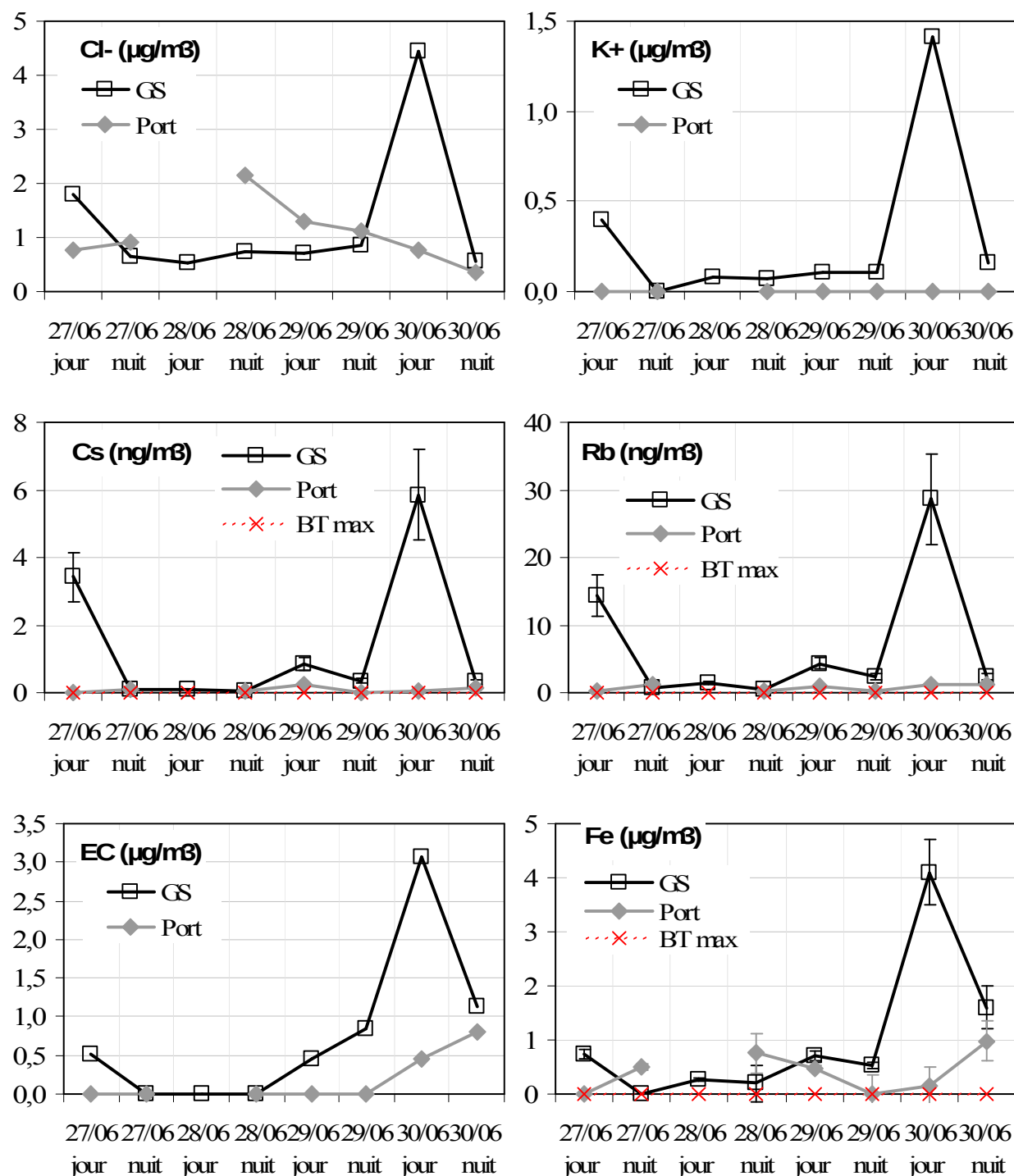
Figure 124 : Evolutions des concentrations en Cd, Cu, NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} et OC au cours de la campagne estivale 2006 à GS (noir) et au Port (gris). Les artéfacts négatifs sont pris en compte pour NH_4^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} (filtre en PTFE + filtre en cellulose)



- **Groupe 5 (Cl⁻, Cs, Rb, K⁺, EC et Fe)**

Ce groupe est attribué à la source sidérurgique. Les concentrations à GS sont particulièrement importantes la journée du 30 juin et dans une moindre mesure la journée du 27 juin 2006 (Figure 125). Au Port, les teneurs sont beaucoup plus faibles et pour la plupart inférieures aux limites de détection. L'apport spécifique des activités sidérurgiques aux PM₁₀ est évident. Notons que la technique de prélèvement des ions chlorure, nitrate, sulfate et ammonium a permis de s'affranchir des pertes par volatilisation (cf. chapitre II).

Figure 125 : Evolutions des concentrations en Cl^- , Cs, Rb, K^+ , EC et Fe au cours de la campagne estivale 2006 à GS (noir) et au Port (gris). Les artéfact négatifs sont pris en compte pour Cl^- (filtre en PTFE + filtre en cellulose)



3. Concentrations en éléments et ions en fonction du diamètre aérodynamique des particules

Deux prélèvements par impacteur (E)LPI ont été menés sur toute la période de la campagne, le premier au Port et le second à GS. Le tableau 44 résume les conditions d'échantillonnage.

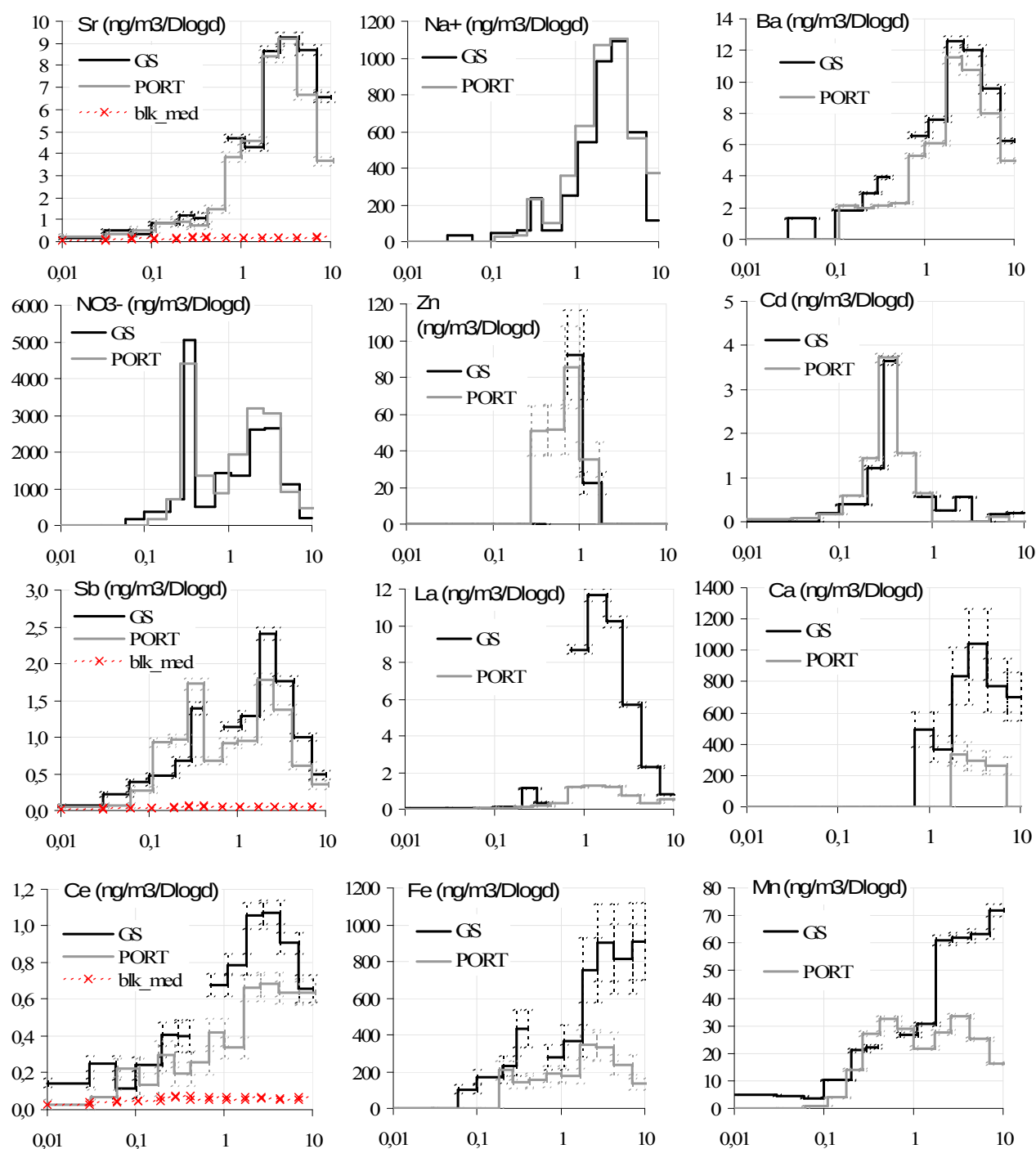
Tableau 44 : Description des prélèvements par impacteur (E)LPI

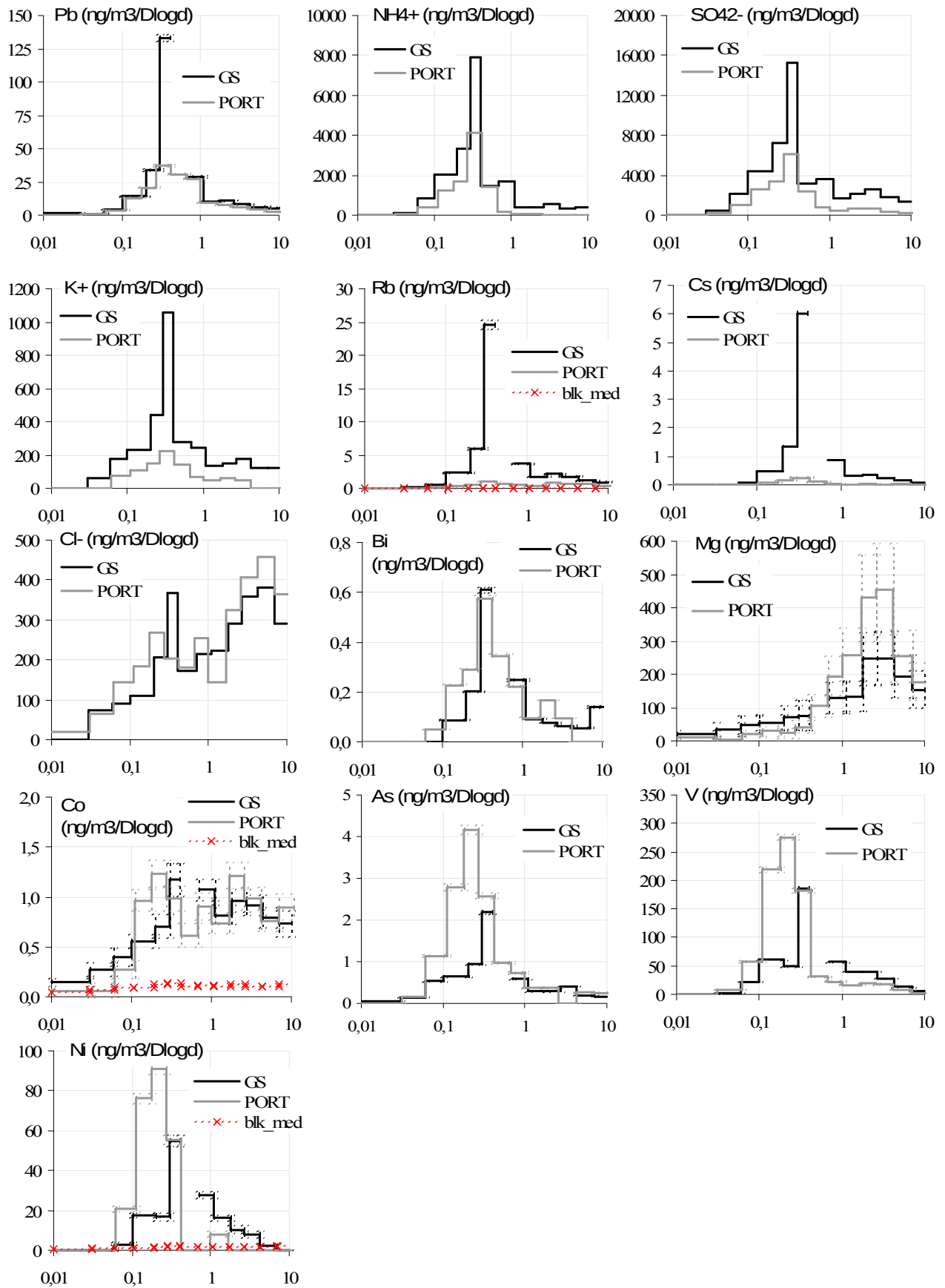
Début	Fin	Durée (h)	Débit (L/min)	Volume (m ³)	site	Espèces analysées
27/06/06	01/07/06	83	20	100,0	PORT	Métaux + Ions
27/06/06	01/07/06	96	10	57,8	GS	Métaux + Ions

A GS, les profils présentent une allure générale analogue à ceux obtenus au cours des prélèvements de 2005 et d'hiver 2006 (cf. chapitres IV et V). Ils ne sont donc pas décrits à nouveau dans ce chapitre. Nous avons porté notre attention sur la comparaison des profils granulométriques de la fraction inorganique, obtenus par les impacteurs situés en amont et en aval de la Z.I. La figure 126 présente les répartitions en taille de chacune des espèces détectables collectées à GS et au Port en été 2006.

Il aurait été intéressant de comptabiliser le nombre de particules en fonction de leur diamètre aérodynamique afin d'estimer la différence entre les deux sites Port et GS du nombre de particules dans les différents domaines de classes granulométriques pour mettre en évidence des phénomènes de nucléation, de coagulation ou de condensation dans la masse d'air entre les deux sites. Un essai a toutefois été effectué au site de GS, les 11 et 12/07/2005. La grande majorité des particules possède un diamètre aérodynamique d'environ 0,4 μm pour toute la période de prélèvement.

Figure 126 : Répartition en taille des espèces inorganiques (en ng/m³/Δlogd) collectées au Port et à GS en été 2006





Aucune différence significative n'est observée entre les deux sites pour Sr, Na⁺, Ba, Zn, Cd et Sb, ce qui montre que ces ions et éléments sont majoritairement présents dans la masse d'air qui aborde Dunkerque par le Nord Est. Les répartitions granulométriques de La, Ca, Ce, Fe, Mn, Pb, NH₄⁺, SO₄²⁻, K⁺, Rb, Cs et Cl⁻ sont analogues à GS et au Port mais les concentrations à GS sont bien plus importantes que celles au Port dans certains modes. La présence de la Z.I. sur le trajet des masses d'air entre le Port et GS participe donc clairement à la composition des PM₁₀ dans des domaines de diamètres aérodynamiques particuliers. Entre ces deux sites, nous remarquons que le mode supermicronique de La devient nettement plus important et qu'un mode submicronique apparaît. Nous remarquons également que l'atmosphère se charge en grosses particules contenant Fe, Mn et Ce. Il semblerait également qu'un mode submicronique de fer apparaisse. De la même manière, la masse des fines particules du domaine 0,3 – 0,4 µm contenant Pb, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, Rb et Cs augmente. Une source industrielle de sulfate d'ammonium est possible. En effet, afin de réduire les teneurs en dioxines et furannes dans les poussières atmosphériques issues de l'agglomération, l'usine sidérurgique de Dunkerque participe à une opération pilote d'injection d'urée en tant qu'inhibiteur (Cieplik *et al.*, 2003; Ruokojärvi *et al.*, 2001; Suzuki *et al.*, 2004; Visez, 2005). Sous l'effet de la chaleur, l'urée se décompose en ammoniac gazeux, qui réagit de façon irréversible avec les composés soufrés afin de former notamment du sulfate d'ammonium. Le mécanisme complexe est favorisé par une humidité relative élevée et par la présence de métaux de transition. En ce qui concerne Cl⁻, il apparaît un mode submicronique à GS, ce qui tend à confirmer la présence, dans les échantillons, de KCl émis localement. Enfin, le mode supermicronique de Ca est présent aux deux sites avec des concentrations à GS plus importantes qu'au Port. Un mode micronique apparaît à GS, mode non détectable au Port.

Pour certains étages supermicroniques, les concentrations en Cl⁻, Bi, Mg et Co sont plus importantes au Port qu'à GS. Ces observations s'expliquent par la proximité de la source marine au Port, source émettrice de Cl⁻ et Mg. Bi semble avoir un petit mode supermicronique au Port, mode inexistant à GS et Co, une masse plus importante dans les fines particules au Port. Il est difficile de donner une explication à ces observations.

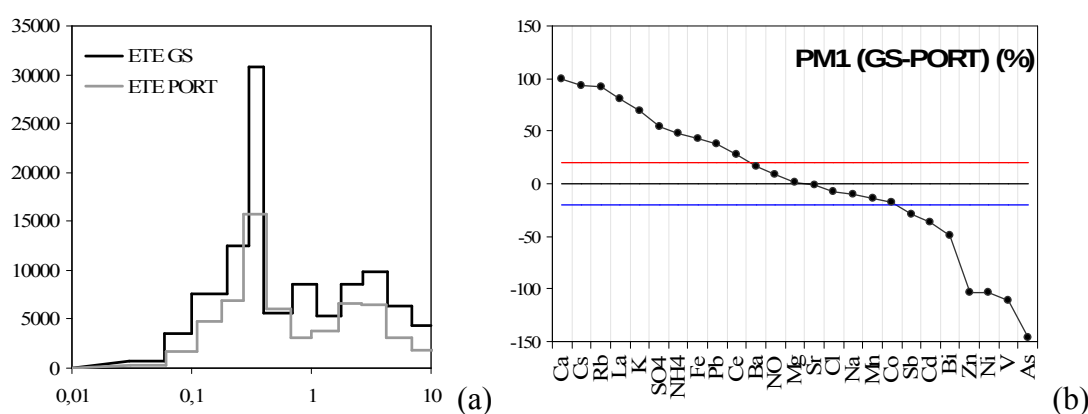
Enfin, la répartition peut rester unimodale submicronique sur les deux sites mais centrée sur des diamètres différents : 0,2 – 0,3 µm au Port et 0,3 – 0,4 µm à GS (As, V et Ni). V et Ni sont émis par la même source pétrochimique (raffinerie de lubrifiants). Ce comportement pourrait s'expliquer par des phénomènes de coagulation entre particules dans le parcours atmosphérique entre le Port et Grande Synthe.

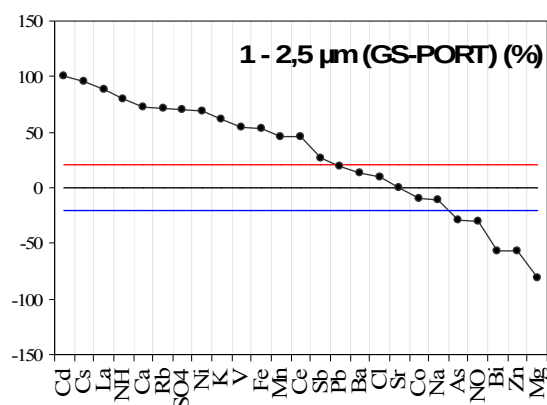
La figure 127a montre la répartition granulométrique des éléments et des ions (appelée fraction inorganique) dans les particules collectées aux deux sites. Les modes submicroniques et supermicroniques sont plus importants à GS qu'au Port et il apparaît un mode micronique intermédiaire à GS. Sur cette même figure sont tracées les différences, entre les deux sites, des concentrations en espèces (en %) dans les très fines (<1 µm) (Figure 127b), les fines (1 et 2,5 µm) (Figure 127c) et les grosses (2,5 et 10 µm) particules (Figure 127d). En raison des incertitudes sur la mesure, les concentrations dans chacune des classes de taille sont dites significativement différentes pour des écarts supérieurs à $\pm 20\%$. Nous pouvons donc observer que la présence de la Z.I. apporte les espèces suivantes dans la matière particulaire atmosphérique :

- Cs, Rb, La, K^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Fe, Pb, appartenant aux particules très fines ;
- Cd, Ce, La, SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca, Ni, K^+ , V, Fe, Mn, Ce et Sb appartenant aux particules fines ;
- Ni, Cs, K^+ , NH_4^+ , La, SO_4^{2-} , Sb, Ca, Fe, Ce, Bi, Mn, appartenant aux grosses particules.

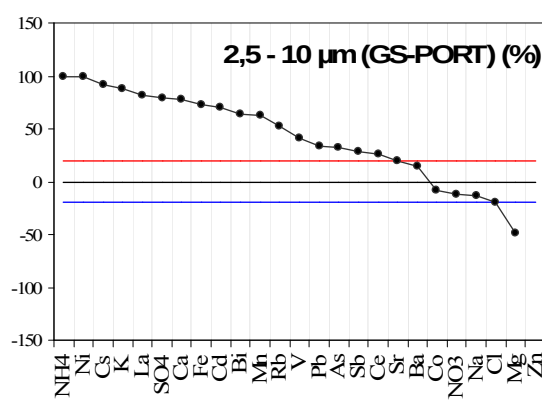
Notons que les concentrations en Zn, Cd et Bi mesurées dans les PM_{10} , sont beaucoup plus faibles à GS qu'au Port. Ceci s'explique par un biais engendré par une valeur manquante à GS (problème lors de la minéralisation).

Figure 127 : Répartition granulométrique de la fraction inorganique contenue dans les particules collectées à GS et au Port. Apport des sources locales (%) en éléments et en ions dans les particules (b) <1µm, (c) 1 - 2,5 µm et (d) 2,5 - 10 µm.





(c)



(d)

Comme détaillé au chapitre V, il est possible, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, de proposer une estimation de la spéciation des ions inorganiques majeures. La somme des concentrations moyennes des cations (NH_4^+ et Na^+) et celle des anions (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) sont approximativement égales et telles que :

- à GS, Somme cations = $0,330 \mu\text{eq.m}^{-3}$ et Somme anions = $0,336 \mu\text{eq.m}^{-3}$;
- au Port, Somme cations = $0,287 \mu\text{eq.m}^{-3}$ et Somme anions = $0,283 \mu\text{eq.m}^{-3}$.

Les calculs, présentés dans le tableau 45, montrent que la spéciation des ions inorganiques majeures est très semblable entre le site du Port et celui de GS. Par rapport à la campagne hivernale 2006, la campagne estivale 2006 semble présenter une abondance plus grande en nitrate d'ammonium et une proportion beaucoup plus faible de sels de sodium marins.

Tableau 45 : Estimation de la spéciation des ions inorganiques majeurs en été 2006

Espèces	$\mu\text{mol/m}^3$	Mode de calcul	%mol	$\mu\text{g/m}^3$	%masse
GS					
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,071	tout le sulfate	27	9,4	39
NH_4NO_3	0,158	tout l'ammonium résiduel	60	12,7	53
NaNO_3	0,000	tout le nitrate résiduel	0	0,0	0
NaCl	0,031	tout le sodium résiduel	12	1,8	7
Cl résiduel	0,006		2	0,2	1
TOTAL	0,266		100	24,0	100
PORT					
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,050	tout le sulfate	21	6,6	32
NH_4NO_3	0,139	tout l'ammonium résiduel	60	11,1	54
NaNO_3	0,013	tout le nitrate résiduel	5	1,1	5
NaCl	0,035	tout le sodium résiduel	15	2,1	10
Cl résiduel	-0,004		-2	-0,1	-1
TOTAL	0,233		100	20,7	100

4. Analyse des particules individuelles

Les caractéristiques et les conditions de prélèvement des échantillons de la campagne estivale pour l'analyse par MEB-EDS et Microspectrométrie Raman automatisées sont rappelées dans le tableau 46 (cf. chapitre V). 4143 particules ont été analysées par MEB-EDS automatisé dont 1784 collectées au Port et 2259 collectées à GS. De plus, 45674 μm^2 d'échantillon ont été balayés, μm par μm , par le faisceau Laser en microspectrométrie Raman. La plupart des cartographies Raman ont été enregistrées sur des échantillons de GS, site en aval de la Z.I. dans les conditions météorologiques rencontrées au cours de la campagne.

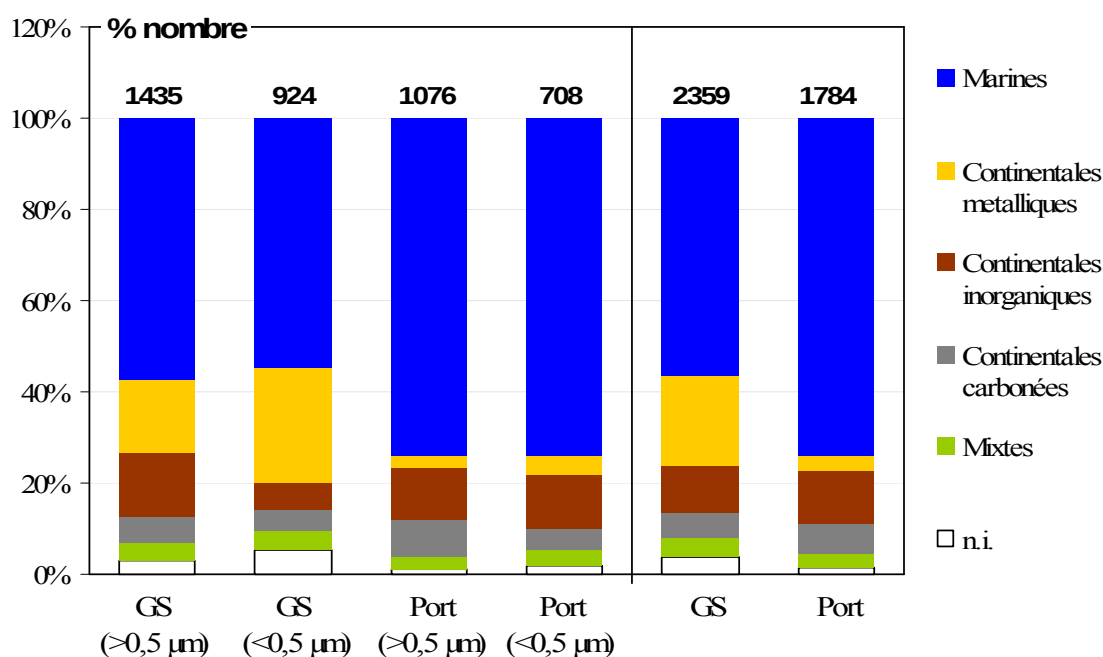
Tableau 46 : Caractéristiques des particules collectées lors des campagnes estivales en 200.

Conditions de prélèvement					
Sites	GS	PORT	GS	GS	PORT
Data	27/06	27/06	28/06	01/07	01/07
Heure (UTC)	16h53	18h06	05h20	04h50	06h33
Concentrations en polluants réglementées au cours du prélèvement					
PM ₁₀ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	28	10	16	34	26
SO ₂ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	34	0	0	4	2
NOx ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	n.d.	6	n.d.	n.d.	24
Conditions météorologiques au cours du prélèvement					
T (°C)	15,0	15,0	12	15,0	15,0
RH (%)	74	74	83	93	93
P (hPa)	1021	1021	1022	1024	1024
VV (m.s^{-1})	5,0	5,0	1,7	1,8	1,8
DV (°)	NNE & NE	NNE & NE	ENE	N	N
Nombre de particules analysées					
MEB-EDS	945	1036	926	488	748
MRS	n.a.	n.a.	78	>44 ^a	37 ^b
Surface balayée en MRS (μm^2)	n.a.	n.a.	16047	20167	9460

^a Echantillon collecté sur l'étage 1-2,5 μm sous forme d'agrégats non individualisés. ^b Etage 2,5-10 μm . n.a. non analysé.

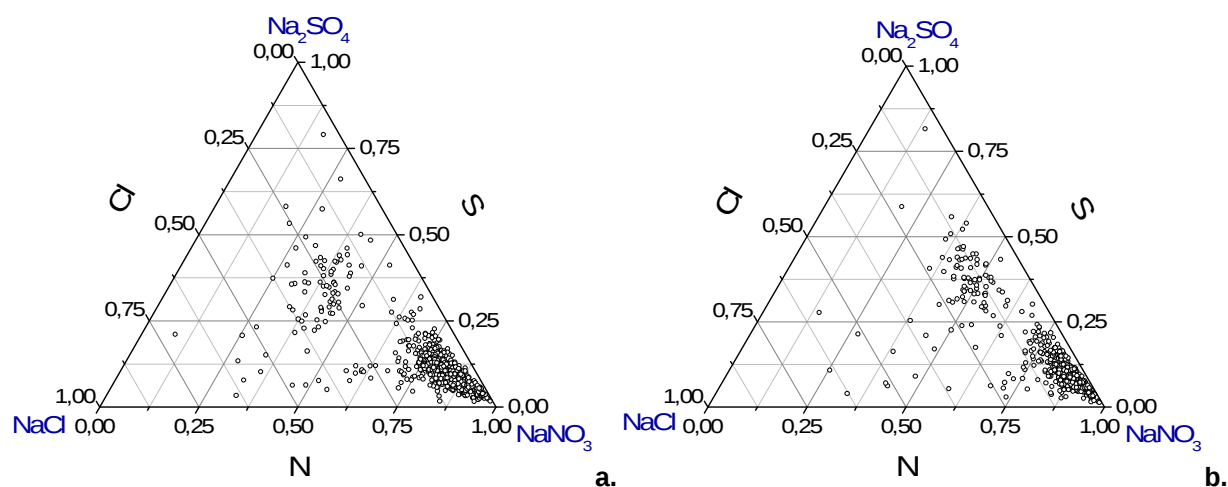
Le traitement HCA des résultats obtenus par MEB-EDS en mode automatique permet de classer les particules selon les types définis dans le chapitre V : « marines », « continentaux métalliques », « continentaux inorganiques », « continentaux carbonés », « mixtes » et « non identifiés ». Les particules, impactées sur les étages 10 – 2,5 μm et 2,5 – 1 μm , ont été regroupées pour le dénombrement. Les pourcentages en nombre, en fonction du diamètre géométrique, de chacun des types de particules collectées au Port et à GS sont présentés en figure 128. Les pourcentages de particules « continentales carbonées » et « inorganiques » ainsi que de particules « mixtes », sont peu différents aux deux sites d'échantillonnage. En revanche, GS se distingue du Port par de plus grandes quantités de particules de type « continentales métalliques » et la fraction « marine » est plus importante au Port.

Figure 128 : Proportion des différents types de particules (en % nombre) identifiés à GS et au Port au cours de la campagne estivale de 2006.



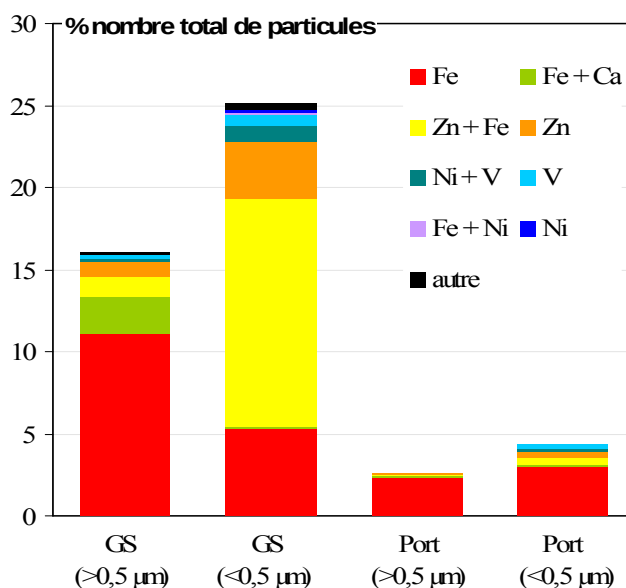
Les particules « marines » sont majoritaires dans les échantillons. Afin de mettre en évidence leur « vieillissement », les diagrammes de composition S, Cl, N ont été tracés à partir des données du Port (Figure 129a) et de celles de GS (Figure 129b.). Aucune différence significative n'est observée entre les deux diagrammes. Les particules tendent principalement vers le pôle NaNO_3 (association Na/N). Très peu de particules sont riches en chlore ce qui témoigne de la présence d'un aérosol marin ayant été complètement transformé par la réaction avec l'acide nitrique. De plus, un second nuage de points est observé sur les diagrammes et correspond à des particules riches en azote et en soufre et pauvres en chlore.

Figure 129 : Diagrammes de composition N/S/Cl des particules « marines » collectées (a) au Port et (b) à GS en été 2006



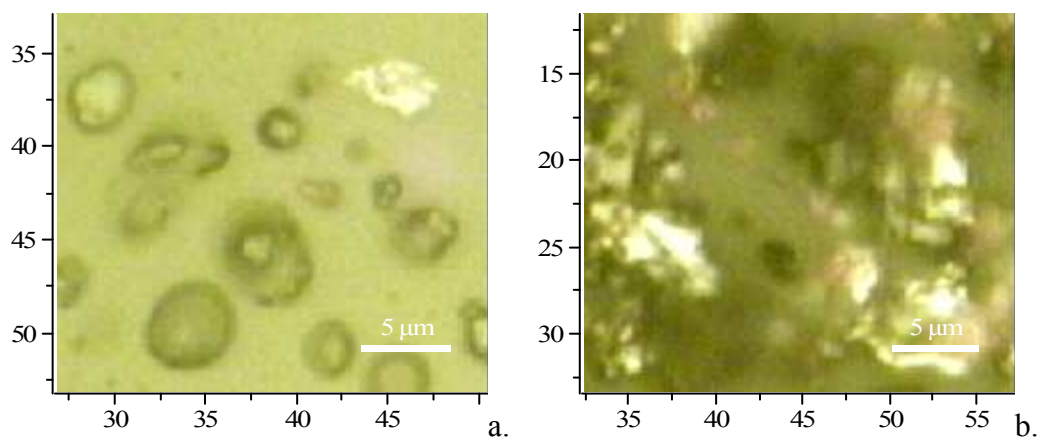
La figure 130 présente les éléments et associations d'éléments (autres que O et C) participant majoritairement à la composition des particules. Le fer est présent dans tous les échantillons et plus particulièrement dans les grosses particules prélevées à GS. Cette fraction se distingue également par la présence de l'association Fe/Ca. Les échantillons collectés à GS sont également caractérisés par une proportion importante de fines particules riches en Fe/Zn et en Zn.

Figure 130 : Numération des particules « continentales métalliques » en fonction de leur composition en été 2006.



Contrairement aux échantillons de la campagne hivernale, ceux de la campagne estivale sont essentiellement composés de particules d'apparence cristallisées et d'agréats (cf. annexe 16). Les spots d'impaction peuvent être particulièrement denses comme le montre la figure 131. Ainsi, les agglomérats qui composent l'échantillon 2,5 – 1 μm GS 01/07/2006 (matin) n'ont pas pu être traités en tant que particules individuelles.

Figure 131 : Images optiques de particules collectées lors de la campagne estivale de 2006. a. particules rondes déliquescentes et particules cristallisées. b. agglomérats cristallisés.



Le traitement simultané par les méthodes MCR des spectres de pixels enregistrés sur l'ensemble des échantillons prélevés en été (cf. chapitre II) a permis d'identifier les espèces moléculaires majeures. Elles sont répertoriées dans le tableau 47. Les 5 familles de composés mises en évidence lors de la campagne hivernale en 2006 sont, à nouveau, observées lors de la campagne estivale de 2006 : les carbonates, les nitrates, les sulfates, les phosphates et les oxydes de fer et spinelles. A GS, les espèces majeures sont les nitrates, les oxydes de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4) et spinelles, les sulfates et des carbonates.

**Tableau 47 : Familles de composés identifiées au Port et à GS en été 2006 par MRS. Les nombres de particules contenant chacune des espèces sont indiqués dans les colonnes de droite.
L'échantillon E2 GS 01/07/2006 (matin) n'a pas été considéré.**

Espèce	Formule	GS (nombre)	PORT (nombre)
Les carbonates			
Calcite	CaCO ₃	7	0
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	10	0
TOTAL		17	0
Les nitrates			
Nitrate de sodium	NaNO ₃ (cristallisé)	88	32
Nitrate de sodium	NaNO ₃ (déliquescents)	14	21
Nitrate d'ammonium ou de calcium	NH ₄ NO ₃ ou Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	13	3
TOTAL		115	57
Les sulfates			
Gypse	CaSO ₄ , 2H ₂ O	6	6
Sel déliquescents (sulfate ?)	-	19	2
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	11	1
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	2	0
TOTAL		38	57
Les phosphates			
Chloroapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, Cl, F)	1	0
TOTAL		1	0
Les oxydes de fer	α-Fe₂O₃, Fe₃O₄, α-FeOOH ou (X²⁺)(Y³⁺)₂(O²⁻)₄ (avec X = Mg, Zn, Fe, Mn et Y = Al, Fe, Mn, Cr)	47	4
Autres			
Carbone suie	-	4	0
Quartz	SiO ₂	7	0
Sulfure de fer	FeS ₂	0	1
Oxyde de plomb	Pb ₃ O ₄ et PbO	1	0
Inconnues	-	3	0
TOTAL		15	1
Pas de signal Raman	Total	1	3

Les associations d'espèces identifiées dans les échantillons prélevés au Port correspondent, en général, à des associations de NaNO₃ avec Na₂SO₄ ou du gypse. Le tableau 48 présente les associations moléculaires principalement identifiées dans les particules collectées à GS en été 2006.

Tableau 48 : associations moléculaires dans les échantillons de GS en été 2006. L'échantillon E2 GS 01/07/2006 (matin) n'a pas été considéré.

Nombre d'espèces / particule	Nombre de particules
<u>1 espèce / particule</u>	
Phases majeures	
NaNO ₃ (cristallisé)	32
Oxydes de fer et spinelles	14
Carbone	4
Phases mineures	5
TOTAL	55
<u>2 espèces / particule</u>	
Phases majeures	
NaNO ₃ (cristallisé) / oxydes de fer et spinelles	14
NaNO ₃ (cristallisé) / sulfate inconnu	5
Na ₂ CO ₃ / Na ₂ SO ₄	4
Phases mineures	13
TOTAL	36
<u>3 espèces / particule</u>	
Phases majeures	
NaNO ₃ (cristallisé) / NH ₄ NO ₃ ou Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O / sulfate inconnu	4
NaNO ₃ (cristallisé) / oxydes de fer et spinelles / Quartz	3
Phases mineures	12
TOTAL	19
<u>4 espèces / particule</u>	
Phases majeures	
NaNO ₃ (cristallisé) / NaNO ₃ (déliquescant) / CaSO ₄ , 2H ₂ O / Oxydes de fer et spinelles	3
Phases mineures	4
TOTAL	7
<u>5 espèces / particule</u>	
	4

La reconstruction des images élémentaires et moléculaires des particules ou agrégats permet de mettre en évidence les associations entre espèces. Différents types de particules représentatives rencontrés dans les échantillons collectés à GS en été 2006 et cartographiés en MRS et MEB-EDS sont présentés dans les figures suivantes. De même qu'au Port, les échantillons de GS contiennent des agrégats de NaNO₃ et KCl recouvertes d'une couche de sulfate. Les images élémentaires et moléculaires d'un agrégat typique sont présentées respectivement sur les figures 132 et 133. Ces résultats concordent avec les données d'analyse de MEB-EDS automatisées présentés précédemment.

Figure 132 : Agrégat prélevé à GS dans la fraction 10-2.5 μm (Da) analysée par MEB-EDS. (a) image électronique. Images X de (b) Na (c) K (d) S (e) N (f) Cl

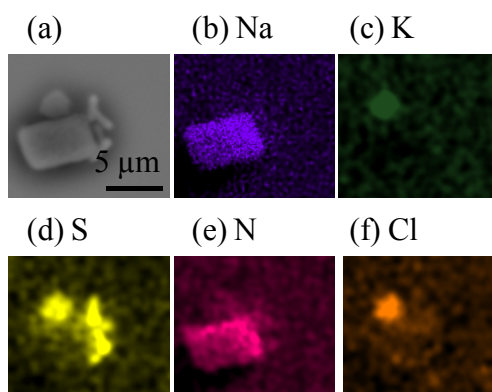
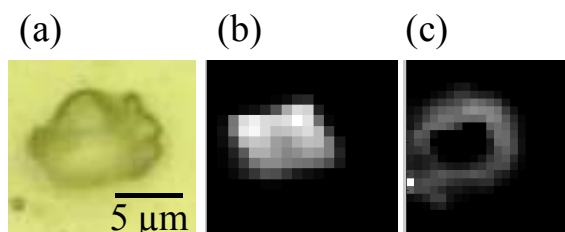
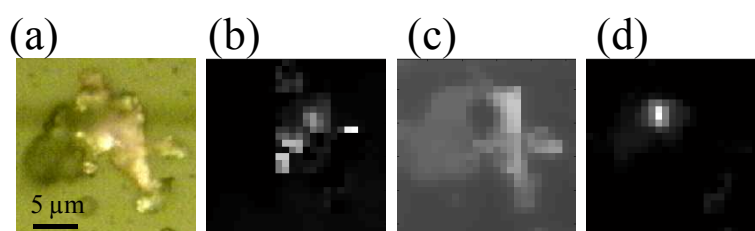


Figure 133 : Agrégat prélevé à GS dans la fraction 10-2.5 μm (Da) analysée par MRS. (a) image optique (X100). Images moléculaires de (b) NaNO_3 (c) sulfate



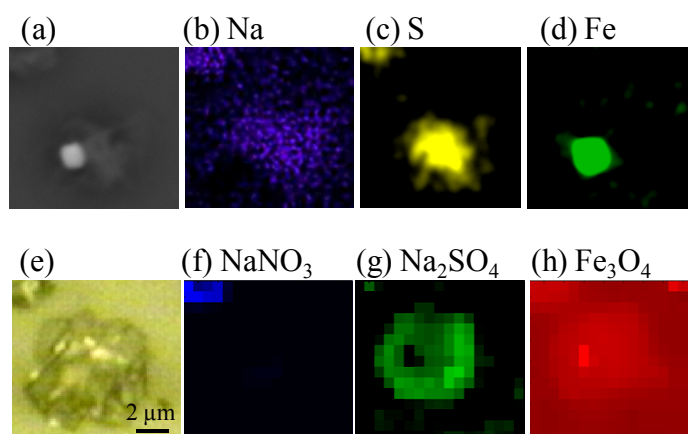
Les échantillons prélevés à GS lors de la campagne estivale 2006 se distinguent par le nombre important de particules riches en fer de type hématite, magnétite, goethite et spinelles. C'est particulièrement remarquable pour l'échantillon prélevé le matin du 01/07/06. Ces particules riches en fer sont trouvées dans tous les échantillons prélevés à GS autant sous la forme de particules isolées qu'associées à des particules de NaNO_3 majoritairement, et ce quelle que soit la fraction granulométrique analysée. La figure 134 présente un cas typique de l'association des oxydes de fer (hématite et spinelle) avec le nitrate de sodium dans un échantillon prélevé à GS dans la fraction 10-2.5 μm .

Figure 134 : Agglomérat riche en de fer collecté à GS dans la fraction 10-2.5 μm . (a) image optique. Images Raman de (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (c) spinelle (d) NaNO_3 .



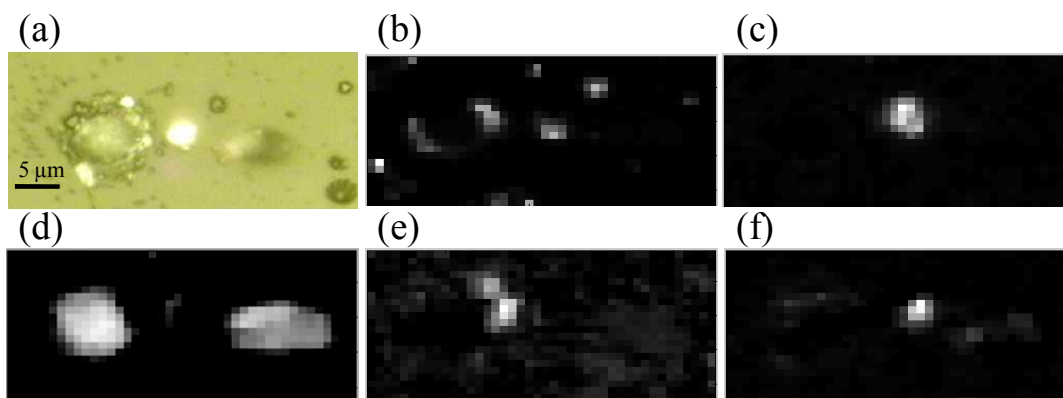
Dans les particules atmosphériques terrigènes, le fer II ou III est en général présent dans la structure cristalline des aluminosilicates ou sous forme d'oxydes de fer III (hématite, goethite) (Deguillaume *et al.*, 2005). Ces deux formes peuvent être également de nature anthropique : les « *fly ash* » émis par la combustion du charbon contiennent des aluminosilicates pouvant être riches en fer. Les procédés sidérurgiques à hautes températures émettent quant à eux des espèces métalliques sous forme gazeuse qui, une fois dans l'atmosphère, condensent sous forme de bille d'oxyde de fer. La particule étudiée en figure 135 semble être issue de ce dernier type de cas. L'imagerie Raman montre clairement l'association d'une particule de magnétite incluse dans une matrice identifiée comme étant du sulfate de sodium.

Figure 135 : Images élémentaires et moléculaires d'un agglomérat riche en oxyde de fer collecté à GS dans la fraction 10-2.5 μm . (a) image électronique. Images X de (b) Na (c) S (d) Fe. (e) Image optique. Images Raman de (f) NaNO_3 (g) Na_2SO_4 (h) Fe_3O_4



Enfin, des agrégats de particules microniques voire submicroniques ont été identifiés dans les fractions les plus fines des échantillons prélevés à GS, en particulier pour les prélèvements réalisés les jours où la concentration en PM_{10} est élevée. L'analyse MEB-EDS a révélé la présence de métaux tels que Pb, Cu, Cr, Zn, Fe, Mn, Ni, Ti, pour ces fines particules. Un exemple est donné figure 136. L'imagerie Raman montre clairement les associations entre espèces. Les oxydes métalliques PbO et ZnO sont essentiellement associés aux nitrates et sulfates de sodium.

Figure 136 : Agglomérats contenant des métaux prélevés à GS dans la fraction 2.5-1 μm (a) image optique (X100). Images Raman de (b) NaNO_3 (c) PbO (d) CaCO_3 (e) Na_2SO_4 (f) ZnO



CONCLUSION

La campagne de prélèvements, menée en été 2006 dans des conditions typiquement anticycloniques, confirme le rôle important des activités industrielles et urbaines de l'agglomération de Dunkerque sur la qualité de l'air en zone résidentielle. La rémanence des émissions et de poussières et de leur accumulation dans la couche limite de la troposphère de l'agglomération dunkerquoise a été mise en évidence par les analyses chimiques des PM_{10} collectées simultanément en deux sites situés en amont et en aval de la zone industrielle, par rapport aux vents dominants du secteur Nord Est. Des apports relativement importants en ions ammonium, nitrate et sulfate sont constatés au site de Grande Synthe, localisée en zone urbaine par rapport au site du Port. Par contre les apports en composés organiques (OC) non volatils à la masse d'air d'origine marine et fortement anthropisée est plus réduit. Les apports spécifiques en éléments typiques des rejets atmosphériques par les industries Fe, Mn, EC, K, Rb, Cs, Cd, Cu, La, ... sont clairement mis en évidence au site Grande Synthe.

La comparaison des teneurs en éléments, ions et fraction organique (OC) au cours du temps aux sites du port et de Grande Synthe montre que la dispersion des émissions locales est fortement conditionnée par la vitesse et la direction des vents (dispersion horizontale), par la hauteur de la couche limite (dispersion verticale). Il est important de noter qu'une alternance jour-nuit de nombreuses espèces chimiques est typique d'un phénomène local de brise de mer qui accumule dans une masse d'air peu renouvelée les émissions polluantes locales.

Les résultats des microanalyses de nombreuses particules d'aérosols collectées par impaction dans les fractions 10-2,5 et 2,5-1 μm montrent une composition moléculaire complexe au niveau des particules individuelles. Il a été démontré qu'entre les 2 sites les particules de poussières émises par les zones d'activité s'agglomèrent sur les particules d'origine marine et fortement anthropisées au sein d'une masse d'air provenant des zones côtières de la mer du Nord.

Conclusion

Le travail de thèse avait pour objectif l'étude de l'impact des activités industrielles et urbaines, dans une atmosphère marine, sur la pollution par les aérosols. L'agglomération de Dunkerque a été choisie comme représentative de nombreuses zones portuaires peuplées et industrialisées rencontrées dans le monde. A ce propos, un numéro spécial du périodique « *Atmospheric Environment* » (*Harbour and Air Quality*, 2007, vol 41, Issue 30) a été consacré à la première conférence sur la qualité de l'air dans les ports. Aux émissions issues du transport maritime, s'accompagnent le plus souvent celles des industries lourdes (pétrochimie, sidérurgie, ...) présentes dans ces zones.

L'originalité du travail présenté dans ce manuscrit porte sur la mise en œuvre de différentes techniques complémentaires afin de caractériser au mieux les aérosols collectés à Dunkerque. Afin de définir notre stratégie d'échantillonnage, une première étude a porté sur l'exploitation d'une longue série de mesures des polluants réglementés, NO_x, SO₂, O₃ et PM₁₀, par le réseau ATMO Nord Pas-de-Calais. La pollution est surveillée par dix stations disposées dans une superficie d'environ 65 km². Les résultats ont montré que les concentrations en PM₁₀ présentaient une certaine homogénéité spatiale, ponctuée par des pics de pollution, en particulier à proximité des industries. Il a été remarqué que la masse des PM₁₀ n'évoluait pas selon un schéma saisonnier particulier, contrairement à d'autres polluants tels que l'ozone. L'impact des sources urbaines et issues du trafic n'influence que légèrement les évolutions hebdomadaires et journalières des teneurs en PM₁₀. Les variations de l'épaisseur de la couche de mélange atmosphérique et de sa stabilité semblent jouer sur l'augmentation nocturne des concentrations, les échanges verticaux étant, en général, limités la nuit. Toutefois la masse des PM₁₀ est surtout influencée par les conditions météorologiques. Deux régimes principaux de pollution en PM₁₀ ont été distingués. Le premier est caractérisé par des teneurs importantes en particules et s'établit dans des contextes anticycloniques, qui se produisent pendant la moitié de l'année et en particulier en été. Le second régime induit une pollution plus limitée et apparaît dans des conditions dépressionnaires. L'étude a également révélé que le scénario le plus défavorable à la qualité de l'air pouvait être rencontré lors d'épisodes de brises de mer, situations typiques des zones côtières. Les régimes de pollution sont applicables à l'ensemble de la zone urbaine, hormis la station du Port localisée au nord de la zone industrielle.

Cette étude nous a permis de définir deux sites d'échantillonnage. Le premier est situé au sud de la zone d'activité côtière (GS) et le second au nord (Port). De plus, la fréquence des prélèvements a pu être limitée à 3 campagnes menées dans les deux régimes de pollution particulière.

En été ou en hiver, les PM_{10} sont majoritairement composés de NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , Cl^- et OC, en accord avec d'autres études menées dans des sites urbains à influence marine. La première campagne s'est déroulée en juillet 2005, dans des conditions anticycloniques caractérisées par des vents faibles de secteur NNE. Les analyses chimiques des éléments, des ions, de EC et de OC présents dans les PM_{10} au Port, ont révélé le caractère marin des aérosols et l'influence des masses d'air en provenance des pays bordant la mer du nord. Des apports locaux importants en NH_4^+ , Cd, Sb, Mn, Pb, Rb, Fe, Cs et Zn ont été constatés au site urbain de GS, en aval de la Z.I.. Parmi ces ions et éléments, certains sont des traceurs de sources industrielles, tels que Rb pour l'agglomération sidérurgique.

La seconde campagne a été menée en février 2006 dans des conditions dépressionnaires. Les vents de force et de direction très variables, de NO à SO, ne conduisent pas à un accroissement significatif des concentrations en PM_{10} entre le Port et GS. L'influence marine est importante à cette saison et peut atteindre jusqu'à 50 % de la masse des PM_{10} au Port en période de tempête. Les aérosols sont également caractérisés par des concentrations majeures en ions et éléments issues des émissions urbaines et du trafic (Ba, Cu, Sb, NH_4^+ , NO_3^- , Zn, OC et EC). Leurs concentrations évoluent conjointement aux deux sites de prélèvement témoignant d'une pollution à grande échelle et d'un mélange efficace des masses d'air. Les concentrations des espèces typiquement industrielles varient fortement au cours de la campagne en fonction des directions des vents.

La campagne de prélèvement menée en juin 2006 dans des conditions anticycloniques, confirme les résultats déjà obtenus en été 2005. Toutefois, l'influence locale d'un phénomène de brise de mer est un facteur supplémentaire de stagnation des polluants particuliers et gazeux dans l'agglomération. Des épisodes de pollution de PM_{10} ($> 80 \mu g/m^3$) ont été constatés dans la zone urbaine de GS. Les analyses chimiques des concentrations en certains composés, tels que SO_4^{2-} , Cd, Cu ou encore Pb, présents dans les PM_{10} montrent des fluctuations entre le jour et la nuit avec des teneurs plus importantes le jour. Ce phénomène semble être lié à l'effet des cycles de brises de mer/brise de terre.

Les distributions des éléments et des ions en fonction du diamètre aérodynamique des particules révèlent la présence de deux modes, l'un submicronique et l'autre supermicronique. Quels que soient la campagne et le site de prélèvement, les modes sont identiques pour une même espèce. Certaines d'entre elles, telles que V, As, Pb, SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cd et NO_3^- , possèdent un mode submicronique majoritaire, ce qui pourrait impliquer un effet sanitaire non négligeable.

Les résultats des microanalyses et imageries de nombreuses particules, par des techniques complémentaires, telles que la microspectrométrie d'émission X et de diffusion Raman, montrent une composition moléculaire complexe au niveau de la particule individuelle. La présence majoritaire de nitrate de sodium dans tous les échantillons montre que les particules d'origine marine étaient fortement influencées par des activités anthropiques situées en Allemagne, aux Pays Bas, au Royaume Uni et en Belgique. En outre, il a été démontré que, dans les masses d'air qui traversent l'agglomération de Dunkerque, les particules formées ou émises par les activités s'agglomèrent aux particules d'origine marine. L'imagerie TOF-SIMS a également permis de visualiser une fine couche de matière organique à la surface des particules, résultat rarement mis en évidence dans la littérature. Ainsi, les microanalyses appliquées aux particules impactées sur des supports apportent des informations sur les transformations de l'aérosol dans la couche de mélange au-dessus de l'agglomération de Dunkerque. Les particules marines très hygroscopiques de diamètre aérodynamique sub et supermicronique sont recouvertes d'un coating de matière organique d'origine naturelle ou anthropique. Elles peuvent s'agglomérer avec les fines particules de combustion issues des procédés industriels localisées dans la zone d'étude, et ainsi former des agrégats de composition mixte. Les agrégats sont également recouverts d'un film organique. La coagulation des particules d'origines industrielles et marines est observée malgré la courte distance entre les deux sites montrant ainsi une évolution rapide des particules dès leur émission. De tels résultats ont été précédemment mis en évidence par l'étude de Choël et al (2006). Des particules collectées en amont et en aval d'un complexe métallurgique Zn-Pb avaient alors été caractérisées par MEB-EDS. C'est sous cette forme d'agrégat que les particules sont potentiellement respirables et inhalables. Leur toxicité dépend alors de la nature, des quantités et de la solubilité des espèces les constituants.

Les résultats des travaux montrent la contribution des activités de la zone industrielle de Dunkerque à la qualité de l'air en zone urbaine en fonction des deux régimes atmosphériques prédominants. Dans des conditions anticycloniques estivales, les concentrations en ions et en certains éléments se situent dans les valeurs les plus élevées publiées pour des secteurs comparables.

Le caractère reproductible des tendances des pollutions particulières de la zone de Dunkerque, en fonction des régimes atmosphériques annuels, confère un pouvoir prédictif de la qualité de l'air ainsi que l'extension de cette étude à d'autres zones portuaires industrialisées et peuplées dans le monde. A partir de résultats de mesures analogues, il est probable que les modèles prédictifs des pollutions particulières pourront se développer au niveau régional. Les résultats de mesure des morphologies et de la spéciation au niveau de la particule individuelle sont des paramètres incontournables pour estimer les risques pour la santé humaine.

Les travaux décrits au cours de cette thèse ont mis en évidence la complexité de la composition des aérosols collectés à Dunkerque. La méthodologie employée s'est basée sur la description d'une atmosphère urbaine et industrielle jusqu'à l'analyse fine des particules individuelles en suspension. Cette méthodologie pourrait être appliquée à d'autres sites anthropisés. De plus, cette approche a permis d'évaluer la qualité de l'air et de mettre en valeur des phénomènes d'évolution des aérosols atmosphériques à petite échelle temporelle. En aval de la Z.I. côtière, les particules déliquescents sont riches en métaux de transition et recouvertes de composés organiques. La compréhension de l'évolution dans l'atmosphère de ces aérosols nécessite alors de plus amples investigations. Des études de laboratoire en conditions contrôlées et l'utilisation de techniques de micro et nano analyses complémentaires devraient permettre d'améliorer les connaissances sur les mécanismes de formation et de vieillissement des aérosols rencontrés en zone urbano-industrielle à influence marine.

Bibliographie

2006. IRENI: air quality research program study of the interactions of oxygenated volatile organic compounds with aerosols in a coastal industrial atmosphere (Dunkerque, France), IUAPPA, Lille, France.

Aboukaïs, A., Aïmoz, L., Alleman, L., Bocquet, R., Bychkov, E., Choël, M., Courcot, D., Deboudt, K., Delbarre, H., Flament, P., Lamaison, L., Laversin, H., Ledoux, F., Léon, J.-F., Milochova, M., Perdrix, E., Rimetz, J., Sawerysyn, J.-P., Sobanska, S. and Zhilinskaya, E., 2006. The IRENI project: an integrated approach for the assessment of industrial aerosol sources in urbanised areas, IUAPPA regional conference, Lille, France.

Acker, K., Spindler, G. and Brüggemann, E., 2004. Nitrous and nitric acid measurements during the INTERCOMP2000 campaign in Melpitz. *Atmospheric Environment*, 38(38): 6507-6519.

ADEME, 2001. Règles et recommandations en matière de validation des données, de critères d'agrégation et de paramètres statistiques.

ADEME, 2002. Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air.

Alastuey, A., Querol, X., Rodriguez, S., Plana, F., Lopez-Soler, A., Ruiz, C.R. and Mantilla, E., 2004. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment*, 38: 4979–4992.

Aldrin, M. and Haff, I.H., 2005. Generalised additive modelling of air pollution, traffic volume and meteorology. *Atmospheric Environment*, 39(11): 2145-2155.

Alleman, L.Y. and Labarraque, G., 2005. Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.

Allen, A.G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M. and Greenwood, J.C., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 35(27): 4581-4591.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A. and Trancoso, M.A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment*, 39(17): 3127-3138.

Andreae, M.O., Charlson, R.J., Bruynseels, F., Storms, H., Van Grieken, R. and Maenhaut, W., 1986. Internal mixture of sea salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols. *Science of the Total Environment*, 232: 1620-1623.

Artinano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X. and Alastuey, A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution*, 125: 453–465.

Aymoz, G., 2005. Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne: évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques., Université Joseph Fourier.

Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R. and Colin, J.L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the total environment*, 308: 247-256.

Badol, C., 2005. Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle: de l'identification à la contribution de sources, Ecole des Mines de Douai et Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 269 pp.

Badol, C., Locoge, N. and Galloo, J.-C., 2004. The VOC in an urban area influenced by industrial emissions: characterization of their multi-origin and source contribution. *Advances in air pollution*, 14: 621-630.

Baldasano, J.M., Valera, E. and Jimenez, P., 2003. Air quality data from large cities. *The Science of the total environment*, 307(1-3): 141.

Bardouki, H., Berresheim, H., Vrekoussis, M., Sciare, J., Kouvarakis, G., Oikonomou, K., Schneider, J. and Mihalopoulos, N., 2003. Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete. *Atmospheric Chemistry and physics*, 3: 1871-1886.

Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C. and Mihalopoulos, N., 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment*, 37: 195-208.

Batonneau, Y., 2002. Approche physico-chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrométallurgique de plomb et de zinc, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq, 286 pp.

Batonneau, Y., Brémard, C., Gengembre, L., Laureyns, J., Le Maguet, A., Le Maguet, D., Perdrix, E. and Sobanska, S., 2004. Speciation of PM₁₀ sources of airborne nonferrous metals within the 3-km zone of lead/zinc smelters. *Environmental Science and Technology*, 38: 5281-5289.

Batonneau, Y., Brémard, C., Laureyns, J. and Merlin, J.C., 2000. Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo-oxidation products. *Journal of Raman spectroscopy*, 31: 1113-1119.

Batonneau, Y., Laureyns, J., Merlin, J.C. and Brémard, C., 2001. Self-modeling mixture analysis of Raman microspectrometric investigations of dust emitted by lead and zinc smelters. *Analytica chimica Acta*, 446: 23-37.

Batonneau, Y., Sobanska, S., Laureyns, J. and Brémard, C., 2006. Confocal microprobe Raman imaging of urban tropospheric aerosol particles. *Environmental Science & Technology*, 40(4): 1300-1306.

Beaver, S. and Palazoglu, A., 2006. A cluster aggregation scheme for ozone episode selection in the San Francisco, CA Bay Area. *Atmospheric Environment*, 40(4): 713-725.

Begum, B.A., Hopke, P.K. and Zhao, W., 2005. Source identification of fine particles in Washington, DC, by expanded factor analysis modeling. *Environmental Science and Technology*, 39: 1129-1137.

Berlinger, B., Naray, M. and Zaray, G., in press. Comparison of different sampling heads applied for investigation of welding fume. *Microchemical Journal*, In Press, Corrected Proof.

Bersani, D., Lottici, P.P. and Montenero, A., 1999. Micro Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses. *Journal of Raman spectroscopy*, 30: 355-360.

Bian, F. and Bowman, F.M., 2005. A lumping model for composition-and temperature-dependent partitioning of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment*, 39: 1263-1274.

Bigot, S., Delbarre, H., Augustin, P. and Freville, P., 2003. Atmospheric pollution dispersion under sea breeze circulation in the Nord Pas-de-Calais region. Surface data analysis and remote sensing with a lidar system. *Pollution Atmosphérique*, 179: 391-404.

Blanchard, D. and Woodcock, A.H., 1957. Bubble formation and modification in the sea. *Tellus*, 9: 145-158.

Bourrier, P. and Desmati, T., 2007. Monitoring dust collection in the environment of an integrated steel plant: source identification. *Revue de métallurgie/ cahier d'informations techniques*, 104: 287-295.

Brémard, C., Dhamelincourt, P., Laureyns, J. and Turrell, G., 1985. The effect of highnumerical-aperture objectives on polarization measurements in micro-Raman spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 39: 1036-1039.

Brimblecombe, P., 1999. Air Pollution and health history. In: S.T. Holgate, J.M. Samet, H.S. Koren and R.L. Maynard (Editors), *Air pollution and health*. Academic Press.

Buffat, P.A., 1999. electron microscopy for characterization of atmospheric particles. *Analisis magazine*, 27(4): 340-346.

Cachier, H., 1998. Carbonaceous combustion aerosols. In: R.M. Harrison and R.E. van Grieken (Editors), *Atmospheric particles*. John Wiley & sons, pp. 296-343.

Cachier, H., Aulagnier, F., Sarda, R., Gautier, F., Masclet, P., Besombes, J.-L., Marchand, N., Despiaud, S., Croci, D., Mallet, M., Laj, P., Marinoni, A., Deveau, P.-A., Roger, J.-C., Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Viidanoja, J., Martins-Dos Santos, S., Liousse, C., Cousin, F., Rosset, R., Gardrat, E. and C., G.-L., 2005. Aerosol studies during ESCOMPTE experiment: an overview. *Atmospheric Research*, 74: 547-563.

Castanho, A.D.A. and Artaxo, P., 2001. Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, 35: 4889-4902.

Chabas, A. and Lefevre, R.A., 2000. Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclades-Greece). *Atmospheric Environment*, 34(2): 225.

Chandra Mouli, P., Venkata Mohan, S., Balaram, V., Praveen Kumar, M. and Jayarama Reddy, S., 2006. A study on trace elemental composition of atmospheric aerosols at a semi-arid urban site using ICP-MS technique. *Atmospheric Environment*, 40(1): 136.

Chang, S. and Allen, D.T., 2006. Chlorine chemistry in urban atmospheres: Aerosol formation associated with anthropogenic chlorine emissions in southeast Texas. *Atmospheric Environment*, 40(Supplement 2): 512.

Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O. and Warren, S.G., 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326: 655-661.

Charron, A., 1999. Caractérisation des retombées atmosphériques acides en zones rurales: etude des relations sources-récepteur et des moyens de mesure adaptées, 241 pp.

Chen, M.-L., Chen, L.-T., Wang, Y.-N., Yang, S.-F., Chen, H.-C. and Mao, I.-F., 2003. Characteristics of acid aerosols in the geothermal area of metropolitan Taipei, Taiwan. *Atmospheric Environment*, 37: 2061–2067.

Chen, Y., Shah, N., Huggins, F.E. and Huffman, G.P., 2006. Microanalysis of ambient particles from Lexington, KY, by electron microscopy. *Atmospheric Environment*, 40(4): 651-663.

Chernyshova, I.V., Hochella, M.F. and Madden, A.S., 2007. Size-dependent structural transformation of hematite nanoparticles. 1. phase transition. *Physical chemistry and chemical physics*, 9: 1736-1750.

Choël, M., 2005. Analyse quantitative des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X, Université du Littoral Côte d'Opale, 190 pp.

-
- Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Aimo, L. and Meriaux, X., 2007. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment. *Atmospheric Environment*, 41(13): 2820-2830.
- Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Aimo, L. and Meriaux, X., in press. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment. *Atmospheric Environment*, In Press, Corrected Proof.
- Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Lecornet, G., Perdrix, E. and Sobanska, S., 2006. Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmospheric Environment*, 40(24): 4439.
- Choël, M., Deboudt, K., Osan, J., Flament, P. and van Grieken, R., 2005. Quantitative Determination of Low-Z Elements in Single Atmospheric Particles on Boron Substrates by Automated Scanning Electron Microscopy-Energy-Dispersive X-ray Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 10.1021/ac050739x: 5686 - 5692.
- Chow, J.C. and Watson, J.G., 1998. US EPA guideline on speciated particulate monitoring - draft 3.
- Cieplik, M.K., Carbonell, J.P., Munoz, C., Baker, S., Krüger, S., Liljelind, P., Marklund, S. and Louw, R., 2003. On dioxin formation in iron ore sintering. *Environmental Science & Technology*, 37: 3323-3331.
- Cini, R. and Loglio, G., 1997. adsorption and pollutant transport by marine aerosol. *Marine pollution bulletin*, 34(7): 501-501.
- Claes, M., Gysels, K., van Grieken, R. and Harrison, R.M., 1998. Inorganic composition of atmospheric aerosols. In: R.M. Harrison and R. van Grieken (Editors), *Atmospheric Particles*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 610.
- Cleveland, W.S., Graedel, T.E., Kellner, B. and Warner, J.L., 1974. Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York. *Science*, 186: 1037-1038.
- Coddeville, P., Sauvage, S. and Lardillier, D., 2004. préparation et traitement des filter-packs pour la mesure des composés soufrés et ammoniacaux, Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, MERA.
- Cousens, D.R., Kinaev, N.N. and Ranasinghe, M., 1997. Reproducibility and accuracy of spatial measurements from digitally captured images in the environmental scanning electron microscope. *Scanning*, 20: 83-86.
- Cros, B., Durand, P., Cachier, H., Drobinski, P., Fréjafon, E., Kottmeier, C., Perros, P.E., Peuch, V.H., Ponche, J.L., Robin, D., Saïd, F., Toupance, G. and Wortham, H., 2004. The ESCOMPTE program: an overview. *Atmospheric Research*, 29: 241-279.
- Cuny, D., Davranche, L., Van Haluwyn, C., Plaisance, H., Caron, B. and Malrieu, V., 2002. Monitoring ozone by using tobacco, automated network and passive samplers in an industrial area in France, Urban air pollution, Bioindication and environmental awareness, Hohenheim, Germany.
- Dagher, Z., Garçon, G., Billet, S., Verdin, A., Ledoux, F., Courcot, D., Aboukaïs, A. and Shirali, P., 2007. Role of nuclear factor kappa B activation in the adverse effects induced by air pollution particulate matter (PM_{2.5}) in human epithelial lung cells (L132) in culture. *Toxicologie industrielle et environnementale*, 27: 284-290.
- Danilatos, G.D., 1994. Environmental scanning electron microscopy and microanalysis. *Mikrochimica Acta*, 114/115: 143-155.

-
- Dasgupta, P.K., Campbell, S.W., Al-Horr, R.S., Ullah, S.M.R., Li, J., Amalfitano, C. and Poor, N.D., 2007. Conversion of sea salt aerosol to NaNO_3 and the production of HCl: Analysis of temporal behavior of aerosol chloride/nitrate and gaseous HCl/ HNO_3 concentrations with AIM. *Atmospheric Environment*, 41(20): 4242.
- de Faria, D.L.A., Venancio Silva, S. and de Oliveira, M.T., 1997. Raman microspectrometry of some iron oxides and oxyhydroxydes. *Journal of Raman spectroscopy*, 28: 873-878.
- de Hoog, J., Osan, J., Szaloki, I., Eyckmans, K., Worobiec, A., Ro, C.-U. and van Grieken, R., 2005. Thin-window electron probe X-ray microanalysis of individual atmospheric particles above the North Sea. *Atmospheric Environment*, 39: 3231-3242.
- Deboudt, K., Flament, P. and Bertho, M.L., 2004. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in western Europe. *Water, Air, and Soil Pollution*, 151(1-4): 335-359.
- Decius, J.C. and Hexter, R.M., 1977. *Molecular Vibration in crystals*, New York.
- Derwent, R.G., Simmonds, P.G., Seuring, S. and Dimmer, C., 1998. Observation and interpretation of the seasonal cycles in the surface concentrations of ozone and carbon monoxide at mace head, Ireland from 1990 to 1994. *Atmospheric Environment*, 32(2): 145-157.
- Desboeufs, K., 2001. *Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttelettes nuageuse*.
- Desboeufs, K.V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J.L. and Ausset, P., 2005. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. *Chemosphere*, 58(2): 195.
- Dhamelincourt, P., Truchet, M.D.M. and da Silva, E., 1991. Etude en Microspectrometrie Raman de l'Efficacite de Detection en Fonction de l'Epaisseur des Echantillons: Determination de la Profondeur de Champ et Consequences pour le Couplage avec un Microscope Electronique en Transmission. *Journal of Raman spectroscopy*, 22: 61-64.
- Dillner, A.M., Shauer, J.J., Zhang, Y., Zeng, L. and Cass, G.R., 2006. Size-resolved particulate matter composition in Beijing during pollution and dust events. *Journal of Geophysical Research*, 111(D5): D05203.
- Divita, F., Ondov, J.M. and Suarez, A.E., 1996. Size spectra and atmospheric growth of V-containing aerosol in washington DC. *Aerosol Science and Technology*, 25: 256-273.
- Duponchel, L., Elmi-Rayaleh, W., Ruckebusch, C. and Huvenne, J.P., 2003. Multivariate curve resolution methods in Imaging spectroscopy: Influence of extraction methods and instrumental perturbations. *Journal of Chemical information and computer sciences*, 43: 2057-2067.
- Ebert, M., Inerle-Hof, M. and Weinbruch, S., 2002. Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 36: 5909-5916.
- Ebert, M., Weinbruch, S., Hoffmann, P. and Ortner, H.M., 2000. Chemical characterization of North sea aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 31(5): 613.
- Elminir, H.K., 2005. Dependence of urban air pollutants on meteorology. *Science of the Total Environment*, 350(1-3): 225-237.
- Fahey, K.M., Pandis, S.N., Collett, J.J.L. and Herckes, P., 2005. The influence of size-dependent droplet composition on pollutant processing by fogs. *Atmospheric Environment*, 39(25): 4561.

Falgayrac, G., 2006. Physico-chimie de micro particules pour la prévision de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans les aérosols de pollution atmosphérique, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq, 173 pp.

Fang, G.-C., Wu, Y.-S., Chang, S.-Y., Huang, S.-H. and Rau, J.-Y., 2006. Size distributions of ambient air particles and enrichment factor analyses of metallic elements at Taichung Harbor near the Taiwan Strait. *Atmospheric Research*, 81(4): 320.

Figler, B., Sahle, W., Krantz, S. and Ulfvarson, U., 1996. Diesel exhaust quantification by scanning electron microscope with special emphasis on particulate size distribution. *Science of the Total Environment*, 193(2): 77.

Flemming, J., Stern, R. and Yamartino, R.J., 2005. A new air quality regime classification scheme for O₃, NO₂, SO₂ and PM₁₀ observations sites. *Atmospheric Environment*, 39(33): 6121-6129.

Freiman, M.T., Hirshel, N. and Broday, D.M., 2006. Urban-scale variability of ambient particulate matter attributes. *Atmospheric Environment*, 40(29): 5670.

Fung, K.H., Imre, D.G. and Tang, I.N., 1994. Detection limits for sulfates and nitrates in aerosol particles by Raman spectroscopy. *Journal of Aerosol Science*, 25(3): 479-485.

Garçon, G., Dagher, Z., Zerimeck, F., Ledoux, F., Courcot, D., Aboukaïs, A., Puskaric, E. and Shirali, P., 2006. *Toxicology in vitro*, 20: 519-528.

Gaspar, D.J., Laskin, A., Wang, W., Hunt, S.W. and Finlayson-Pitts, B.J., 2004. TOF-SIMS analysis of sea salt particles: imaging and depth profiling in the discovery of an unrecognized mechanism for pH buffering. *Applied Surface Science*, 231-232: 520-523.

Ghio, A.J. and Samet, J.M., 1999. Metals and air pollution particles. In: S.T. Holgate, J.M. Samet, H.S. Koren and R.L. Maynard (Editors), *Air pollution and health*. Academic press.

GIEC, 2002. Bilan 2001 des changements climatiques: Les éléments scientifiques.

Godoi, R.H.M., Potgieter-Vermaak, S., De Hoog, J., Kaegi, R. and Van Grieken, R., 2006. Substrate selection for optimum qualitative and quantitative single atmospheric particles analysis using nano-manipulation, sequential thin-window electron probe X-ray microanalysis and micro-Raman spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(4): 375.

Godoy, M.L.D.P., Godoy, J.M. and Artaxo, P., 2005. Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant--Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(29): 5307.

Gong, F., Wang, B.-T., Fung, Y.S. and Chau, F.T., 2005. Chemometric characterization of the quality of the atmospheric environment in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 39: 6388-6397.

Gonzalez, C.R., Veefking, J.P. and de Leeuw, G., 2000. Aerosol optical depth over Europe in August 1997 derived from ATSR-2 data. *Geophysical Research Letters*, 27(7): 955-958.

Grasserbauer, M., 1983. Micro and surface analysis for environmental studies. *Mikrochimica Acta*, 3: 415-448.

Harrison, R.M., Deacon, A.R. and Jones, M.R., 1997. Sources and processes affecting concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in Birmingham (UK). *Atmospheric Environment*, 31(24): 4103-4117.

-
- Heal, M.R., Hibbs, L.R., Agius, R.M. and Beverland, I.J., 2005. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric Environment*, 39: 1417–1430.
- Hering, S.V., Kirby, B.W., Wittig, B. and Magliano, K., 2001. Wintertime spatial and temporal distribution of fine particle nitrate in the San Joachin valley of California, USA. *Abstracts of European Aerosol conference*: S631.
- Hervada-Sala, C. and Jarauta-Bragulat, E., 2004. A program to perform Ward's clustering method on several regionalized variables. *Computers & Geosciences*, 30(8): 881.
- Ho, K.F., Lee, S.C., Cao, J.J., Chow, J.C., Watson, J.G. and Chan, C.K., 2005. Seasonal variations and mass closure analysis of particulate matter in Hong Kong. *Science of the Total Environment*, in press.
- Hoenig, M., 2001. Preparation steps in environmental trace element analysis -- facts and traps. *Talanta*, 54(6): 1021.
- Holmes, N.S., 2007. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment*, 41(10): 2183.
- Hoornaert, S., Van Malderen, H. and Van Grieken, R., 1996. Gypsum and other calcium-rich aerosol particles above the North Sea. *Environmental Science & Technology*, 30(5): 1515-1520.
- Hoppel, W.A. and Caffrey, P.F., 2005. Oxidation of S(IV) in sea-salt aerosol at high pH: ozone versus aerobic reaction. *Journal of Geophysical Research*, 110(D23): D23202.
- Hsu, S.-C., Lin, F.-J. and Jeng, W.-L., 2005. Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from Taiwan coastal sites. *Atmospheric Environment*, 39: 3989–4001.
- Hsu, S.-C., Liu, S.C., Jeng, W.-L., Lin, F.-J., Huang, Y.-T., Candice Lung, S.-C., Liu, T.-H. and Tu, J.-Y., 2005b. Variations of Cd/Pb and Zn/Pb ratios in Taipei aerosols reflecting long-range transport or local pollution emissions. *Science of the Total Environment*, 347(1-3): 111.
- Huang, P.-F. and Turpin, B., 1996. Reduction of sampling and analytical errors for electron microscopic analysis of atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 30(24): 4137.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C. and Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39: 637–651.
- Ivleva, N.P., MCKeon, U., Niessner, R. and Poeschl, U., 2007. Raman Microspectroscopic Analysis of Size-Resolved Atmospheric Aerosol Particle Samples Collected with an ELPI: Soot, Humic-Like Substances, and Inorganic Compounds. *Aerosol Science and Technology*, 41: 655-671.
- Jacob, D.J., 1999. *Introduction to atmospheric chemistry*.
- Jacobson, M.Z., 2001. Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 196: 1551-1568.
- Jaenicke, R., 1998. Atmospheric aerosol size distribution. In: R.M. Harrison and R. Van Grieken (Editors), *Atmospheric particles*. John Wiley & sons, pp. 610.
- Jaenicke, R., 1998. Atmospheric aerosol size distribution. In: R.M. Harrison and R. Van Grieken (Editors), *Atmospheric particles*. John Wiley & Sons Ltd.
-

Jaffrezo, J.-L., Chapuis, D., Jacob, V., Masclet, P., Besombes, J.-L., Leoz, E., Fréjafon, E., Chazette, P., Perros, P., Chollet, J.P., Wortham, H. and Greenwald, R., 2005. Rapport final POVA (Pollution des Vallées Alpines), Programme PRIMEQUAL 2 / PREDIT.

Jambers, W., De Bock, L. and Van Grieken, R., 1996. Applications of micro-analysis to individual environmental particles. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 355: 521-527.

Jambers, W., Dekov, V. and Van Grieken, R., 1999. Single particle characterisation of inorganic and organic North Sea suspension. *Marine Chemistry*, 67(1-2): 17-32.

Kaegi, R., 2003. Specimen damage of secondary inorganic aerosols in the ESEM, European Aerosol Conference.

Kaiser, H.F., 1958. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, 23: 187-200.

Kalkstein, L.S., Tan, G. and Skindlov, J.A., 1987. An evaluation of three clustering procedures for use in synoptic climatological classification. *Journal of climate and applied meteorology*, 26(6): 717-730.

Kampa, M. and Castanas, E., Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, In Press, Corrected Proof.

Karthikeyan, S., Joshi, U.M. and Balasubramanian, R., 2006. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter: Evaluation of bioavailability. *Analytica Chimica Acta*, 576(1): 23.

Kasparian, J., Frejafon, E., Rambaldi, P., Yu, J., Vezin, B., Wolf, J.P., Ritter, P. and Viscardi, P., 1998. Characterization of urban aerosols using sem-microscopy, X-ray analysis and Lidar measurements. *Atmospheric Environment*, 32(17): 2957.

Keck, L. and Wittmaack, K., 2005. Effect of filter type and temperature on volatilisation losses from ammonium salts in aerosol matter. *Atmospheric Environment*, 39(22): 4093-4100.

Keck, L. and Wittmaack, K., 2005. Laboratory studies on the retention of nitric acid, hydrochloric acid and ammonia on aerosol filters. *Atmospheric Environment*, 39: 2157-2162.

Keck, L. and Wittmaack, K., 2006. Simplified approach to measuring semivolatile inorganic particulate matter using a denuded cellulose filter without backup filters. *Atmospheric Environment*, 40(37): 7106.

Kerminen, V.-M., Hillamo, R.E., Teinila, K., Pakkanen, T., Allegrini, I. and Sparapani, R., 2001. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols. *Atmospheric Environment*, 35: 5255-5265.

Keskinen, J., Pietarinen, K. and Lehtimäki, M., 1992. Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23(4): 353-360.

Khoder, M.I., 2002. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere*, 49(6): 675.

Kirchstetter, T.W., Corrigan, C.E. and Novakov, T., 2001. Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters. *Atmospheric Environment*, 35: 1663-1671.

Kitto, A.-M.N. and Colbeck, I., 1999. Filtration and denuder sampling techniques. In: K.R. Spurny (Editor), analytical chemistry of aerosols.

Kojima, T., Buseck, P.R., Iwasaka, Y., Matsuki, A. and Trochne, D., 2006. Sulfate-coated dust particles in the free troposphere over Japan. *Atmospheric Research*, 82(3-4): 698.

Koussinsa, F., Bertin, F. and Bouix, J., 1989. Etude par microscopie Raman de la couche liquide située au contact d'un cristal de NaNO_3 en cours de dissolution dans sa solution mère. *Journal of Raman spectroscopy*, 20: 227-232.

Koutrakis, P., Thompson, A.M., Wolfson, J.M., Spengler, J.D., Keeler, G.J. and Slater, J.L., 1992. Determination of aerosol strong acidity losses due to interactions of collected particles: Results from laboratory and field studies. *Atmospheric Environment*, 26A: 987-995.

Krivacsy, Z., Hoffer, A., Sarvari, Z., temesi, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S. and Jennings, S.G., 2001. role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at european background sites. *Atmospheric Environment*, 35: 6231-6244.

Krueger, B.J., Grassian, V.H., Cowin, J.P. and Laskin, A., 2004. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy. *Atmospheric Environment*, 38: 6253-6261.

Kulkarni, P., Chellam, S. and Fraser, M.P., 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. *Atmospheric Environment*, 40(3): 508-520.

Kulkarni, P., Chellam, S. and Mittlefehldt, D.W., 2007. Microwave-assisted extraction of rare earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 581(2): 247-259.

Lamaison, L., 2006. Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Lamaison, L., Guinur, A.L., Robache, A. and Galloo, J.-C., 2003. Determination of the elemental composition of airborne particulate matter as a tool for source apportionment on an urban and industrial area. Application to the study of sources in agglomeration of Dunkerque (North of France). *Congrès français sur les aérosols*, Paris, France, pp. 185-190.

Laskin, A., Gaspar, D.J., Wang, W., Hunt, S.W., Cowin, J.P., Colson, S.D. and Finlayson-Pitts, B.J., 2003. Reactions at interface as a source of sulfate formation in sea-salt particles. *Science*, 301(5631): 340-344.

Laskin, A., Wietsma, T.W., Krueger, B.J. and Grassian, V.H., 2005. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles with nitric acid: A combined CCSEM/EDX, ESEM, and ICP-MS study. *Journal of Geophysical Research*, 110(D10208): doi: 10.1029/2004JD005206.

Lebart, L., Morineau, A. and Piron, M. (Editors), 1997. Statistique exploratoire multidimensionnelle. DUNOD, 449 pp.

Ledoux, F., 2003. les aérosols particuliers atmosphériques sur le dunkerquois: caractérisations chimiques, physiques, spectroscopiques et évaluation de leur toxicité, Université du Littoral Côte d'Opale, 330 pp.

Ledoux, F., 2003. Les aérosols particuliers atmosphériques sur le Dunkerquois: caractérisations chimiques, physiques, spectroscopiques et évaluation de leur toxicité, Université du Littoral Côte d'Opale, 325 pp.

-
- Ledoux, F., Courcot, L., Courcot, D., Aboukais, A. and Puskaric, E., 2006. A summer and winter apportionment of particulate matter at urban and rural areas in northern France. *Atmospheric Research*, 82(3-4): 633.
- Ledoux, F., Laversin, H., Courcot, D., Courcot, L., Zhilinskaya, E.A., Puskaric, E. and Aboukais, A., 2006. Characterization of iron and manganese species in atmospheric aerosols from anthropogenic sources. *Atmospheric Research*, 82(3-4): 622.
- Ledoux, F., Zhilinskaya, E.A., Courcot, D., Aboukais, A. and Puskaric, E., 2004. EPR investigation of iron in size segregated atmospheric aerosols collected at Dunkerque, Northern France. *Atmospheric Environment*, 38(8): 1201.
- Lee, A.K.Y. and Chan, C.K., 2007. Single particle Raman spectroscopy for investigating atmospheric heterogeneous reactions of organic aerosols. *Atmospheric Environment*, 41(22): 4611.
- Liu, L.J., Burton, R., Wilson, W.E. and Koutrakis, P., 1996. Comparison of aerosol acidity in urban and semi-rural environments. *Atmospheric Environment*, 30(8): 1237-1245.
- Lonati, G. and Giugliano, M., 2006. Size distribution of atmospheric particulate matter at traffic exposed sites in the urban area of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 40(Supplement 2): 264.
- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., Romele, L. and Tardivo, R., 2005. Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 39: 1925-1934.
- Lu, H.-C., Chang, C.-L. and Hsieh, J.-C., 2006. Classification of PM₁₀ distributions in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 40(8): 1452-1563.
- Ma, C.-J., Oki, Y., Tohno, S. and Kasahara, M., 2004. Assessment of wintertime atmospheric pollutants in an urban area of Kansai, Japan. *Atmospheric Environment*, 38: 2939-2949.
- Macé, T., Raventos, C. and Plaisance, H., 2006. Guide pratique d'utilisation. Pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant. Partie 5: Estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).
- Machemer, S.D., 2004. Characterization of airborne and bulk particulate from iron and steel manufacturing facilities. *Environmental Science & Technology*, 38: 381-389.
- Maenhaut, W., Jayaratne, E.R., Hillamo, R.E., Makela, T. and Kerminen, V.-M., 1999. Size-fractionated aerosol composition during an intensive 1997 summer field campaign in northern Finland. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research*, 150: 345-349.
- Mangiameli, P., Chen, S.K. and West, D., 1996. A comparison of SOM neural network and hierarchical clustering methods. *European Journal of Operational Research*, 93(2): 402.
- Mansfield, J.F., 2000. X-Ray microanalysis in the environmental SEM: a challenge or a contradiction? *Mikrochimica Acta*, 132: 137-143.
- Marchand, N., 2003. Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique: cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique, Université de Savoie, Chambéry, 286 pp.
- Mark, D., 1998. Atmospheric aerosol sampling. In: R.M. Harrison and R. Van Grieken (Editors), *Atmospheric particles*. John Wiley & Sons Ltd, pp. 610.

-
- McCurdy, T., Zelenka, M.P., Lawrence, P.M., Houston, R.M. and Burton, R., 1999. Acid aerosols in the pittsburgh metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 33: 5133-5145.
- Minguillon, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M.J., Sanz, F., Roig, A., Renau, A. and Felis, C., 2007. PM10 speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialized area of Spain. *Science of the Total Environment*, 372(2-3): 382.
- Morawska, L. and Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere*, 49(9): 1045.
- Moreno, T., Gibbons, W., Jones, T. and Richards, R., 2003. The geology of ambient aerosols: characterising urban and rural/coastal silicate PM10-2.5 and PM2.5 using high-volume cascade collection and scanning electron microscopy. *Atmospheric Environment*, 37: 4265-4276.
- Moreno, T., Jones, T.P. and Richards, R.J., 2004. Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. *The Science of the total environment*, 334-335: 337-346.
- Muller, K., Spindler, G., Maenhaut, W., Hitenberger, R., Wieprecht, W., Baltensperger, U. and ten Brink, H., 2004. INTERCOMP2000, a campaign to assess the comparability of methods in use in Europe for measuring aerosol composition. *Atmospheric Environment*, 38(38): 6459-6466.
- Nelson, M.P., Zugates, C.T., Treado, P.J., Casuccio, G.S., Exline, D.L. and Schlaegle, S.F., 2001. Combining Raman chemical imaging and scanning electron microscopy to characterize ambient fine particulate matter. *Aerosol Science and Technology*, 34: 108-117.
- Oh, S. and Andino, J.M., 2000. Effects of ammonium sulfate aerosols on the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *Atmospheric Environment*, 34(18): 2901-2908.
- Okada, K., Ikegami, M., Zaizen, Y., Makino, Y., Jensen, J.B. and Gras, J.L., 2001. The mixture state of individual aerosol particles in the 1997 Indonesian haze episode. *Journal of Aerosol Science*, 32(11): 1269.
- Ooki, A. and Uematsu, M., 2005. Chemical interactions between mineral dust particles and acid gases during Asian dust events. *Journal of Geophysical Research*, 110(D032001).
- Oravissjärvi, K., Timonen, K.L., Wiikinkoski, T., Ruuskanen, A.R., Heinänen, K. and Ruuskanen, J., 2003. Source contributions to PM2.5 particles in the urban air of a town situated close to a steel works. *Atmospheric Environment*, 37: 1013-1022.
- Oum, K.W., Lakin, M.J., DeHaan, D.O., Brauers, T. and Finlayson-Pitts, B.J., 1998. Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous Sea-Salt particles. *Science*, 279: 74-77.
- Pakkanen, T.A., Kerminen, V.-M., Korhonen, C.H., Hillamo, R.E., Aarnio, P., Koskentalo, T. and Maenhaut, W., 2001. Use of atmospheric elemental size distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area. *Atmospheric Environment*, 35(32): 5537.
- Pakkanen, T.A., Kerminen, V.-M., Loukkola, K., Hillamo, R.E., Aarnio, P., Koskentalo, T. and Maenhaut, W., 2003. Size distributions of mass and chemical components in street-level and rooftop PM1 particles in Helsinki. *Atmospheric Environment*, 37: 1673-1690.
- Paoletti, L., Diociaiuti, M., De Berardis, B., Santucci, S., Lozzi, L. and Picozzi, P., 1999. Characterisation of aerosol individual particles in a controlled underground area. *Atmospheric Environment*, 33(22): 3603.

-
- Park, S.-U. and Kim, J.-W., 2006. Aerosol size distributions observed at the Seoul National University campus in Korea during the Asian dust and non-Asian dust periods. *Atmospheric Environment*, 40(9): 1722.
- Park, S.S. and Kim, Y.J., 2005. Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere. *Chemosphere*, 59(2): 217.
- Pathak, R.K. and Chan, C.K., 2005. Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM 2.5 in filter-based samplers. *Atmospheric Environment*, 39: 1597-1607.
- Pathak, R.K., Yao, X. and Chan, C.K., 2004. Sampling artifacts of acidity and ionic species in PM_{2.5}. *Environmental Science & Technology*, 38: 254-259.
- Pekney, N.J. and Davidson, C.I., 2005. Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta*, 540(2): 269.
- Peterson, R.E. and Tyler, B.J., 2002. Analysis of organic and inorganic species on the surface of atmospheric aerosol using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). *Atmospheric Environment*, 36: 6041-6049.
- Pison, I., 2005. Modélisation inverse pour l'optimisation des sources primaires de pollution atmosphérique à l'échelle régionale, Université Paris XII Val de Marne.
- Plaisance, H., Galloo, J.-C. and Guillermo, R., 1999. Utilisation de méthodes multivariées pour caractériser et optimiser un réseau de surveillance de la qualité de l'air. *Pollution Atmosphérique*: 61-71.
- Poelt, P., Schmied, M., Obernberger, I., Brunner, T. and Dahl, J., 2002. Automated analysis of submicron particles by computer - controlled scanning electron microscopy. *Scanning*, 24(2): 92-100.
- Pooley, F.D. and Mille, M., 1999. Composition of air particles. In: S.T. Holgate, J.M. Samet, H.S. Koren and R.L. Maynard (Editors), *Air pollution and health*. Academic press, pp. 1065.
- Potgieter-Vermaak, S.S. and Van Grieken, R., 2006. Preliminary evaluation of micro-Raman spectrometry for the characterization of individual aerosol particles. *Applied Spectroscopy*, 60: 34-47.
- Pryor, S.C. and Steyn, D.G., 1995. Hebdomadal and diurnal cycles in ozone time series from the Lower Fraser Valley, B.C. *Atmospheric Environment*, 29(9): 1007-1019.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., uglin, C.H., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., uller, K.M., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J.U., Spindler, G., ten Brink, H., Torseth, K. and Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38: 2578-2595.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sanchez-de-la-Campa, A., Plana, F. and Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36: 3113-3125.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Viana, M.M., Artinano, B., Salvador, P., Mantilla, E., do Santos, S.G., Patier, R.F. and de La Rosa, J., 2004. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment*, 334-335: 359.
-

Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artinano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., Ten Brink, H., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P. and Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38: 6547-6555.

Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Artinano, B., Salvador, P., Garcia Dos Santos, S., Fernandez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillon, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaria, J.M. and Zabalza, J., in press. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, In Press, Corrected Proof.

Raes, F., van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J.H. and Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34: 4215-4240.

Ravichandran, M., 1996. Distribution of rare earth elements in sediment cores of Sabine-Neches Estuary. *Marine pollution bulletin*, 32(10): 719.

Ricard, V., Jaffrezo, J.-L., Kerminen, V.-M., Hillamo, R.E., Teinila, K. and Maenhaut, W., 2002. Size distributions and modal parameters of aerosol constituents in northern Finland during the European Arctic Aerosol Study. *Journal of Geophysical Research*, 107(D104): 4208 doi:10.1029/2001JD001130.

Richter, P., Grino, P., Ahumada, I. and Giordano, A., 2007. Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 41: 6729-6738.

Rietmeijer, F.J.M. and Janeczek, J., 1997. An analytical electron microscope study of airborne industrial particles in Sosnowiec, Poland. *Atmospheric Environment*, 31(13): 1941.

Rimetz-Planchon, J., Lamaison, L., Alleman, L., Sobanska, S., Perdrix, E. and Brémard, C., 2006. Etude de la composition chimique résolue en taille des PM₁₀ prélevés en zone multi-influencée - Cas de l'agglomération de Dunkerque, Journée interdisciplinaire de la qualité de l'air, Villeneuve d'Ascq, France.

Rimetz-Planchon, J., Lamaison, L., Alleman, L.Y., Perdrix, E., Sobanska, S. and Brémard, C., 2006. Size-resolved inorganic chemical composition of PM₁₀ in an urban and industrial coastal site, International Aerosol Conference, St Paul, Minnesota.

Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S. and Brémard, C., 2005. Inorganic soluble fraction in PM₁₀. The use of a denuder filter-pack system in an urban and industrialised coastal site, European Aerosol Conference, Ghent.

Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S. and Brémard, C., 2006. Use of statistical tools to describe the influence of anthropogenic sources and meteorological parameters on the temporal variations of PM₁₀ in a multi-influenced coastal city, International Aerosol Conference, St Paul, Minnesota, USA.

Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S. and Brémard, C., 2007. A multi-scale characterization of PM₁₀ at an urban and industrialised coastal site, European Aerosol Conference, Salzburg, Autriche.

Rimetz, J., Perdrix, E., Sobanska, S. and Brémard, C., 2005. Inorganic soluble fraction in PM₁₀: use of a denuder filter-pack system in an urban and industrialised coastal site, European Aerosol Conference, Ghent, Belgique.

Rimetz, J., Perdrix, E., Sobanska, S. and Brémard, C., 2006. Statistical identification of the influences of anthropogenic sources and meteorological parameters on the temporal variations of PM₁₀ in Dunkerque conurbation, IUAPPA, Lille, France.

-
- Rimetz, J., Sobanska, S., Laureyns, J., Perdrix, E. and Brémard, C., 2006. Characterization of PM₁₀ collected in a coastal urban atmosphere (Dunkerque, France) using elemental and molecular micro imaging, IUAPPA, Lille, France.
- Rimetz, J., Sobanska, S., Laureyns, J., Perdrix, E. and Brémard, C., 2006. Elemental and molecular micro imaging of urban aerosol particles from a coastal city, International aerosol conference, St Paul, USA.
- Robache, A., Mathé, F., Galloo, J.-C. and Guillermo, R., 2000. Multi-element analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry of airborne particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *The Analyst*, 125(DOI: 10.1039/b0030481): 5pp.
- Ruokojärvi, P., Aatamila, M., Tuppurainen, K. and Ruuskanen, J., 2001. Effect of urea on fly ash PCDD/F concentrations in different particles sizes. *Chemosphere*, 43: 757-762.
- Salma, I., Ocskay, R., Raes, F. and Maenhaut, W., 2005. Fine structure of mass size distributions in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 39: 5363-5374.
- Salvador, P., Artinano, B., Querol, X., Alastuey, A. and Costoya, M., 2007. Characterisation of local and external contributions of atmospheric particulate matter at a background coastal site. *Atmospheric Environment*, 41(1): 1-17.
- Saporta, G., 1990. Probabilités analyses des données et statistique. Technip, Paris.
- Sardar, S.B., Fine, P.M. and Sioutas, C., 2005. Seasonal and spatial variability of the size-resolved chemical composition of particulate matter (PM₁₀) in the Los Angeles Basin. *Journal of Geophysical Research*, 110(D07S08): doi: 10.1029/2004JD004627.
- Sauvage, S., Coddeville, P., Garcia-Fouque, S. and Hersin, J.-M., 2000. Programme MERA: Etude de faisabilité des mesures d'espèces ammoniacuées en milieu rural, Département de Chimie et Environnement Ecole des Mines de Douai.
- Schaap, M., 2003. On the importance of aerosol nitrate over Europe - data analysis and modelling, Universiteit Utrecht, Utrecht, Netherlands, 159 pp.
- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Müller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J.-P., Hitztenberger, R., Puxbaum, H. and Baltensperger, U., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the - INTERCOMP - campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment*, 38(38): 6487-6496.
- Schmied, M. and Poelt, P., 2002. Particle analysis by SEM/EDXS and specimen damage. *Mikrochimica Acta*, 139: 171-177.
- Sebald, L., Treffeisen, R., Reimer, E. and Hies, T., 2000. Spectral analysis of air pollutants. Part 2: ozone time series. *Atmospheric Environment*, 34(21): 3503-3509.
- See, S.W., Balasubramanian, R. and Wang, W., 2006. A study of the physical, chemical, and optical properties of ambient aerosol particles in Southeast Asia during hazy and nonhazy days. *Journal of Geophysical Research*, 111(D10S08): doi:10.1029/2005JD006180.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., 1998. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.
- Semeniuk, T.A., Wise, M.E., Martin, S.T., Russell, L.M. and Buseck, P.R., 2007. Water uptake characteristics of individual atmospheric particles having coatings. *Atmospheric Environment*, 41(29): 6225-6235.
-

Shebanova, O.N. and Pazor, P., 2003. Raman study of magnetite (Fe_3O_4): laser-induced thermal effects and oxidation. *Journal of Raman spectroscopy*, 34: 845-852.

Sioutas, C., Pandis, S.N., Allen, D.T. and Salomon, P.A., 2004. Preface - Special issue of Atmospheric Environment on findingd from EPA's particulate matter supersites program. *Atmospheric Environment*, 38(20): 3101-3106.

Sirois, A., 1998. Principal component analysis and other dimentionalitiy reduction techniques: a short overview, Atmospheric Environment Service, Canada.

Sobanska, S., 1999a. Etude de la speciation du plomb et du zinc dans les poussières industrielles et dans un sol contaminé - Approche par méthodes spectroscopiques, 152 pp.

Sobanska, S., Falgayrac, G., Laureyns, J. and Bremard, C., 2006. Chemistry at level of individual aerosol particle using multivariate curve resolution of confocal Raman image. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(5): 1102-1109.

Sobanska, S., Laureyns, J., Brémard, C. and Turell, S., 2006. Use of multivariate curve resolution methods in confocal Raman micro-imaging: application to atmospheric aerosol particle chemistry, International Conference on Raman Spectroscopy, Yocohama, Japon.

Sobanska, S., Pauwels, B., Maenhaut, W. and Adams, F., 2002. Single particle characterisation and sources of tropospheric aerosols in the Negev desert (Israel). *Journal de Physique IV*, 12: 161-183.

Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Brémard, C., Laureyns, J., Merlin, J.C. and Wignacourt, J.P., 1999b. Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environmental Science and Technology*, 33: 1334-1339.

Stanier, C.O., Khlystov, A.Y. and Pandis, S.N., 2004. Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS). *Atmospheric Environment*, 38(10): 3275-3284.

Stefaniak, E.A., Worobiec, A., Potgieter-Vermaak, S., Alsecz, A., Torok, S. and Van Grieken, R., 2006. Molecular and elemental characterisation of mineral particles by means of parallel micro-Raman spectrometry and scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 61(7): 824-830.

Sternbeck, J., Sjodin, A.A. and Andreasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension--results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36(30): 4735-4744.

Suzuki, K., Kasai, E., Aono, T., Yamazaki, H. and Kawamoto, K., 2004. De novo formation characteristics of dioxins in the dry zone of an iron ore sintering bed. *Chemosphere*, 54: 97-104.

Swami, K., Judd, S.D., Orsini, J., Yang, K.X. and Husain, L., 2001. Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements. *Journal of Analytical Chemistry*, 369: 63-70.

Szaloki, I., Osan, J., Ro, C.U. and Van Grieken, R., 2000. Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7): 1015.

Szaloki, I., Osan, J., Worobiec, A., de Hoog, J. and Van Grieken, R., 2001. Optimization of experimental conditions of thin-window EPMA for light-element analysis of individual environmental particles. *X-Ray Spectrometry*, 30: 143-155.

Temesi, D., Molnar, A., Meszaros, E., Feczko, T., Gelencser, A., Kiss, G. and Krivacsy, Z., 2001. Size resolved chemical mass balance of aerosol particles over rural Hungary. *Atmospheric Environment*, 35: 4347-4355.

ten Brink, H., 2004. introduction - artefacts in measuring (the composition of) particulate matter in Europe: introducing INTERCOMP2000. *Atmospheric Environment*, 38(38): 6457.

ten Brink, H., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., Gnauk, T., Spindler, G., Even, A., Chi, X., Bauer, H., Puxbaum, H., Putaud, J.-P., Tursic, J. and Berner, A., 2004. INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. *Atmospheric Environment*, 38(38): 6507-6519.

Tolocka, M.P., Lake, D.A., Johnston, M.V. and Wexler, A.S., 2004. Number concentrations of fine and ultrafine particles containing metals. *Atmospheric Environment*, 38(20): 3263.

Topping, D., Coe, H., McFiggans, G., Burgess, R., Allan, J., Alfarra, M.R., Bower, K., Choularton, T.W., Decesari, S. and Facchini, M.C., 2004. Aerosol chemical characteristics from sampling conducted on the Island of Jeju, Korea during ACE Asia. *Atmospheric Environment*, 38: 2111-2123.

Turnbull, A.B. and Harrison, R.M., 2000. Major component contributions to PM10 composition in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 34: 3129-3137.

Turpin, B.J., Saxena, P. and Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment*, 34: 2983-3013.

Turrell, G., 1972. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*.

Turrell, G., 1984. Analysis of polarization measurements in Raman microspectrometry. *Journal of Raman spectroscopy*, 15: 103-108.

Tursic, J., Podkrajsek, B., Grgic, I., Ctyroky, P., Berner, A., Dusek, U. and Hitzenberger, R., 2006. Chemical composition and hygroscopic properties of size-segregated aerosol particles collected at the Adriatic coast of Slovenia. *Chemosphere*, 63(7): 1193.

U.S.EPA., 2004. *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. EPA 600/0-99/002aF-bF, Washington, DC.

Umbria, A., Galan, M., Munoz, M.J. and Martin, R., 2004. Characterization of atmospheric particles: analysis of particles in the Campoo de Gibraltar. *Atmosfera*: 191-206.

UMEG, 2002. Final report: partisol speciation sampler as a sampling system for gaseous and particle-bound inorganic air pollutants.

Utsunomiya, S., Jensen, K.A., Keeler, G.J. and Ewing, R.C., 2004. Direct identification of trace metals in fine and ultrafine particles in the detroit urban atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 38(8): 2289-2297.

Vam Ham, R., Adriaens, A., Van Vaeck, L. and Adams, F., 2006. The use of time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging for the molecular characterization of single aerosol surfaces. *Analytica chimica Acta*, 558: 115-124.

Van Borm, W., Wouters, L., Van Grieken, R. and Adams, F., 1990. Lead particles in an urban atmosphere: an individual particle approach. *The Science of the total environment*, 90: 55-66.

van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.-P., Baltensperger, U., CHARRON, A., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Ten Brink, H., Tunved, P., Torseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A. and Wahlin, P., 2004. A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38: 2561-2577.

Van Ham, R., Adriaens, A., Prati, P., Zucchiatti, A. and Van Vaeck, L., 2002. Static secondary ion mass spectrometry as new analytical tool for measuring atmospheric particles on insulating substrates. *Atmospheric Environment*, 36: 899-909.

Van Ham, R., Adriaens, A., Van Vaeck, L. and Adams, F., 2006. The use of time-of-flight static secondary ion mass spectrometry imaging for the molecular characterization of single aerosol surfaces. *Analytica Chimica Acta*, 558: 115-124.

Van Malderen, H., Hoornaert, S. and Van Grieken, R., 1996. Identification of individual particles containing Cr, Pb, and Zn above the North Sea. *Environmental Science & Technology*, 30(2): 489-498.

Vester, B.P., Ebert, M., Barnert, E.B., Schneider, J., Kandler, K., Schutz, L. and Weinbruch, S., 2007. Composition and mixing state of the urban background aerosol in the Rhein-Main area (Germany). *Atmospheric Environment*, 41(29): 6102-6115.

Viana, M., Pérez, C., Querol, X., Alastuey, A., Nickovic, S. and Baldasano, J.M., 2005. Spatial and temporal variability of PM levels and composition in a complex summer atmospheric scenario in Barcelona (NE Spain). *Atmospheric Environment*, 39: 5343-5361.

Vignati, E., de Leeuw, G., Schulz, M. and Plate, E., 1999. Characterization of aerosols at a coastal site near Vindeby (Denmark). *Journal of Geophysical Research*, 104: 3277-3287.

Visez, N., 2005. Etude des processus hétérogènes de formation et de destruction des dioxines, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq.

Wang, X., Sato, T. and Xing, B., in press. Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Chemosphere*, In Press, Corrected Proof.

Wang, X., Sato, T., Xing, B., Tamamura, S. and Tao, S., 2005. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Aerosol Science*, 36: 197-210.

Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S. and Zheng, A., 2005. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment*, 39: 3771-3784.

Ward, J.H., 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association*, 58: 236-244.

Warneck, P., 1988. Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press.

Wedepohl, K.H., 1995. the composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.

Whitby, K.T., 1977. Physical characterization of aerosols. *Methods and standards for environmental measurement*, 464: 165-172.

Wilson, E.B., Decius, J.C. and Cross, P.C., 1955. The theory of Infrared and Raman vibrational spectra. Dover publication INC., New York.

Windig, W., Anatek, B., Lippert, L.J., Batonneau, Y. and Brémard, C., 2002. Combined use of conventional and second-derivative data in the SIMPLISMA Self-modeling mixture analysis approach. *Analytical Chemistry*, 74: 1371-1379.

Windig, W., Gallagher, N.B., Shaver, J.M. and Wise, B.M., 2005. A new approach for interactive self-modeling mixture analysis. *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems*(85-96).

Windig, W. and Guilment, J., 1991. Interactive self-modeling mixture analysis. *Analytical Chemistry*, 63: 1425-1432.

Wise, M.E., Semeniuk, T.A., Brintjes, R., Martin, S.T., Russell, L.M. and Buseck, P.R., 2007. Hygroscopic behavior of NaCl-bearing natural aerosol particles using environmental transmission electron microscopy. *Journal of Geophysical Research*, 112(D10224): doi:10.1029/2006JD007678.

Yadav, S. and Rajamani, V., 2006. Air quality and trace metal chemistry of different size fractions of aerosols in N-NW India--implications for source diversity. *Atmospheric Environment*, 40(4): 698-712.

Yang, K.X., Swami, K. and Husain, L., 2002. Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(1): 73.

Yin, J., Allen, A.G., Harrison, R.M., Jennings, S.G., Wright, E., Fitzpatrick, M., Healy, T., Barry, E., Ceburnis, D. and McCusker, D., 2005. Major component composition of urban PM10 and PM2.5 in Ireland. *Atmospheric Research*, in press.

Yin, J., Allen, A.G., Harrison, R.M., Jennings, S.G., Wright, E., Fitzpatrick, M., Healy, T., Barry, E., Ceburnis, D. and McCusker, D., 2005. Major component composition of urban PM10 and PM2.5 in Ireland. *Atmospheric Research*, 78(3-4): 149-165.

Zangmeister, C.D. and Pemberton, J.E., 2001. Raman spectroscopy of the reaction of sodium chloride with nitric acid: sodium nitrate growth and effect of water exposure. *Journal of Physical Chemistry A*, 105: 3788-3795.

Zhang, K.M., Knipping, E.M., Wexler, A.S., Bhawe, P.V. and Tonnesen, G.S., 2005. Size distribution of sea-salt emissions as a function of relative humidity. *Atmospheric Environment*, 39: 3373-3379.

Ziajka, J. and Pasiuk-Bronikowska, W., 2005. Rate constants for atmospheric trace organics scavenging SO₄²⁻ in the Fe-catalysed autoxidation of S(IV). *Atmospheric Environment*, 39: 1431-1438.

Zou, L.Y. and Hooper, M.A., 1997. Size-resolved airborne particles and their morphology in Central Jakarta. *Atmospheric Environment*, 31(8): 1167.

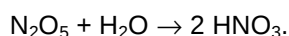
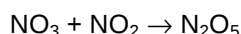
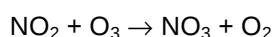
Zuo, Y. and Zhan, J., 2005. Effects of oxalate on Fe-catalyzed photooxidation of dissolved sulfur dioxide in atmospheric water. *Atmospheric Environment*, 39: 27-37.

Annexes

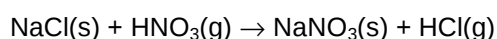
Annexe 1	Rappel sur la chimie du nitrate et du sulfate
Annexe 2	Protocole de nettoyage des dénuders
Annexe 3	Conditions d'analyse par chromatographie ionique
Annexe 4	Conditions d'analyse par ICP-AES
Annexe 5	Conditions d'analyse par ICP-MS
Annexe 6	Composition du NIST SRM 1648
Annexe 7	Conditions d'analyse de EC et OC
Annexe 8	Tests de comparaison des impacteurs ELPI
Annexe 9	Conditions d'analyse par Microspectrométrie Raman
Annexe 10	Dendrogramme des régimes de pollution par les PM₁₀
Annexe 11	Brise de mer et polluants réglementés
Annexe 12	Concentrations en PM₁₀ et NO_x en fonction des paramètres météorologiques en hiver 2006
Annexe 13	Images optiques des échantillons de la campagne hivernale de 2006
Annexe 14	Caractérisation des échantillons d'Arcelor par DRX
Annexe 15	Associations moléculaires observées dans les échantillons de la campagne hivernale.
Annexe 16	Images optiques des échantillons de la campagne estivale de 2006

Annexe 1 : Rappel sur la chimie du nitrate et du sulfate

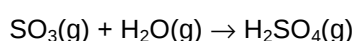
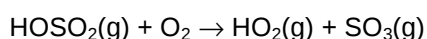
Les NO_x, peu solubles dans l'eau, sont préférentiellement oxydés en phase gazeuse pour former de l'acide nitrique capable de se dissoudre dans la phase aqueuse de l'aérosol (constante de Henry de l'acide nitrique = $2,1 \cdot 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$). Le jour, le NO₂ peut réagir avec les radicaux OH pour former de l'acide nitrique. Pour une même concentration en radicaux OH dans l'atmosphère, l'oxydation des NO_x est 10 fois plus rapide que celle du SO₂. La nuit, le nitrate est formé via l'oxydation du NO₂ par l'ozone suivie de l'hydrolyse de N₂O₅ selon les réactions suivantes :



Le radical NO₃ et le N₂O₅ sont dès les premières lueurs du jour photolysés en NO et NO₂ (Schaap, 2003). Le rendement de formation des nitrates est deux fois plus important la nuit que le jour. Des mesures effectuées de manière semi-continue (analyseur R&P 8400N) dans la zone urbano-industrielle de Baltimore (USA) montrent que les concentrations en nitrate sont généralement plus importantes en période froide et la nuit (Park et al., 2005). La température plus basse et l'humidité relative plus élevée la nuit et l'hiver favorisent la partition de l'acide nitrique et de l'ammoniac vers la phase particulaire sous forme de nitrate d'ammonium (Querol et al., 2004). Les formes principales du sulfate, du nitrate et de l'ammonium présentes dans la troposphère sont principalement HNO₃, NH₄NO₃, H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ et NH₄HSO₄. La présence de sel de mer (NaCl) et d'acide nitrique gazeux peut entraîner un vieillissement de l'aérosol marin conduisant à la formation de nitrate de sodium et à la perte de chlore sous forme de HCl gazeux (de Hoog et al., 2005; Gaspar et al., 2004; Viana et al., 2005; Vignati et al., 1999). Cette réaction est la suivante :



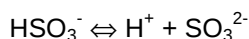
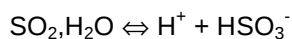
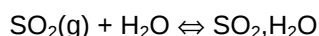
L'oxydation en phase gazeuse du SO₂ (g) dépend de la capacité oxydante de l'atmosphère (nature et concentrations en oxydants gazeux). Nous prendrons ici l'exemple le plus classique qu'est la réaction avec le radical OH. H₂O₂ est également un puissant oxydant mais les teneurs en phase gazeuse dans l'atmosphère sont faibles, de l'ordre du ng.m⁻³. O₂ et O₃ peuvent aussi oxyder le dioxyde de soufre. Les équations sont les suivantes :



M, métal catalyseur

La très faible pression de vapeur du H₂SO₄(g) et la présence de vapeur d'eau (10⁻⁶ hPa) entraîne la formation d'aérosol (< 100 nm) par nucléation homogène en fonction de la concentration en acide sulfurique gazeux, de la température et de l'humidité relative.

En phase aqueuse, le $\text{SO}_2(\text{g})$ se dissout dans les gouttelettes d'eau ou dans la phase aqueuse de l'aérosol sous forme d'ions HSO_3^- (ion bisulfite) ou SO_3^{2-} (ion sulfite). La forme préférentielle du S(IV) en solution dépend du pH.



En fonction de la composition de la phase aqueuse et en présence de métaux catalyseurs dissous, les espèces formées peuvent être ensuite oxydées par $\text{OH}(\text{aq})$, $\text{O}_3(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ (oxydant le plus important dans la chimie des nuages car le plus soluble dans l'eau avec une constante de Henry de $7,45 \cdot 10^4 \text{ M} \cdot \text{Atm}^{-1}$), $\text{O}_2(\text{aq})$ ou encore par des peroxydes organiques (R-OOH) (situées généralement en surface des particules carbonées) (Deguillaume et al., 2005; Graedel et al., 1985; Tursic et al., 2003; Weschler et al., 1986; Williams et al., 1988). Les études menées actuellement tentent d'expliquer les phénomènes ayant lieu dans des systèmes plus complexes, tels que les aérosols (Deguillaume et al., 2005). Par exemple, les métaux de transition peuvent se comporter en tant que catalyseurs de réactions, puisqu'ils possèdent différents états d'oxydation (Tursic *et al.*, 2003; Ziajka et Pasiuk-Bronikowska, 2005; Zuo et Zhan, 2005). Fe, Cu et Mn participent essentiellement aux processus chimiques dans la phase aqueuse des aérosols. Leur concentration et leur spéciation dépend de leurs sources (naturelles ou anthropiques) ainsi que des processus physico-chimiques ayant lieu durant le transport des aérosols dans l'atmosphère (Deguillaume et al., 2005).

Annexe 2 : Protocole de nettoyage des dénuders

Denuders anion (DA) et leurs capuchons
--

- Bain eau/méthanol (80 :20) dans des bocaux en verre. 24 heures.
- Ultrasons ½ heure.
- Rinçage abondant à l'eau ultrapure.
- Bain eau ultrapure jusqu'à leur utilisation.
- Rinçage abondant à l'eau ultrapure.
- Séchage en atmosphère purifiée.

Denuders cation (DC) et leurs capuchons

- Bain acide nitrique 1 mol.L⁻¹. 24 heures.
 - Ultrasons ½ heure.
 - Rinçage abondant à l'eau ultrapure.
 - Bain acide nitrique 0,1 mol.L⁻¹ jusqu'à leur utilisation.
 - Rinçage abondant à l'eau ultrapure.
 - Séchage en atmosphère purifiée.
-

Annexe 3 : Conditions d'analyse par chromatographie ionique

Espèces analysées	Chlorure, nitrate, sulfate	Sodium, Ammonium et Potassium
Colonne	Ion Pac AS4-SC (Dionex)	Ion Pac CS16 (Dionex)
Colonne de garde	Ion Pac AG4-SC (Dionex)	Ion Pac CG16 (Dionex)
Suppresseur	Electrochimique ASRS-1 4mm, 100 mA	Electrochimique CSRS 4mm, 100 mA
Eluant	1,8 mM/L Na ₂ CO ₃ + 1,7 mM/L NaHCO ₃ (mode isocratique)	26 mM MSA (mode isocratique)
Débit	2mL/min	1 mL/min
Volume de la boucle d'injection	25 ou 100 µL	25 µL

Annexe 4 : Paramètres d'optimisation de l'ICP-AES

Instrument	Iris Intrepid, ThermoElemental
Arrivée échantillon	
Pompe	Pompe péristaltique
Vitesse de pompe	110 tpm (2,03 mL/min)
Nébulisation	
Gaz de nébulisation	Argon
Débit de gaz	26,5 PSI
Plasma	
Puissance	1000 W
Débit d'argon	15 lpm
Débit d'argon auxiliaire	0,5 lpm
Détection	
Visée	Axiale
Balayage du CID	Azote
Analyse	
Nombre de réplicats	2 ou 3
Temps d'arrivée d'échantillon	90 s
Temps de rinçage	5 s
Temps d'intégration UV	25 s
Temps d'intégration Visible	25 s

Annexe 5 : Paramètres d'optimisation de l'ICP-MS

Instrument	Perkin Elmer SCIEX ELAN 6100 DRC
Arrivée de l'échantillon	
Pompe	Pompe péristaltique
Nébulisation	
Gaz de nébulisation	Argon
Débit de gaz	Entre 0n96 et 0,99 mL/min
Nébuliseur	Polycon concentric nebulizer (Glass Expansion)
Chambre de nébulisation	HF resistant Tracey spray chamber (Glass Expansion)
Plasma	
Puissance	1100 W
Débit de gaz de plasma	15 L/min
Débit de gaz auxiliaire	1,2 L/min
Interface	Cônes en Platine
Autolens	On
Détection	
Dwell time	100 ms
Balayage	20 s
Lectures	1
Replicates	3

Annexe 6 : Composition du NIST SRM 1648

C : valeur certifiée ; N.C. : valeur non certifiée et I.F. : information supplémentaire. TIMS : Spectrométrie de masse avec ionisation thermique. AAS : Spectrométrie d'absorption atomique. IC : Chromatographie ionique. AN : Activation neutronique. FAES : spectrométrie d'émission atomique flamme. DCP-AES : DC plasma – spectrométrie d'émission atomique. SP : spectrophotométrie. P : polarographie. PA : Activation photonique.

1. extraction à l'eau et mesure par la méthode ASTM D992 ; 2. addition de NaOH, distillation et titration ; 3. extraction à l'eau et mesure par la méthode ASTM D516 ; 4. mise en solution et mesure selon la méthode ASTM E350.

Elément	Concentration (µg/g)	Type de valeur	Type d'analyse
Majeurs			
Al	34200 ± 1100	C	AN et DCP-AES
Fe	39100 ± 1000	C	AAS, TIMS et SP
K	10500 ± 100	C	AN et AAS
S	50000	N.C.	IC
Mg	8000	N.C.	AN
NO ₃ ⁻	10700 ± 600	I.F.	1
NH ₄ ⁺	20100 ± 800	I.F.	2
SO ₄ ²⁻	154200 ± 1400	I.F.	3
SiO ₂	268000 ± 4000	I.F.	4
Mineurs			
Pb	6550 ± 80	C	TIMS, AAS et P
Na	4250 ± 20	C	AN, AAS et FAES
Zn	4760 ± 140	C	AN, TIMS, AAS et P
Cl	4500	N.C.	IC
Ti	4000	N.C.	AN
Traces			
As	115 ± 10	C	AN et SP
Cd	75 ± 7	C	TIMS, AAS, AN et P
Cr	403 ± 12	C	TIMS et AN
Cu	609 ± 27	C	TIMS, AAS et SP
Ni	82 ± 3	C	TIMS, AAS et P
Se	27 ± 1	C	AN, AAS et FAES
U	5,5 ± 0,1	C	TIMS
V	140 ± 3	C	AAS et AN
Sb	45	N.C.	AN
Ba	737	N.C.	AN
Br	500	N.C.	AN
Ce	55	N.C.	AN
Cs	3	N.C.	AN
Co	18	N.C.	AN
Eu	0,8	N.C.	AN
Hf	4,4	N.C.	AN
In	1,0	N.C.	AN
I	20	N.C.	PA
La	42	N.C.	AN
Rb	52	N.C.	AN
Mn	860	N.C.	AAS, AN Et FAES
Sm	4,4	N.C.	AN
Sc	7	N.C.	AN
Ag	6	N.C.	AN
Th	7,4	N.C.	AN
W	4,8	N.C.	AN

Annexe 7 : Conditions d'analyse de EC et OC

Appareil	Analyseur de carbone, <i>Sunset Lab Inc</i>
Principe de l'appareil	Analyse thermo-optique. Suivi du <i>charring</i> par Laser He-Ne
Durée d'analyse	10 min
Taille du filtre	1,5 ou 3 cm ² selon les concentrations
Temps de transit ¹	13 min
1ère étape	
Gaz vecteur	He
Température	4 paliers successifs : 250 °C pendant 60 s, 500 °C pendant 50 s, 650 °C pendant 60 s et 870 °C pendant 50 s.
2ème étape	
Gaz vecteur	He + 2% O ₂
Température	4 paliers successifs : 600°C pendant 30 s, 700°C pendant 30s, 850°C pendant 40s, 900°C pendant 75s.

¹ temps de transit : temps entre la volatilisation des composés dans le four et leur détection (Aymoz, 2005)

Annexe 8 : Tests de comparaison des impacteurs ELPI

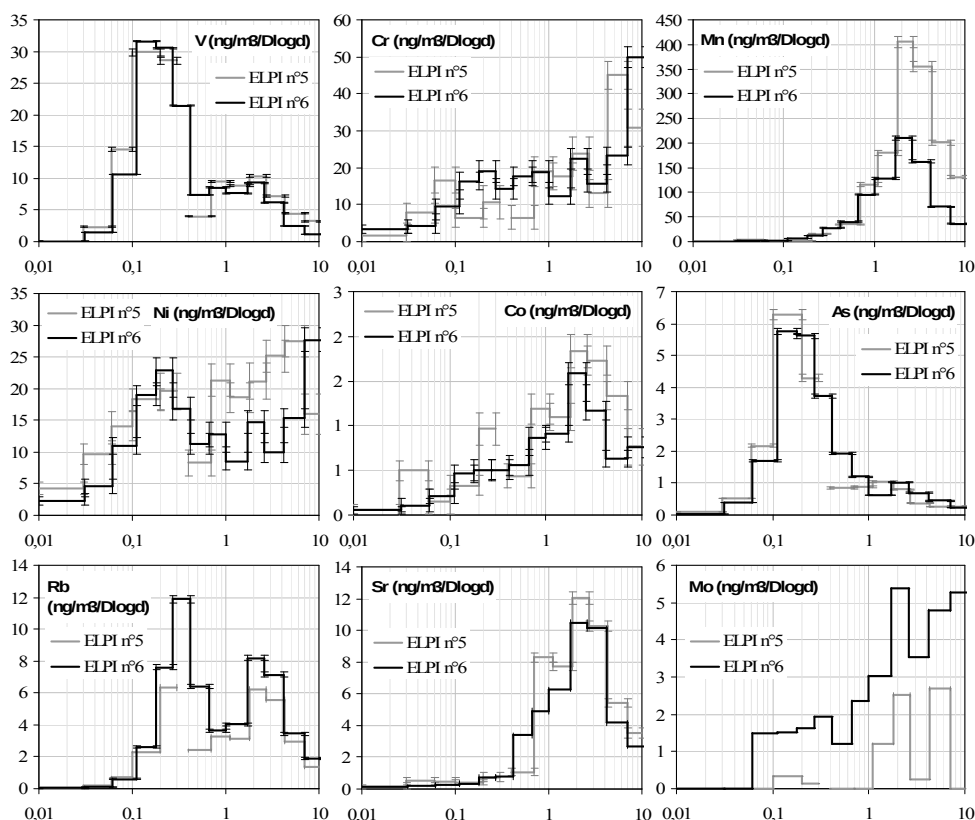
Nous proposons de comparer, tout d'abord, les résultats obtenus à partir de 2 systèmes ELPI installés sur un même site (impacteur/impacteur), puis, ceux obtenus par ELPI et par le système de filtration Partisol 2300 (impacteur/filtration). Nous ne pouvons pas parler, à proprement dit, de reproductibilité puisque les prélèvements ne sont pas tout à fait similaires (débit, diamètres de coupure, durée de prélèvement).

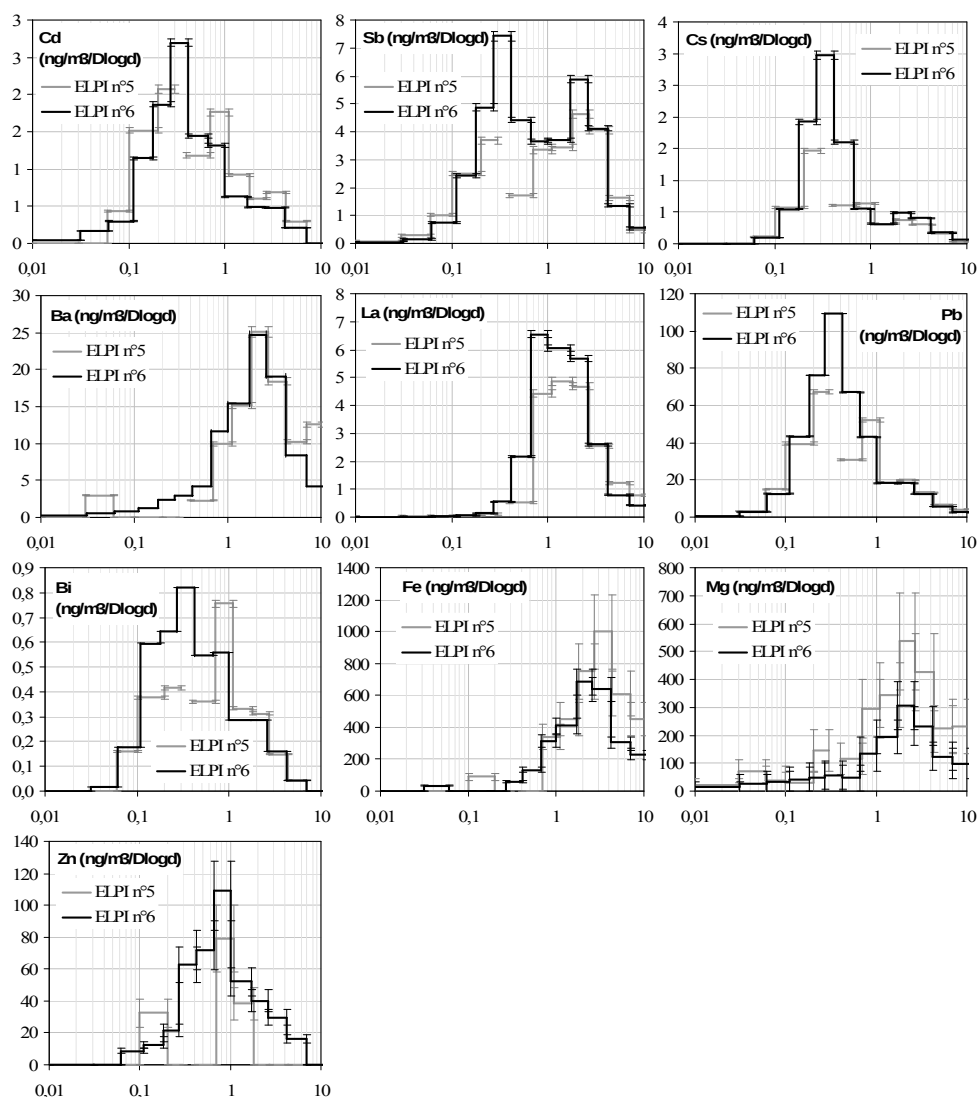
• Comparaison impacteur - impacteur

Au cours de la campagne hivernale, deux impacteurs ELPI ont été installés sur le même site de prélèvement : le premier (ELPI n°5) fonctionnant à 10 L.min^{-1} ($V_p = 60,73 \text{ m}^3$) et le second (ELPI n°6) à 20 L.min^{-1} ($V_p = 90,96 \text{ m}^3$). ELPI n°6 a été lancé avec une journée de retard. Les filtres montés sur ELPI n°5 ont été découpés en vue l'analyse à la fois des ions et des éléments. L'objectif est de comparer les résultats des deux systèmes, installés dans la suite de notre étude aux deux sites de GS et du Port.

La figure ci-dessous présente les concentrations en éléments mesurés par ICP-AES et ICP-MS et présents sur chacun des étages des ELPI n°5 et n°6. Les résultats sont, dans l'ensemble, satisfaisants avec des profils assez similaires entre les deux tests. Les différences observées peuvent être dues aux diamètres de coupure légèrement différents entre les deux montages, aux incertitudes sur les mesures (Cr, Ni, Co, Fe, Mg, Zn), aux concentrations faibles mesurées dans le cas de l'ELPI n°5 (Mo, Zn) ou encore au décalage de mise en route des deux systèmes (Mn).

*Profils granulométriques des éléments obtenus après prélèvements par les ELPI n°5 et n°6.
Comparaison Impacteur/Impacteur*





- *Comparaison impacteur - filtration des PM_{10}*

Le but de cette étude est de comparer les deux techniques d'échantillonnage, que sont l'impaction par ELPI et la filtration des PM_{10} , et ainsi de mettre en évidence les éventuels artéfacts d'échantillonnage des espèces inorganiques telles que le sulfate, le nitrate et les ions chlorure, pouvant avoir lieu lors du prélèvement ELPI (Ricard *et al.*, 2002; Salma *et al.*, 2005).

Trois comparaisons ont été effectuées : (1) site urbano-industriel (GS) en hiver 2006 ; (2) GS en été 2006 et (3) site industriel à influence marine (Port) en été 2006. Pour chacun de ces échantillonnages, les ratios Filtration / Impaction²⁴ ont été calculés. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

²⁴ $\text{Concentration}_{\text{impaction}} = \text{somme des concentrations sur chacun des étages (en ng/m}^3\text{)} \text{ et } \text{concentration}_{\text{filtration}} = \text{moyenne des concentrations obtenues, toutes les 12 heures, sur toute la durée du prélèvement par impaction.}$

Ratios Filtration / Impaction

Ratio	< 0,5	[0,5 ; 0,75[	[0,75 ; 1,0[	[1,0 ; 1,5[	[1,5 ; 2,0]	> 2,0
GS Hiver	Ni, La, Pb, Bi, V, Rb, As, Ba, Sb, Cd, Sr, Cs, Co, Cr	Mn	Mg, SO ₄ ²⁻	Na ⁺ , Zn, Fe, Cl ⁻	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	Ce
GS Eté	Cr	Cd, Mn, Co, K ⁺	Pb, Rb, Mg, SO ₄ ²⁻ , Cs	La, As, Sb, V, Fe, Sr, Na ⁺ , Ba	Ni, NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Bi, Ce
Port Eté	Co, V, Cd, Cr, Sb	As, Mn, Rb	Mg, Pb, Ba, Ni	Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Fe	Bi, La, Cl ⁻	Ce, Sr, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺

N.B. Les espèces pour lesquelles les concentrations sont inférieures à la LD sur plus de 75 % des étages d'impaction ou des prélèvements par filtration n'ont pas été pris en compte.

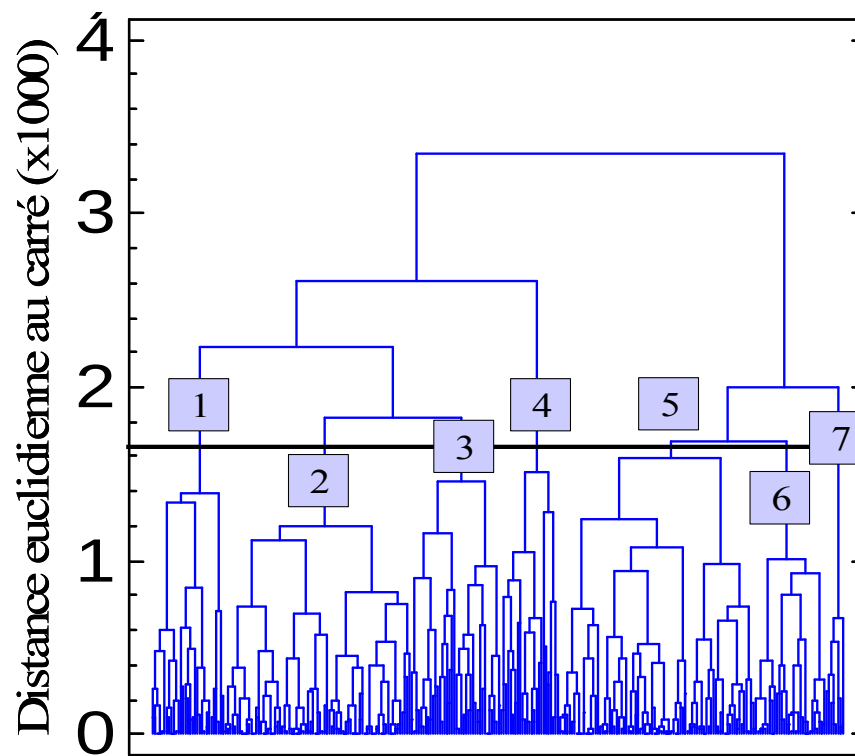
Nous remarquons que :

- (1) Pour de nombreux éléments mesurés à GS en hiver 2006, les concentrations obtenues par ELPI sont plus de deux fois supérieures à celles obtenues par filtration des PM₁₀.
- (2) Lors de la campagne estivale de 2006, la comparaison entre les deux techniques est satisfaisante (ratio entre 0,75 et 1,5) pour une majorité d'espèces.
- (3) Les concentrations plus élevées en Cr dans les séries ELPI sont certainement liées à des problèmes de contamination auparavant mis en évidence par Robache *et al* (2000) ;
- (4) Les fortes concentrations en Sr dans les filtres recueillis au Port en été 2006 s'expliquent par les teneurs élevées obtenues à un seul prélèvement (cf. chapitre V). Or, celles obtenues à partir du système d'impaction sont bien plus faibles. Il est alors possible que le dernier échantillonnage par filtration ait été exposé à une contamination sporadique.
- (5) Le nitrate et l'ammonium sont en plus grandes concentrations dans les filtres (prise en compte du filtre en cellulose en été) que dans les échantillons impactés, ce qui pourrait être lié à des phénomènes de volatilisation ayant lieu dans l'ELPI. Notons que les concentrations en sulfate sont, quant à elles, comparables d'une technique à l'autre, ce qui confirme la faible volatilité du sulfate.

Annexe 9 : Conditions d'analyse par MRS

outil	Microspectromètre Raman Labram, HORIBA Jobin Yvon
LASER	He-Ne 632,8 nm (rouge)
Puissance du Laser	Filtre x0,3 ou x0,6
Gamme de fréquence	200 - 1200 cm^{-1}
Résolution spectrale	0,5 cm^{-1}
Durée d'acquisition	20 s
Calibration	Si (520,8 cm^{-1})
Objectifs du microscope	100X
Trou confocal	500 μm
Fente spectrale	150 μm
Résolution spatiale (cartographies)	1 μm^3

Annexe 10 : Dendrogramme associé à la détermination des régimes de pollution par les PM_{10}



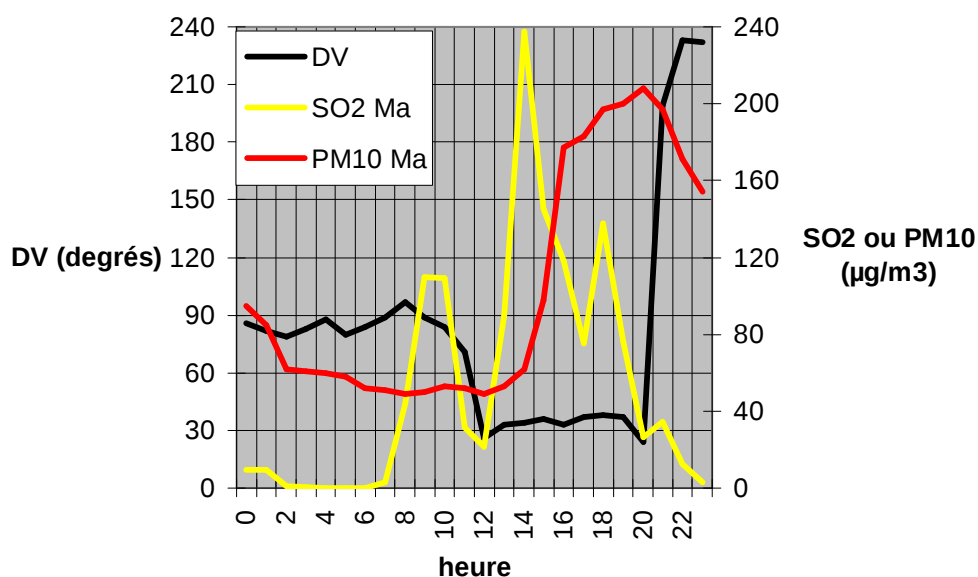
Annexe 11 : brise de mer et polluants réglementés

La Figure ci-dessous présente l'effet de la brise de mer sur les concentrations en polluants industriels, SO_2 et PM_{10} , à la station de Mardyck (I3). Cette station est soumise à une pollution par le SO_2 lorsque les vents soufflent de l'E ou du NNE. On distingue ainsi nettement un pic de SO_2 ($110 \mu\text{g}/\text{m}^3$) vers 11h lorsque le vent souffle de l'E ; on peut supposer que ce pic aurait donné lieu à une courbe « en cloche » si le vent avait gardé une direction constante. Or, à midi, la brise de mer s'installe et le vent se met à souffler du NNE générant un second pic de SO_2 deux fois plus important ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) entre 15h et 16h. La concentration en SO_2 décroît ensuite, conformément à la décroissance observée en fin de journée lorsque l'épaisseur de la couche de turbulence thermique diminue.

La concentration en PM_{10} , quant à elle, commence à s'élever notablement entre 17h et 18h, soit avec un délai d'au moins 2 h par rapport au 2ème pic de SO_2 et d'au moins 4h par rapport à l'installation de la brise de mer. Ce décalage temporel de plusieurs heures entre le pic de SO_2 et le pic de PM_{10} pourrait être dû à :

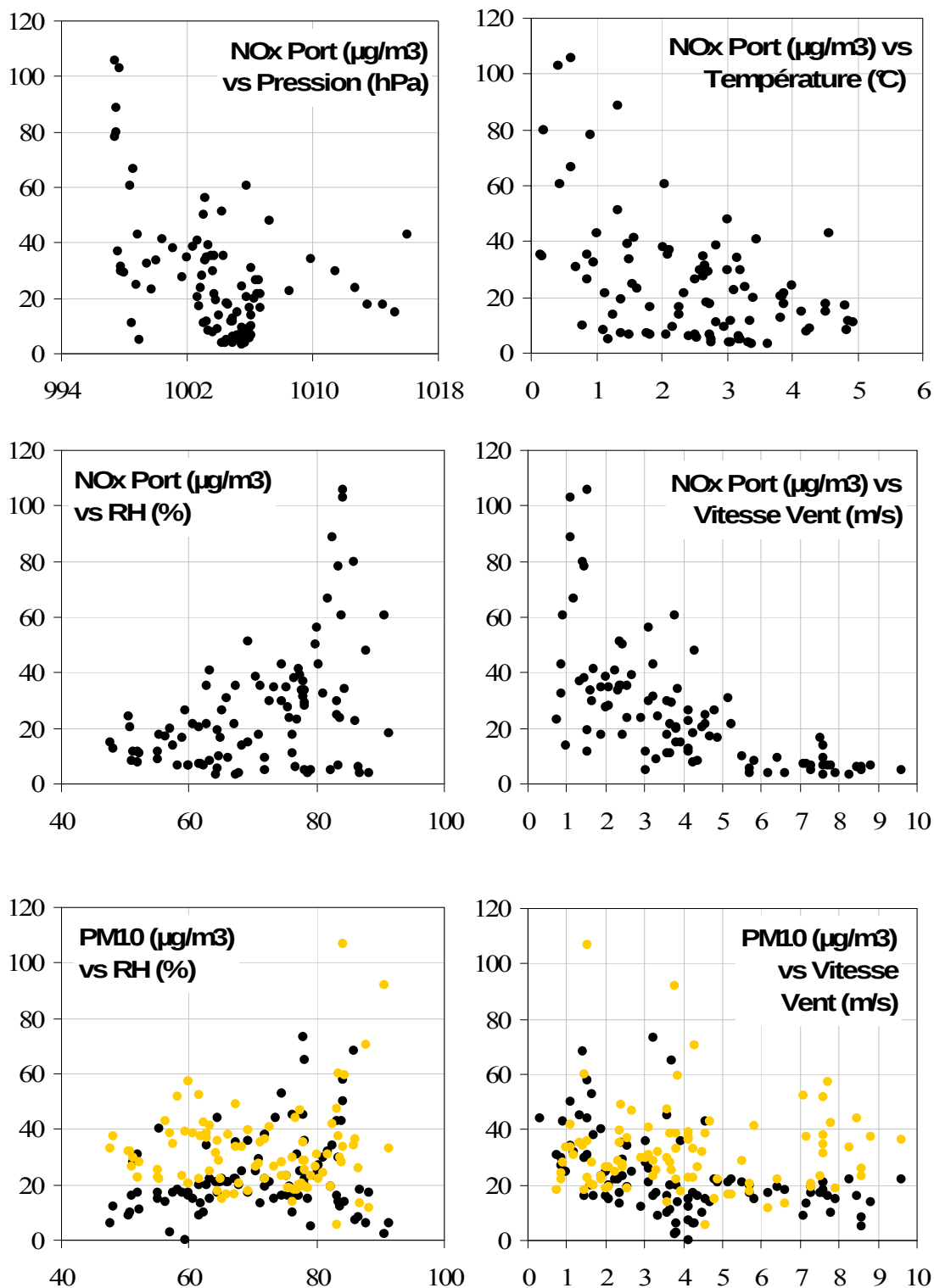
- une émission consécutive des polluants dans le temps (décalage lié au procédé industriel) ;
- une formation d'aérosols inorganiques secondaires, de type sulfates relativement volatils, qui se condenseraient en plus grande concentration au fur et à mesure de la tombée de la nuit, avec l'augmentation de l'humidité et la baisse de la température (décalage lié à une cinétique de réaction chimique) ;
- A cela peut s'ajouter l'effet physique de la diminution de la couche limite atmosphérique lorsque la turbulence thermique diminue, en fin de journée, qui entraîne généralement une hausse des concentrations en PM_{10} en fin de journée.

17 mai 2002 station de Mardyck

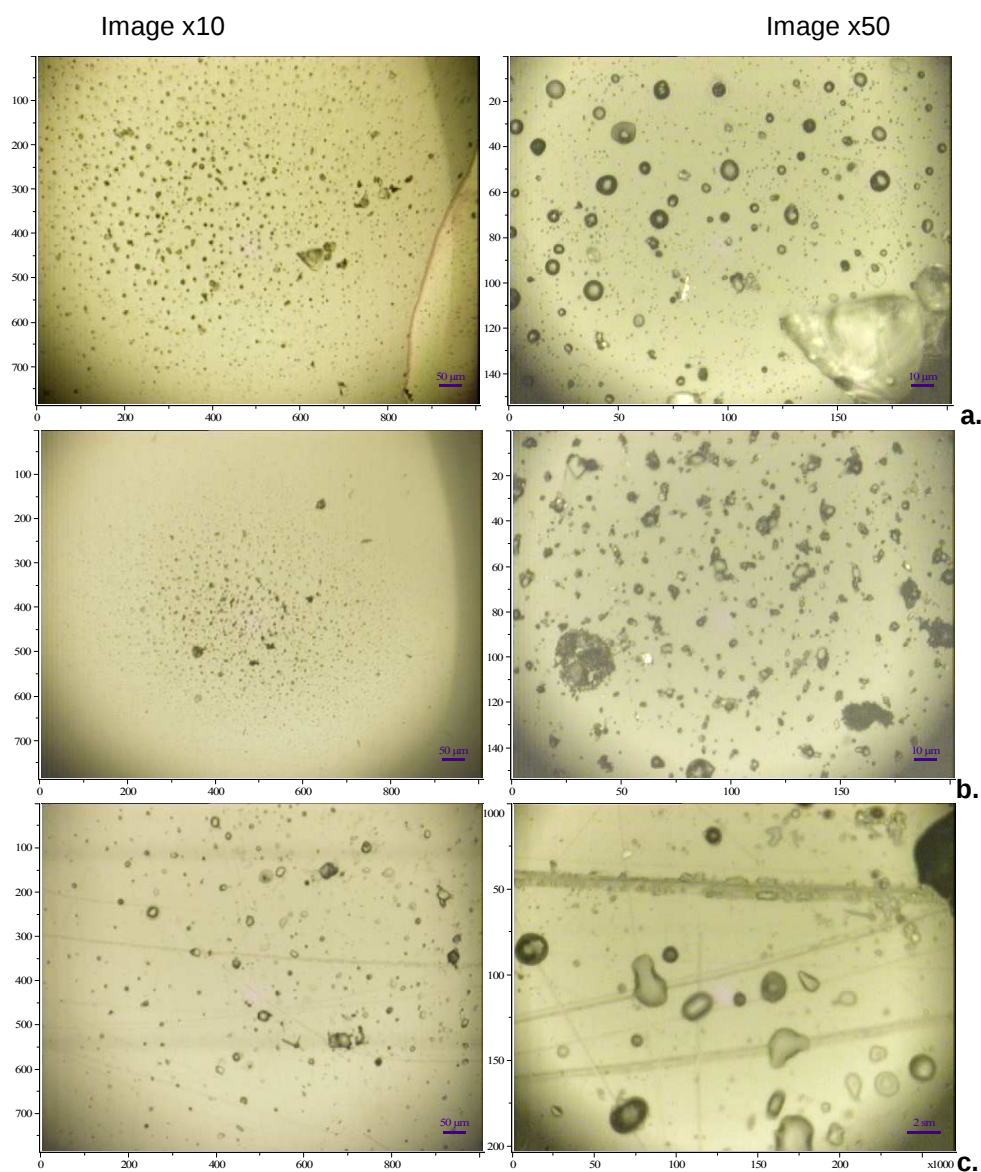


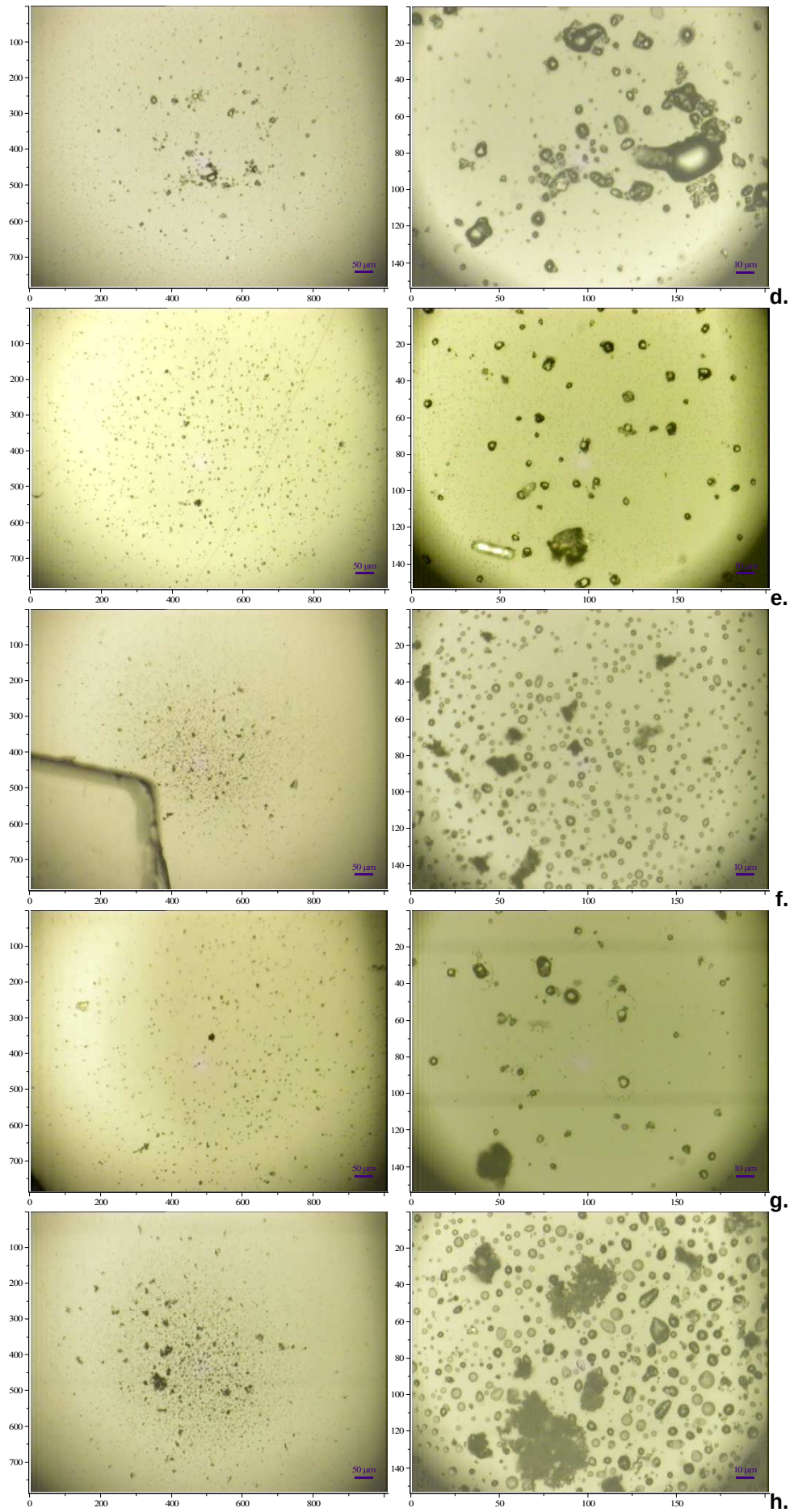
Evolution des concentrations en SO_2 et PM_{10} (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) à la station de Mardyck (I3), le 17 mai 2002.

Annexe 12 : Concentrations en PM₁₀ et NOx en fonction de quelques paramètres météorologiques influents.



Annexe 13 : Images optiques (x10 et x50) des particules collectées à GS et au Port en Hiver 2006 et analysés en MRS. a. E1 GS 27/02/2006. b. E2 GS 27/02/2006. c. E1 Port 27/02/2006. d. E2 Port 27/02/2006. e. E1 GS 02/03/2006. f. E2 GS 02/03/2006. g. E1 Port 02/03/2006. h. E2 Port 02/03/2006





Annexe 14 : Bilan des phases mises en évidence en DRX et des phases majoritairement présentes dans les échantillons sidérurgiques et analyse élémentaire par ICP-AES et ICP-MS.

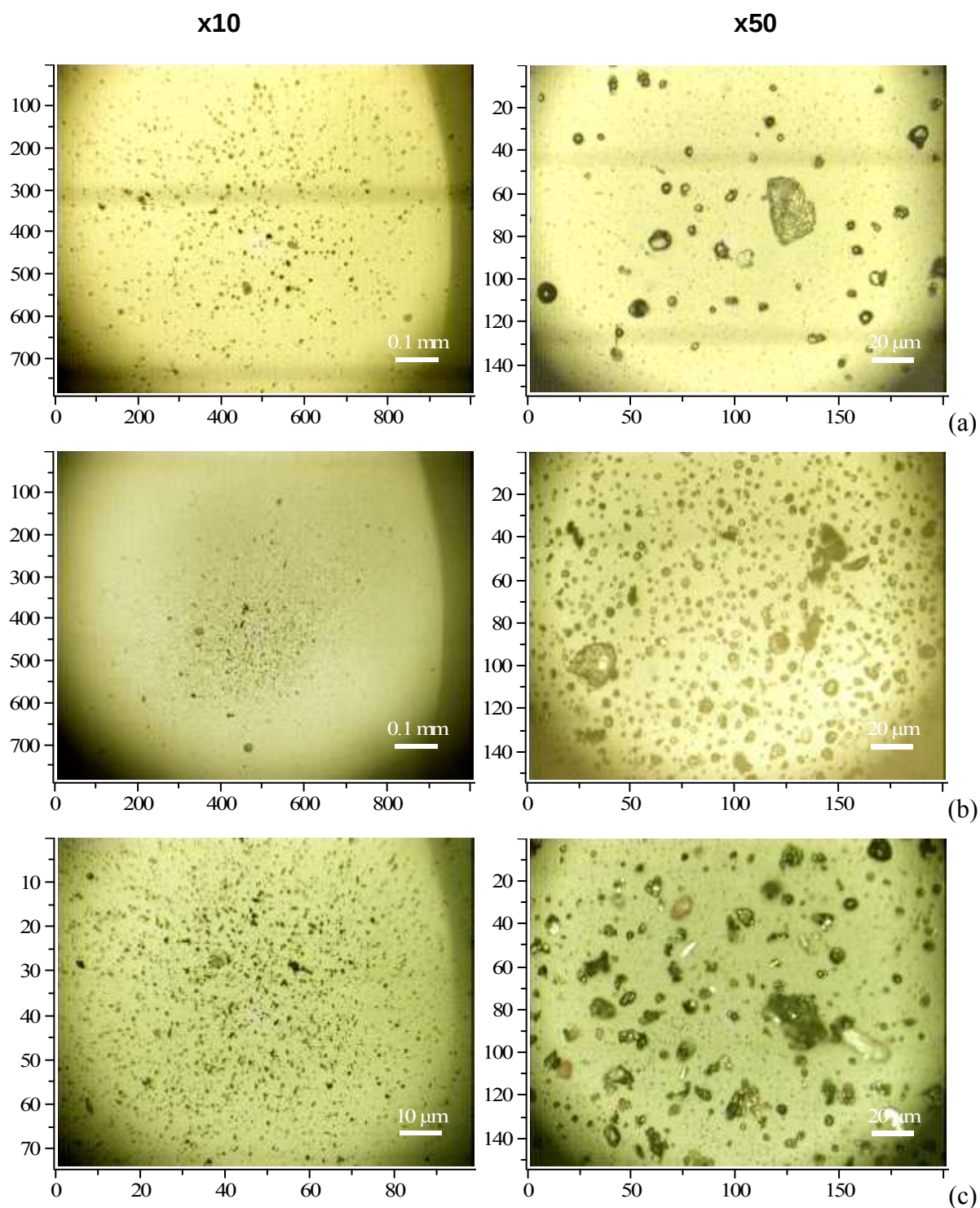
échantillon	Pics majeurs	Autres espèces	Eléments majeurs (>1% en masse)
Aggloméré broyé – Agglo3 (2')	Magnétite Fe ₃ O ₄ , Hématite Fe ₂ O ₃	KCl (autre que dans EFB), Calcite CaCO ₃	Fe (56,6%), Ca (6,8%), S (2,5%)
EFB – filtre électrostatique – atelier d'agglomération (1')	Hématite, KCl	Calcite, Halite NaCl et carbone cristallisé	Fe (36,8%), Ca (4,6%), K (4,5%), S (2,6%), Mg (1,7%)
M4 – aciérie – captage secondaire (4)	Magnétite, Graphite	Calcite, KCl	Fe (58,3%), Ca (4,9%), S (2,0%), Zn (1,70%), Mg (1,2%)
M7 – aciérie – Hall de versée (9)	Hématite, Graphite		Fe (56,9%)
MBR – minerai de fer (23)	Hématite	Carbone, Magnétite, Goethite	Fe (60,5%), Al (1,4%)
Carajas – minerai de fer (24)	Hématite	Carbone, Magnétite, Goethite	Fe (63,7%), Al (1,2%)
Feijao – minerai de fer (26)	Hématite	Carbone, Magnétite, Goethite	Fe (59,9%), Al (2,3%)
Robe River – minerai de fer (25)	Goethite, Magnétite		Fe (55,0%), S (1,9%), Al (1,7%)
C1 – Charbon Copabella (13)	Matrice verre et carbone amorphe, Corundum Al ₂ O ₃ , Kaolinite Si ₂ O ₅ Al ₂ (OH) ₄		S (2,0%), Al (1,5%), Fe (1,2%)
C6 – Charbon Norwich (18)	Matrice verre et carbone amorphe, Corundum Al ₂ O ₃ , Kaolinite, Carbone cristallisé		
C3 – coke de pétrole (15)	Matrice verre et carbone amorphe, Corundum Al ₂ O ₃	Kaolinite amorphe ou nano-cristallisé	Si (1,3%)
C10 – poussière de coke – jetées (22)	Matrice verre et carbone amorphe, Corundum Al ₂ O ₃ , carbone cristallisé	Kaolinite amorphe ou nano-cristallisé	S (1,5%)

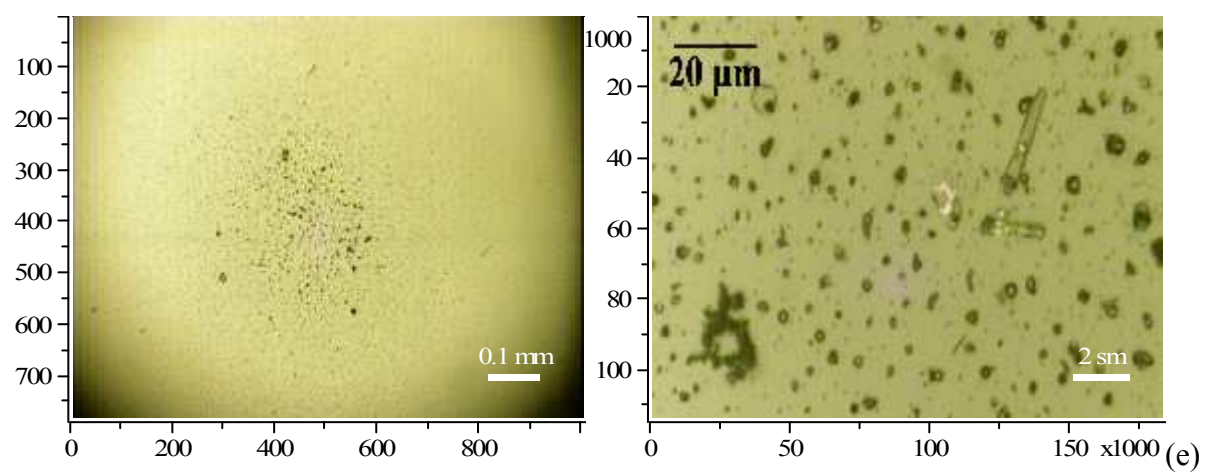
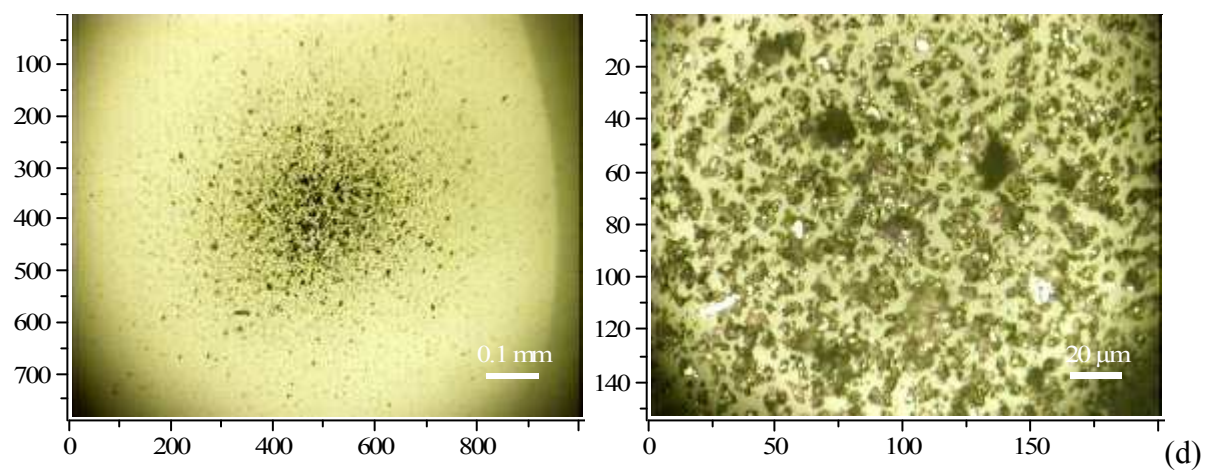
Annexe 15 : Associations moléculaires observées dans les échantillons de la campagne hivernale.

Association	GS (NB)	Port (NB)	GS (%)	Port (%)
Une espèce				
NaNO ₃ (d)	18	17	12	14
NaNO ₃ (c)	34	19	23	15
Sulfate	0	1	0	1
CaSO ₄ .2H ₂ O	2	1	1	1
Na ₂ SO ₄	1	0	1	0
SiO ₂	1	0	1	0
Fer	6	0	4	0
Carbone seul	3	2	2	2
inconnu	1	0	1	0
Deux espèces				
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d)	5	9	3	7
NaNO ₃ (c) / CaSO ₄ .2H ₂ O	2	3	1	2
NaNO ₃ (d) / CaSO ₄ .2H ₂ O	4	1	3	1
NaNO ₃ (d) / sulfate	0	2	0	2
NaNO ₃ (c) / MgSO ₄	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / CaCO ₃	1	7	1	6
NaNO ₃ (c) / Na ₂ SO ₄	1	0	1	0
CaSO ₄ .2H ₂ O / CaCO ₃	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / (NH ₄) ₂ SO ₄ ou (HN ₄)HSO ₄	0	1	0	1
CaSO ₄ .2H ₂ O / NH ₄ NO ₃ ou Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	2	0	1	0
NaNO ₃ (d) / NH ₄ NO ₃ ou Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / Fer	4	3	3	2
NaNO ₃ (d) / Fer	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, Cl, F)	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / Quartz	2	0	1	0
NaNO ₃ (c) / 1102	0	4	0	3
NaNO ₃ (d) / 1102	1	0	1	0
CaSO ₄ .2H ₂ O / Fer	2	0	1	0
Sulfate / inconnu	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / inconnu	2	0	1	0

Association	GS (NB)	Port (NB)	GS (%)	Port (%)
Trois espèces				
NaNO ₃ (c) / NaAl(CO ₃)(OH) ₂	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / CaSO ₄ .2H ₂ O	15	4	10	3
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / sulfate	0	5	0	4
NaNO ₃ (d) / CaSO ₄ .2H ₂ O / Na ₂ SO ₄	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / Fer	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / CaSO ₄ .2H ₂ O / Fer	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / CaCO ₃ / CaSO ₄ .2H ₂ O	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / CaCO ₃ / sulfate	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / CaCO ₃ / Fer	1	2	1	2
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / TiO ₂	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / (NH ₄) ₂ SO ₄ ou (HN ₄)HSO ₄	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / sulphate / NH ₄ NO ₃ ou Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / CaSO ₄ .2H ₂ O / NH ₄ NO ₃ ou Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	2	0	1	0
NaNO ₃ (c) / inconnu / inconnu	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / inconnu / sulfate	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / inconnu / NH ₄ NO ₃ ou Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	1	0	1	0
Quatre espèces				
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / CaSO ₄ .2H ₂ O / CaMg(CO ₃) ₂	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / CaSO ₄ .2H ₂ O / Fer	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / CaSO ₄ .2H ₂ O / Quartz	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / CaSO ₄ .2H ₂ O / (NH ₄) ₂ SO ₄ ou (HN ₄)HSO ₄	1	0	1	0
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / sulfate / (NH ₄) ₂ SO ₄ ou (HN ₄)HSO ₄	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / CaCO ₃ / NH ₄ NO ₃ ou Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O / Fer	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / inconnu / Fer	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / NH ₄ NO ₃ ou Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O / sulfate / inconnu	1	0	1	0
Cinq espèces				
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / CaCO ₃ / inconnu / Quartz	0	1	0	1
NaNO ₃ (c) / NaNO ₃ (d) / CaSO ₄ .2H ₂ O / sulfate / Fer	1	0	1	0
Aucun signal Raman	26	31	17	25

Annexe 16 : images optiques (x10 et x50) des spots d'impaction obtenus en été 2006 à GS et au Port. (a) 28/06/2006 matin E1 GS ; (b) 28/06/2006 matin E2 GS; (c) 01/07/2006 matin E1 GS; (d) 01/07/2006 matin E2 GS; (e) 01/07/2006 matin E1 Port.





Bibliographie associée aux annexes

- Aymoz, G., 2005. Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne: évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques., Université Joseph Fourier.
- de Hoog, J., Osan, J., Szaloki, I., Eyckmans, K., Worobiec, A., Ro, C.-U. and van Grieken, R., 2005. Thin-window electron probe X-ray microanalysis of individual atmospheric particles above the North Sea. *Atmospheric Environment*, 39: 3231-3242.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C. and Chaumerliac, N., 2005. Transition Metals in Atmospheric Liquid Phases: Sources, Reactivity, and Sensitive Parameters. *Chemical Review*, 105: 3388-3431.
- Gaspar, D.J., Laskin, A., Wang, W., Hunt, S.W. and Finlayson-Pitts, B.J., 2004. TOF-SIMS analysis of sea salt particles: imaging and depth profiling in the discovery of an unrecognized mechanism for pH buffering. *Applied Surface Science*, 231-232: 520-523.
- Graedel, T.E., Weschler, C.J. and Mandich, M.L., 1985. Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity. *Nature*, 317: 240-242.
- Park, S.S., Ondov, J.M., Harrison, D. and Nair, N.P., 2005. Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore. *Atmospheric Environment*, 39: 2011-2020.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artinano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., Ten Brink, H., Lutz, M., Brüchmann, P., Sträehl, P. and Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38: 6547-6555.
- Ricard, V., Jaffrezo, J.-L., Kerminen, V.-M., Hillamo, R.E., Teinila, K. and Maenhaut, W., 2002. Size distributions and modal parameters of aerosol constituents in northern Finland during the European Arctic Aerosol Study. *Journal of Geophysical Research*, 107(D104): 4208 doi:10.1029/2001JD001130.
- Robache, A., Mathé, F., Galloo, J.-C. and Guillermo, R., 2000. Multi-element analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry of airborne particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *The Analyst*, 125(DOI: 10.1039/b0030481): 5pp.
- Salma, I., Ocskay, R., Raes, F. and Maenhaut, W., 2005. Fine structure of mass size distributions in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 39: 5363-5374.
- Schaap, M., 2003. On the importance of aerosol nitrate over Europe - data analysis and modelling, Universiteit Utrecht, Utrecht, Netherlands, 159 pp.
- Tursic, J., Berner, A., Veber, M., Bizjak, M., Podkrajsek, B. and Grgic, I., 2003. Sulfate formation on synthetic deposits under haze conditions. *Atmospheric Environment*, 37(25): 3509.
- Tursic, J., Grgic, I. and Podkrajsek, B., 2003. Influence of ionic strength on aqueous oxidation of SO₂ catalyzed by manganese. *Atmospheric Environment*, 37: 2589-2595.
- Viana, M., Pérez, C., Querol, X., Alastuey, A., Nickovic, S. and Baldasano, J.M., 2005. Spatial and temporal variability of PM levels and composition in a complex summer atmospheric scenario in Barcelona (NE Spain). *Atmospheric Environment*, 39: 5343-5361.
- Vignati, E., de Leeuw, G., Schulz, M. and Plate, E., 1999. Characterization of aerosols at a coastal site near Vindeby (Denmark). *Journal of Geophysical Research*, 104: 3277-3287.
- Weschler, C.J., Mandich, M.L. and Graedel, T.E., 1986. Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets. *Journal of Geophysical Research*, 91(D4): 5189-5204.
- Williams, P.T., Radojevic, M. and Clarke, A.G., 1988. Dissolution of trace metals from particles of industrial origin and its influence on the composition of rainwater. *Atmospheric Environment*, 22(7): 1433-1442.
- Ziajka, J. and Pasiuk-Bronikowska, W., 2005. Rate constants for atmospheric trace organics scavenging SO₄²⁻ in the Fe-catalysed autoxidation of S(IV). *Atmospheric Environment*, 39: 1431-1438.
- Zuo, Y. and Zhan, J., 2005. Effects of oxalate on Fe-catalyzed photooxidation of dissolved sulfur dioxide in atmospheric water. *Atmospheric Environment*, 39: 27-37.