# THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale**

Spécialité : **Chimie**

**Cloé Roche**

# Etude des concentrations et de la composition des $PM_{10}$ sur le littoral du nord de la France – Evaluation des contributions maritimes de l'espace Manche-Mer du Nord

Soutenue publiquement le 11 mars 2016

***Membres du jury :***

| | |
|---|---|
| **Pr Jean-Luc Besombes** | Rapporteur |
| **Pr Jean Sciare** | Rapporteur |
| **Pr Raphaël Delépée** | Président du jury |
| **Dr Laurent Alleman** | Examinateur |
| **Dr Olivier Favez** | Examinateur |
| **Dr Gilles Delmaire** | Membre invité |
| **Dr Frédéric Ledoux** | Encadrant de thèse |
| **Pr Dominique Courcot** | Directeur de thèse |

# Avant-Propos

Ce projet s'inscrit dans un projet financé par la Direction Régionale de l'Environnement de l'Aménagement et du Logement (DREAL) Nord-Pas-de-Calais, qui porte sur l'étude de la contribution des sources maritimes sur la teneur en $PM_{10}$ en région Nord-Pas-de-Calais (ECUME). Il figure parmi les actions visant à améliorer la connaissance sur les particules en suspension, dans le cadre du Plan de Protection de l'Atmosphère.

Le Pôle Métropolitain Côte d'Opale m'a permis d'effectuer cette thèse en m'octroyant une allocation de recherche.

L'équipe Chimie et Toxicologie des Emissions Atmosphérique de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV – EA4492) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) m'a accueillie et a permis le bon déroulement de ce travail.

# Valorisation scientifique

Les travaux présentés dans cette thèse et les autres travaux auxquels j'ai contribué durant ma thèse ont été valorisés sous la forme d'une publication et de communications orales ou affichées lors de congrès. J'ai également pris part à des réunions scientifiques. La liste détaillée en est présentée ci-dessous.

**Publication dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture :**

1. A. Kfoury, F. Ledoux, C. Roche, G. Delmaire, G. Roussel, D. Courcot, $PM_{2.5}$ source apportionment in a French urban coastal site under steelworks emission influences using Constrained Non-Negative Matrix Factorization receptor model, *Journal of Environmental Science*. In press. DOI : 10.1016/j.jes.2015.10.025

**Communications lors de congrès internationaux :**

*Communications orales*

2. European Federation of Clean Air and Environmental protection Associations (EFCA) International Symposium Ultrafine particles, Bruxelles, 04-05/05/2015
«An estimation of the marine sources impact on $PM_{10}$ levels in northern France»
C. Roche, F. Ledoux, D. Dewaële, F. Cazier, T. Delaunay, C. Beaugard, O. Favez, D. Courcot

*Communications affichées*

3. 4th Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Lyon, 10-13/12/2014
«Chemical characterization and source apportionment of $PM_{2.5}$ in urban sites under influences»
A. Kfoury, F. Ledoux, C. Roche, F. Cazier, D. Dewaele, A. Limem, M. Puigt, G. Delmaire, G. Roussel, D. Courcot

4. Cleaner Air Better Health, JOAQUIN, Amsterdam, 11/06/2015
«Study of $PM_{10}$ levels and composition at Cape Gris-Nez, a French coastal site under maritime traffic influence»
C. Roche, M. Borgie, F. Ledoux, D. Dewaële, T. Delaunay, O. Favez, D. Courcot

5. European Aerosol Conference, Milan, 06-11/09/2015
«Influence of marine sources on $PM_{10}$ levels and composition in the northern coast of France»
C. Roche, M. Borgie, F. Ledoux, D. Dewaële, F. Cazier, T. Delaunay, O. Favez, D. Courcot

**Communications lors de congrès nationaux :**

*Communications orales*

6. Doctoriales de la mer, Boulogne-sur-Mer, 09/10/2014
«Evaluation de la contribution des sources maritimes sur la teneur en particules en suspension $PM_{10}$ sur le littoral Nord-Pas-de-Calais»
C. Roche, F. Ledoux, D. Dewaële, F. Cazier, T. Delaunay, C. Beaugard, O. Favez, D. Courcot

7. Colloque InnoCryoTech, session : GNL : carburant de demain, Dunkerque, 24-25 mars 2015
«Impact du trafic maritime sur la qualité de l'air: évolution et perspectives »
F. Ledoux, C. Roche, F.Cazier, T.Delaunay, O. Favez, D. Courcot

*Communications affichées*

8. Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air, Lille, 10-11/02/2014
«Caractérisation et origines des particules atmosphériques $PM_{10}$ sur le littoral Nord-Pas-de-Calais»
C. Roche, F. Ledoux, F. Cazier, T. Delaunay, O. Favez, D. Courcot

9. Rencontres scientifiques des chercheurs IRENI, Dunkerque, 03/10/2014
«Etude de l'origine des particules atmosphériques $PM_{10}$ collectées sur le site du Cap Gris-Nez par une approche de caractérisation chimique»
C. Roche, F. Ledoux, D. Dewaële, F. Cazier, T. Delaunay, C. Beaugard, O. Favez, D. Courcot

**Participation à des réunions scientifiques :**

10. Commission « Air, odeurs et bruits », Hôtel Communautaire de Dunkerque, 3 mai 2013
«Évaluation de la contribution des sources maritimes à la teneur en poussières en suspension ($PM_{10}$) en Région Nord Pas de Calais - Étude menée par ATMO Nord Pas de Calais, l'INERIS et l'ULCO»

11. Comité de pilotage du projet ECUME, DREAL NPdC, Lille, 24 mai 2013

12. Comité de suivi de thèse, Ecole des Mines de Douai, 13 mai 2014
«Caractérisation et origine des particules atmosphériques $PM_{10}$ sur le littoral Nord-Pas-de-Calais»

13. Comité de pilotage du projet ECUME, DREAL NPdC, Lille, 21 janvier 2015
«Etude de la contribution des sources maritimes sur la teneur en $PM_{10}$ en Région Nord-Pas de Calais»

14. Commission « Air, odeurs et bruits », Hôtel Communautaire de Dunkerque, 1 juin 2015
«Etude de la contribution des sources maritimes sur la teneur en $PM_{10}$ en Région Nord-Pas de Calais»

15. Comité de suivi de thèse, Atmo NPdC, Lille, 8 juin 2015
«Caractérisation et origine des particules atmosphériques $PM_{10}$ sur le littoral Nord-Pas-de-Calais»

16. Comité de pilotage du projet ECUME, DREAL NPdC, Lille, 24 septembre 2015
«Etude de la contribution des sources maritimes sur la teneur en $PM_{10}$ en Région Nord-Pas-de-Calais»

**Rédaction de rapports scientifiques :**

17. DREAL Nord-Pas-de-Calais
« Synthèse des connaissances sur le suivi, la caractérisation et l'origine des particules en suspension en Région Nord-Pas-de-Calais »
C. Roche, F. Ledoux, D. Courcot

18. DREAL Nord-Pas-de-Calais
« Concentration et composition chimique des particules $PM_{10}$ sur le site du Cap Gris-Nez au cours de l'année 2013 »
C. Roche, F. Ledoux, D. Courcot

# Table des matières

**Introduction générale** ..... 13
Chapitre 1. Contexte et intérêts de l'étude ..... 17
1. Les aérosols – Généralités ..... 18
1.1. Les particules en suspension dans l'air ..... 18
1.2. Origines des particules ..... 19
1.3. Composition des particules ..... 21
1.4. Impacts de la qualité de l'air sur la santé et la planète ..... 24
1.5. Réglementation ..... 26
2. La situation actuelle – Concentration de PM et composition ..... 28
2.1. En Europe ..... 28
2.2. En France ..... 32
2.3. En région Nord-Pas-de-Calais ..... 37
3. Emissions du trafic maritime ..... 47
3.1. Evolution des réglementations ..... 49
3.2. Les inventaires d'émissions maritimes ..... 51
3.3. Caractéristiques des émissions liées au trafic maritime ..... 54
4. Le projet ECUME – Problématique de ce travail ..... 55
Chapitre 2. Méthodologies d'échantillonnage, de mesure et d'analyse ..... 59
1. Sites d'étude et période de mesure ..... 60
1.1. Site du Cap Gris-Nez ..... 60
1.2. Site du port de Calais ..... 61
2. Méthodes d'échantillonnage et de mesures ..... 62
2.1. Prélèvements des particules et enregistrement des données météorologiques par DA80 . 63
2.2. Mesure de la concentration en $PM_{10}$ ..... 65
2.3. Mesure des concentrations en NOx et $SO_2$ ..... 65
2.4. Prélèvements complémentaires ..... 65
3. Analyses chimiques ..... 67
3.1. Sélection des échantillons à analyser ..... 67
3.2. Ions hydrosolubles ..... 68
3.3. Eléments métalliques et autres éléments traces ..... 70
3.4. Carbone élémentaire et carbone organique ..... 74
3.5. Traceurs organiques de combustion de biomasse et de particules biogéniques primaires 74
3.6. Analyse des blancs de terrain ..... 75
Chapitre 3. Mise en évidence de l'influence des émissions du trafic maritime par une étude comparative menée dans le Port de Calais et au Cap Gris-Nez ..... 77
1. Conditions météorologiques ..... 78
2. Concentrations en $PM_{10}$, NOx et $SO_2$ ..... 79
2.1. Situation globale et évolution chronologique ..... 79
2.2. Evolution en fonction des secteurs de vent ..... 81
2.3. Evolution sur une courte échelle temporelle sur le site de Calais ..... 84
2.4. Distribution granulométrique des particules en fonction de la direction du vent sur le site de Calais ..... 87
2.5. Distribution granulométrique des éléments ..... 89
3. Composition chimique des particules ..... 92
3.1. Moyenne au Cap Gris-Nez et dans le port de Calais ..... 92
3.2. Impact portuaire et urbain ..... 94
3.3. Facteur d'enrichissement ..... 95
3.4. Evolution des concentrations en fonction des secteurs de vent dans le port de Calais ..... 97
Conclusion ..... 102
Chapitre 4. Etude de la concentration et de la composition des PM10 au Cap Gris-Nez sur l'année 2013 ..... 103
1. Conditions météorologiques ..... 104
2. Concentrations en $PM_{10}$ ..... 105

2.1. Situation moyenne ..... 105
2.2. Evolution temporelle et saisonnière des concentrations de $PM_{10}$ ..... 107
3. Composition chimique ..... 111
3.1. Moyenne annuelle ..... 111
3.2. Evolution des moyennes mensuelles des concentrations atmosphériques ..... 113
3.3. Répartition par groupe d'espèces chimiques ..... 126
3.4. Evolution des constituants des $PM_{10}$ en fonction des directions de vent ..... 133
4. Etude des épisodes de dépassement de la valeur limite de concentration de $PM_{10}$ ..... 140
4.1. Bilan sur l'année 2013 ..... 140
4.2. Variation de la composition chimique en fonction des teneurs en $PM_{10}$ ..... 140
4.3. Analyse des épisodes ..... 142
Conclusion ..... 159
Chapitre 5. Evaluation des contributions de source à la teneur en $PM_{10}$ par l'utilisation d'un modèle récepteur ..... 161
1. Principe de la factorisation matricielle ..... 162
2. Détails des données d'entrée du modèle ..... 165
2.1. Matrice de concentrations des espèces ..... 165
2.2. Matrice des incertitudes ..... 165
2.3. Matrice d'initialisation ..... 166
2.4. Matrices de contraintes ..... 168
3. Conditions opératoires de modélisation ..... 169
4. Profils de source ..... 170
4.1. Cas 8 sources ..... 171
4.2. Cas 9 sources ..... 173
4.3. Cas 10 sources ..... 173
5. Validation des résultats obtenus ..... 174
5.1. Utilisation de la méthodologie bootstrap ..... 174
5.2. Reconstruction des données ..... 177
5.3. Rapports de concentrations caractéristiques dans les profils ..... 179
6. Les contributions des sources ..... 180
6.1. Origine des éléments ..... 180
6.2. Conversion de OC en OM ..... 180
6.3. Contributions au Cap Gris-Nez, en 2013 ..... 181
6.4. Etude des situations de dépassement ..... 186
6.5. En 2014, comparaison des contributions relatives des différentes sources entre Calais et le Cap Gris-Nez ..... 188
6.6. Contributions par secteur de vent au Cap Gris-Nez en 2013 ..... 189
Conclusion ..... 191
Conclusion générale ..... 192
Références bibliographiques ..... 198

# Table des Figures

Figure 1-1 : Illustration de la taille des PM (source : US-EPA (2010)) ..... 18
Figure 1-2 : Evolution des émissions anthropiques de $PM_{10}$ et $PM_{2,5}$ par secteur d'activité en Europe entre 2003 et 2012 (en ktonnes) source : EEA (2014) ..... 21
Figure 1-3 : Emissions anthropiques de $PM_{10}$ par secteur d'activité en France métropolitaine en 2013 (CITEPA, 2015) ..... 21
Figure 1-4 : Population européenne urbaine exposée à des valeurs de concentration $PM_{10}$ excédant 50µg.m$^{-3}$ plus de 35 jours par an ("$PM_{10}$ limite journalière") et exposée à des concentrations annuelles en $PM_{10}$ dépassant 20µg.m$^{-3}$ en moyenne annuelle ($PM_{10}$ limite annuelle OMS") (d'après EEA, 2014) ..... 29
Figure 1-5 : Tendance des concentrations en $PM_{10}$ selon la typologie des stations sur la période 2003-2012 en Europe (EEA, 2014) ..... 30
Figure 1-6 : Percentile 90,4 des concentrations moyennes journalières en $PM_{10}$ en 2012 en Europe (EEA, 2014) ..... 31
Figure 1-7 : Modélisation des concentrations annuelles en $PM_{10}$ en Europe en 2030, en tenant compte de la législation actuelle au niveau des émissions (tiré de Kiesewetter et al. (2015)) ..... 31
Figure 1-8 : Valeur du percentile 90,4 des concentrations en $PM_{10}$ pour chacun des Etats Membres. Pour chaque pays, la valeur moyenne est donnée ainsi que le min et le max. Le rectangle représente les percentiles 25 et 75. La valeur limite journalière est représentée en rouge. (EEA, 2014) ..... 32
Figure 1-9 : Répartition spatiale des concentrations moyennes de $PM_{10}$ en France en 2013 en hiver (a), au printemps (b), en été (c) et automne (d) (d'après MEDDE (2014)) ..... 34
Figure 1-10 : Pourcentage d'agglomérations de 100 000 habitants où au moins un site de mesures a dépassé plus de 35 jours par an la valeur limite de 50 µg.m$^{-3}$ en $PM_{10}$, entre 2007 et 2013 ..... 34
Figure 1-11 : Répartition mensuelle du nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg.m$^{-3}$ en France au cours de la période 2007-2011 (toutes typologies de sites confondues) (Favez et al., 2012b) ..... 36
Figure 1-12 : Représentation du profil vertical des concentrations de PM selon l'approche de Lenschow (Ghersi et al., 2012) ..... 37
Figure 1-13 : Evolution des concentrations moyennes de $PM_{10}$ en région Nord-Pas-de-Calais depuis 2000 (Atmo, 2013) ..... 38
Figure 1-14 : Valeurs moyennes maximales et minimales de $PM_{10}$ enregistrées par les stations de mesure du réseau Atmo en région Nord-Pas-de-Calais (toutes typologies de sites confondues) ..... 39
Figure 1-15 : Nombre de jours de déclenchement des procédures d'information et de recommandation et des procédures d'alerte sur la période 2007-2014 en région Nord-Pas-de-Calais ..... 39
Figure 1-16 : Localisation des sites de mesure retenus dans les études de suivi des concentrations de particules en suspension en région Nord-Pas-de-Calais ..... 40
Figure 1-17 : Localisation des sites d'études des particules en suspension dans l'agglomération dunkerquoise ..... 41
Figure 1-18 : Quantité de carburant vendue en Europe (million de tonnes équivalent pétrole). Le transport international correspond au transport sur les eaux internationales à l'inverse du transport domestique (EEA, 2013) ..... 47
Figure 1-19 : Contribution du trafic maritime aux émissions européennes de $PM_{10}$ et $NO_2$ (EEA, 2013) ..... 48
Figure 1-20 : Contribution du trafic maritime aux émissions de PM européennes (Viana et al., 2014) 49
Figure 1-21 : Evolution réglementaire du pourcentage massique en soufre dans les carburants dans le monde et en Europe (UE) ..... 50
Figure 1-22 : Quantités émises (tonnes) de NOx, $SO_2$ et COV par type de navires dans les trois ports du Nord- Pas-de-Calais en 2010 (Données Atmo Nord-Pas-de-Calais) ..... 52
Figure 1-23 : Emissions de particules (en tonnes) par agglomération et par type de navires en 2010 dans le Nord-Pas-de-Calais (Données Atmo Nord-Pas-de-Calais) ..... 52
Figure 1-24 : Carte représentant la position des bateaux dans l'espace Manche-Mer du Nord (tirée de www.marinetraffic.com consulté le 24/09/2014) ..... 56
Figure 2-1 : Situation du Cap Gris-Nez et de Calais en périphérie de l'espace Manche - Mer du Nord 60

Figure 2-2 : Localisation du Cap Gris-Nez par rapport aux villes les plus proches (a) et sur la côte (b) ..... 61
Figure 2-3 : Localisation de la station de mesure dans le port de Calais..... 62
Figure 2-4 : Position du site de mesures à Calais (en bleu clair, la Mer du Nord, en bleu foncé, le port et le trajet des ferries, en jaune, la zone industrielle, en rouge, les autoroutes) ..... 62
Figure 2-5 : Photos du préleveur DA80, Digitel® (gauche) et de l'analyseur MP101M, Environnement, SA (droite)..... 64
Figure 2-6 : Balance ionique de nos échantillons (quantité de cations en fonction de la quantité d'anions en $\mu Eq.m^{-3}$)..... 70
Figure 3-1 : Cumuls de pluie et température moyenne pour les quatre premiers mois 2014 au Cap Gris-Nez et à Calais..... 78
Figure 3-2 : Roses des vents au Cap Gris-Nez et à Calais ..... 78
Figure 3-3 : Evolution des concentrations journalières de $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014..... 80
Figure 3-4 : Evolution des concentrations journalières de NOx au Cap Gris-Nez et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014..... 80
Figure 3-5 : Evolution des concentrations journalières de $SO_2$ au Cap Gris-Nez et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014..... 80
Figure 3-6 : Roses de concentration en $PM_{10}$, $NO_2$, NO et $SO_2$ au Cap Gris-Nez et à Calais pour la période du 29 janvier au 21 avril 2014..... 83
Figure 3-7 : Evolution des concentrations en $SO_2$ et $NO_2$, $PM_{10}$ et de la direction de vent entre le 17 avril à 16h30 et le 18 avril à 3h45 sur le site du port de Calais ..... 85
Figure 3-8 : Répartition granulométrique en nombre des PM le 17 avril à 17h (1), à 23h30 (2) et le 18 avril à 0h15 (3)..... 86
Figure 3-9 : Evolution de la concentration de chaque classe granulométrique en fonction de la direction du vent (en nombre de particules) sur le site du port de Calais..... 88
Figure 3-10 : Répartition granulométrique par secteur de vent..... 89
Figure 3-11 : Roses des vents correspondant aux échantillons de Calais des 21 avril et 17 mars 2014 90
Figure 3-12 : Répartitions granulométriques des éléments à Calais (à gauche les analyses du 21/04/14, impactées par le secteur de vent du port et à droite les analyses du 17/03/2014, non influencées) ..... 91
Figure 3-13 : Impact portuaire et urbain (%) calculé sur le site de Calais (référence Cap Gris-Nez) entre le 29 janvier et le 21 avril 2014..... 95
Figure 3-14 : Facteurs d'enrichissement au Cap Gris-Nez et à Calais calculé entre le 29 janvier et le 21 avril 2014. L'élément de référence utilisé est Al. ..... 96
Figure 3-15 : Roses de concentration des espèces $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $NH_4^+$, OC et EC et du ratio OC/EC à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 ($ng.m^{-3}$)..... 98
Figure 3-16 : Roses de concentration des éléments Ni, V, Co, La, Al, Ti, Mn, Cu et Fe à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 ($ng.m^{-3}$)..... 99
Figure 4-1 : Cumul de précipitations et températures moyennes au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 ..... 104
Figure 4-2 : Rose des vents au Cap Gris-Nez pour l'année 2013..... 105
Figure 4-3 : Stations de mesures régionales Atmo Nord-Pas-de-Calais retenues pour la comparaison des concentrations en $PM_{10}$ ..... 106
Figure 4-4 : Concentrations minimum, $25^{ème}$ percentile, moyenne, $75^{ème}$ percentile et maximum (de bas en haut) des concentrations en $PM_{10}$ et nombre de jours de dépassement du seuil de 50 $\mu g.m^{-3}$ entre parenthèses au Cap Gris-Nez (CGN) et au niveau de 5 stations du réseau Atmo Nord-Pas-de-Calais en 2013..... 106
Figure 4-5 : Evolution de la concentration en $PM_{10}$ au CGN et sur 5 stations atmo NPdC au cours de l'année 2013 - Les traits orange et en rouge sous les courbes représentent les périodes de dépassement des seuils d'information et de recommandation et d'alerte, respectivement. ..... 107
Figure 4-6 : Episodes de pollution au cours de l'année 2013 en Région Nord-Pas-de-Calais (Atmo, 2013) ..... 108
Figure 4-7 : Rose de concentration en $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 ($\mu g.m^{-3}$) et comparaison avec les sites de Saint-Omer, Lens et Cartignies ..... 110

Figure 4-8 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles en $NO_3^-$, $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$ et nss-$SO_4^{2-}$ ($SO_4^{2-}$ non marin, voir calcul partie 3.3.1.) dans les $PM_{10}$ (µg.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 ..... 114
Figure 4-9 : Neutralisation de $NH_4^+$ par les espèces $NO_3^-$ et nss-$SO_4^{2-}$ (sulfates non marins ; voir calcul partie 2.3.4) - site du Cap Gris-Nez, année 2013 ..... 114
Figure 4-10 : Evolution du rapport $NO_3^-/SO_4^{2-}$ au cours de l'année 2013 pour le site du Cap Gris-Nez ..... 116
Figure 4-11 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles en $Na^+$, $Cl^-$ et $Mg^{2+}$ (µg.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013..... 117
Figure 4-12 : Evolution des rapports massiques $Cl^-/ Na^+$, $Mg^{2+}/ Na^+$ et écart-types dans les $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez pour l'année 2013..... 118
Figure 4-13 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles (µg.m$^{-3}$) de Al, Fe, $Ca^{2+}$et nss-$Ca^{2+}$ ($Ca^{2+}$ non marin, voir calcul partie 3.3.1.) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 ..... 119
Figure 4-14 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles de EC et OC et du rapport OC/EC au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 ..... 120
Figure 4-15 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles de OC et des traceurs de combustion de biomasse (µg.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 – La concentration en lévoglucosan a été multipliée par 10 sur la figure ..... 122
Figure 4-16 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles en arabitol, mannitol, mannose et glucose (ng.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 ..... 124
Figure 4-17 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles en V, Ni, Co et La (ng.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013..... 124
Figure 4-18 : Répartition des $PM_{10}$ par type d'aérosol pour l'année 2013 au Cap Gris-Nez..... 128
Figure 4-19 : Comparaison de la concentration des différents groupes d'espèces chimiques (µg.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez avec d'autres sites ..... 130
Figure 4-20 : Répartition des espèces chimiques des $PM_{10}$ pour chaque trimestre de l'année 2013 au Cap Gris-Nez ..... 131
Figure 4-21 : Comparaison des concentrations en éléments traces au Cap Gris-Nez avec celles observées en différents sites nationaux..... 133
Figure 4-22 : Concentration des éléments marins, crustaux et inorganiques secondaires en fonction de la direction et de la vitesse du vent au Cap Gris-Nez en 2013..... 135
Figure 4-23 : Concentration des espèces carbonées et du rapport OC/EC en fonction de la direction et de la vitesse du vent au Cap Gris-Nez en 2013..... 136
Figure 4-24 : Concentration des éléments traces en fonction de la direction et de la vitesse du vent au Cap Gris-Nez en 2013 (ng.m$^{-3}$)..... 137
Figure 4-25 : Concentration des traceurs organiques en fonction de la direction et de la vitesse du vent au Cap Gris-Nez en 2013 (ng.m$^{-3}$) ..... 139
Figure 4-26 : Concentrations des espèces chimiques au Cap Gris-Nez, pour l'année 2013, pour les épisodes de basses teneurs (<15µg.m$^{-3}$), hautes teneurs (>50µg.m$^{-3}$) - Comparaison avec la concentration moyenne ..... 140
Figure 4-27 : Répartition des différents groupes d'espèces chimiques au Cap Gris-Nez, pour l'année 2013, pour les épisodes de basses teneurs (>15µg.m$^{-3}$), hautes teneurs (>50µg.m$^{-3}$) - Comparaison avec la répartition moyenne ..... 142
Figure 4-28 : Evolution des teneurs en $PM_{10}$, Pression atmosphérique, Précipitations, direction et vitesse de vent lors du 1$^{er}$ trimestre 2013. Les pics de concentrations sont indiqués en pointillés vert et les périodes de fortes concentrations en zone grisée..... 144
Figure 4-29 : Evolution des teneurs en $PM_{10}$, pression atmosphérique, précipitations, direction et vitesse de vent lors du 2e trimestre 2013. Les pics de concentrations sont indiqués en pointillés vert et les périodes de fortes concentrations en zone grisée. ..... 145
Figure 4-30 : Evolution des teneurs en $PM_{10}$, pression atmosphérique, précipitations, direction et vitesse de vent lors du 3e trimestre 2013. Les pics de concentrations sont indiqués en pointillés vert et les périodes de fortes concentrations en zone grisée. ..... 146
Figure 4-31 : Evolution des teneurs en $PM_{10}$, pression atmosphérique, précipitations, direction et vitesse de vent lors du 4e trimestre 2013. Les pics de concentrations sont indiqués en pointillés vert et les périodes de fortes concentrations en zone grisée. ..... 147

Figure 4-32 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant les épisodes de concentrations élevées des 20 et 23 janvier 2013 ..... 149
Figure 4-33 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, V, Al, OC et lévoglucosan au Cap Gris-Nez entre le 11/01 et le 31/01/2013 ..... 149
Figure 4-34 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant les épisodes de concentrations élevées des 13, 26 février et 8 mars 2013 ..... 150
Figure 4-35 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 06/02 et le 15/03/2013 ..... 151
Figure 4-36 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant les épisodes de concentrations élevées des 20 mars et 10 avril 2013 ..... 152
Figure 4-37 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 15/03 et le 13/04/2013 ..... 152
Figure 4-38 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant l'épisode du 20 juin 2013 ..... 153
Figure 4-39 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 06/06 et le 27/06/2013 ..... 154
Figure 4-40 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant l'épisode des 23 août et 4 septembre 2013 ..... 155
Figure 4-41 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 14/08 et le 13/09/2013 ..... 155
Figure 4-42 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant l'épisode du 25 septembre 2013 ..... 156
Figure 4-43 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, Al, V et lévoglucosan au Cap Gris-Nez entre le 20/09 et le 09/10/2013 ..... 156
Figure 4-44 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant les épisodes des 28/11, 3/12 et 12/12/2013 ..... 157
Figure 4-45 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 24/11 et le 18/12/2013 ..... 158
Figure 5-1 : Classification des méthodes d'identification de sources en fonction des connaissances nécessaires a priori (d'après (Viana et al., 2008)) ..... 162
Figure 5-2 : Données d'entrée et de sortie du modèle CW-NMF ..... 164
Figure 5-3 : Extrait de la matrice de données présentant les concentrations d'espèces en $ng.m^{-3}$ ..... 165
Figure 5-4 : Extrait de la matrice d'initialisation $F_{init}$ ..... 166
Figure 5-5 : Tableau de la contrainte égalité indiquant la localisation des contraintes (0: il n'y a pas de contrainte, 1: il existe une contrainte) ..... 168
Figure 5-6 : Premier tableau de définition de la contrainte inégalité indiquant la localisation des contraintes (0: il n'y a pas de contrainte, 1: il existe une contrainte) ..... 169
Figure 5-7 : Deuxième tableau de la contrainte de borne indiquant les valeurs de la borne inférieure de l'intervalle de valeurs possibles ..... 169
Figure 5-8 : Troisième tableau de la contrainte de borne indiquant les valeurs de la borne supérieure de l'intervalle de valeurs possibles ..... 169
Figure 5-9 : Profils obtenus dans les configurations à 8 (rouge), 9 (vert) et 10 (gris) sources ..... 172
Figure 5-10 : Concentration totale en espèces recalculée par le modèle CW-NMF en fonction de celle mesurée ($\mu g.m^{-3}$) ..... 177
Figure 5-11 : Reconstruction des concentrations en espèces en $ng.m^{-3}$ (concentration calculée = f(concentration observée)) ..... 178
Figure 5-12 : Contributions moyennes de chaque profil par élément pour le Cap Gris-Nez en 2013 180
Figure 5-13 : Contributions moyennes de chaque profil au Cap Gris-Nez en 2013 en considérant uniquement les échantillons 1 jour sur 3 ..... 182
Figure 5-14 : Contributions relatives des 10 sources pour chaque trimestre 2013 au Cap Gris-Nez (1j/3) ..... 184
Figure 5-15 : Evolution trimestrielle des contributions des 10 profils de sources ..... 185
Figure 5-16 : Répartition moyenne des contributions de chaque profil au cours des jours de dépassement au Cap Gris-Nez en 2013 ..... 187

Figure 5-17 : Contributions moyennes de chaque profil au Cap Gris-Nez entre le 29 janvier et le 17 avril 2014 (données 1 jour/3) ..... 189
Figure 5-18 : Contributions moyennes de chaque profil à Calais entre le 29 janvier et le 17 avril 2014 (données 1 jour/3) ..... 189
Figure 5-19 : Contribution de chaque source en fonction des directions de vent au Cap Gris-Nez en 2013 ..... 190

# Table des tableaux

Tableau 1-1 : Sources et estimations des émissions globales de particules atmosphériques (d'après (Delmas et al., 2007)) ..... 20
Tableau 1-2 : Valeurs limites de concentration dans l'air d'après la directive 2008/50/CE ..... 27
Tableau 1-3: Valeurs cibles, limites et objectifs de qualité (en µg.m$^{-3}$) concernant les concentrations en particules en suspension $PM_{10}$ et $PM_{2,5}$ imposées par l'Union Européenne (trois première colonnes) et objectifs de qualité de l'OMS ..... 28
Tableau 1-4 : Seuils de déclenchement des procédures lors d'épisodes de pollution aux $PM_{10}$ ..... 28
Tableau 1-5 : Synthèse des concentrations moyennes (µ) en éléments et écart-type (σ) mentionnées dans les différentes études en région Nord-Pas-de-Calais ..... 44
Tableau 1-6 : Résultats d'inventaires d'émissions européens (en milliers de tonnes) ..... 54
Tableau 2-1 : Récapitulatif des prélèvements réalisés par impacteur quatre étages ..... 66
Tableau 2-3 : Synthèse de l'échantillonnage réalisé au Cap Gris-Nez et à Calais sur l'ensemble des campagnes ..... 67
Tableau 2-4 : Limites de détection (LDD) en ppm des ions analysés par chromatographie ionique ... 69
Tableau 2-5 : Résultats de l'intercomparaison des mesures d'ions réalisées par chromatographie ionique : % d'écart sur les concentrations atmosphériques trouvées par les 2 laboratoires UCEIV et INERIS ..... 69
Tableau 2-6 : ICP-AES : Gamme d'étalonnage, longueur d'onde de détection et limites de détection pour chaque élément ..... 72
Tableau 2-7 : ICP-MS : Conditions expérimentales et limites de détection pour chaque élément ..... 73
Tableau 2-8 : Taux de recouvrement (%) des concentrations de l'échantillon certifié (SRM 1648a) ... 73
Tableau 2-9 : Conditions d'analyse de OC et EC par méthode thermo-optique ..... 74
Tableau 2-10 : Moyennes et écart-types relatifs des blancs atmosphériques, part du blanc dans l'échantillon analysé (%) et limites de détection atmosphériques (ng.m$^{-3}$) pour chaque élément ..... 76
Tableau 3-1 : Moyennes des concentrations en $PM_{10}$, $NO_2$, NO et $SO_2$ au Cap Gris-Nez et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 (µg.m$^{-3}$) ..... 79
Tableau 3-2 : Concentrations moyennes des espèces dans les $PM_{10}$ collectées au Cap Gris-Nez (CGN) et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 ..... 93
Tableau 4-1 : Concentrations moyennes (arithmétiques et géométriques), médianes, écart-types (µg.m$^{-3}$) et contributions moyennes (%) des espèces chimiques dans les $PM_{10}$ collectées 1j/3 au CGN en 2013 (122 échantillons) ; $[PM_{10}]moy$ = 24,2 µg.m$^{-3}$ ..... 112
Tableau 4-2 : Part de OC ou $PM_{10}$ attribuable à la combustion de biomasse à partir de la concentration de lévoglucosan dans les $PM_{10}$ selon la bibliographie ..... 123
Tableau 5-1 : Caractéristiques des profils de source susceptibles de contribuer à la composition des $PM_{10}$ dans cette étude ..... 167
Tableau 5-2 : Pentes et coefficients de corrélation ($R^2$) entre données reconstruites et données mesurées, en considérant 8, 9, 10 sources dans la procédure CW-NMF ..... 174
Tableau 5-3 : Nombre de profils validés lors de la procédure bootstrap en fonction de la valeur de coefficient de corrélation choisi comme seuil de validation – Cas 9 sources ..... 176
Tableau 5-4 : Nombre de profils validés lors de la procédure bootstrap en fonction de la valeur de coefficient de corrélation choisi comme seuil de validation – Cas 10 sources ..... 176

# Introduction générale

La pollution de l'air est de plus en plus reconnue comme un problème majeur de santé publique. Cet air que nous respirons à chaque instant est contaminé par de nombreuses substances responsables d'effets toxiques. En 2013, l'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) a ainsi reconnu la pollution de l'air comme cancérigène certain pour l'homme. En conséquence, l'opinion publique est aujourd'hui de plus en plus sensibilisée à cette question et commence à percevoir la pollution comme une problématique, notamment les citadins qui représentent plus de 75 % de la population dans la plupart des pays occidentaux.

La pollution de l'air peut se présenter sous forme gazeuse (oxydes d'azote et de soufre, ozone, composés organiques volatils) ainsi que sous forme particulaire. Cette matière particulaire en permanence en suspension dans l'atmosphère est issue, à la fois, de processus naturels (érosion des sols, embruns marins, éruptions volcaniques,…) et anthropiques (industries, chauffage, trafic routier,…). Cette part anthropique est responsable de la grande majorité des pics de pollution atmosphérique. C'est également la seule sur laquelle l'homme dispose de leviers d'action, de manière à en réduire les émissions dans l'atmosphère et par conséquent les niveaux d'exposition. Les effets sur la santé peuvent se manifester sous la forme de pathologies des voies respiratoires. Le pouvoir de pénétration des particules est fonction de leur taille. Ainsi, les plus fines, de taille submicronique, peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et aller jusqu'à intégrer la circulation sanguine. De cette façon, tous les organes pourraient être touchés. L'aérosol atmosphérique renferme une grande variété d'espèces chimiques dont certaines comme les métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques peuvent se trouver véhiculées par les particules jusqu'à des organes cibles du corps, où elles vont exercer leur effet toxique.

Dans les pays industrialisés, au cours des dernières décennies, la qualité de l'air s'est améliorée. En Europe, un ensemble de directives fixe les concentrations à ne pas dépasser pour plusieurs polluants. Ainsi, pour les particules de diamètre inférieur à 10 µm ($PM_{10}$), la directive 2008/50/CE est en vigueur actuellement et limite la concentration journalière à 50 $\mu g.m^{-3}$ et tolère 35 jours de dépassement par an. Cette directive est contraignante et oblige les états qui ne la respectent pas à rechercher des solutions d'amélioration. C'est notamment le cas de la France qui est en situation de contentieux à ce sujet avec l'Union Européenne. Plusieurs régions de France sont ainsi concernées, comme c'est le cas du Nord-Pas-de-Calais. Ainsi, il est nécessaire au niveau régional ou encore national de comprendre les raisons de ces dépassements de valeurs limites, aujourd'hui connus comme des épisodes de pollution aux particules.

Dans la région Nord-Pas-de-Calais, des études sur les particules en suspension dans l'air ont été réalisées depuis plusieurs années, en s'attachant principalement à la situation rencontrée dans des

villes et/ou des sites influencés par des émissions industrielles. Ces études permettent d'améliorer la connaissance sur l'évolution et l'origine des particules, en complément du suivi réglementaire assuré par le réseau régional de surveillance de la qualité de l'air. Néanmoins, il est aujourd'hui connu que les zones éloignées des sites urbains et des principaux axes de trafic apparaissent aussi comme des zones sensibles où les concentrations de $PM_{10}$ dépassent également les valeurs limites autorisées. En région Nord-Pas-de-Calais, la situation de fond, que ce soit en zone rurale ou sur le littoral, est encore peu étudiée. En particulier, cette façade maritime d'une longueur de 140 kilomètres entre la baie de l'Authie et la frontière franco-belge, jouxtant la Manche et la Mer du Nord, voit quotidiennement circuler un important trafic maritime de navires pétroliers, cargos et porte-conteneurs empruntant le Détroit du Pas-de-Calais. Le trafic transversal est également très important, reliant le continent au Royaume-Uni par des ferries. Jusqu'à encore récemment, le carburant des navires n'était pas soumis à une législation très contraignante, étant donné que, historiquement, l'Union Européenne s'était davantage préoccupée des émissions par les sources terrestres que des sources maritimes. Cette situation a évolué au cours de cette dernière décennie, suite à de premiers constats mettant en évidence qu'en raison du fioul lourd utilisé, les navires étaient responsables d'émissions importantes de polluants gazeux comme le $SO_2$ et les NOx, mais également de particules.

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail est d'étudier les niveaux de concentration de particules en suspension dans l'air $PM_{10}$ ainsi que les évolutions de leur composition chimique sur le littoral Nord-Pas-de-Calais. Afin d'obtenir des informations les plus représentatives possibles et examiner de possibles variations saisonnières, une étude à long terme a été menée entre janvier 2013 et avril 2014, soit sur une durée totale de 16 mois.

L'intérêt principal du suivi de la composition chimique est de parvenir à mieux comprendre le comportement et les sources de particules en zone littorale. Outre l'examen des concentrations des espèces chimiques associées aux différents types de particules (ions inorganiques secondaires, fraction carbonée (OC/EC) et traceurs organiques, sels marins, particules crustales), une attention particulière est portée sur la recherche des caractéristiques chimiques associées aux émissions du trafic maritime. Ceci est nécessaire afin de déterminer au mieux dans quelle mesure les émissions de l'espace maritime impactent les niveaux de concentration de $PM_{10}$.

Enfin la finalité de travail est d'aboutir à l'identification et à l'évaluation des contributions des différentes sources à la teneur et la composition des $PM_{10}$ sur les deux sites d'étude.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente les particules atmosphériques, leurs sources, leurs effets sur la santé et la planète, les règlementations les concernant. Une synthèse des connaissances sur les concentrations de particules, leur composition et leur origine est présentée au l'échelle de l'Europe, de la France avant d'aboutir à la situation rencontrée en région Nord-Pas-de-Calais. Enfin, un intérêt

particulier est porté sur les connaissances actuelles sur les émissions liées au trafic maritime. L'ensemble nous permettra de justifier la problématique de cette étude et également de définir les différentes étapes permettant de répondre au mieux aux objectifs de ce travail de thèse.

Le second chapitre décrit les méthodes expérimentales mises en œuvre. Il présente ainsi les techniques de mesures et de prélèvement des $PM_{10}$ utilisées ainsi que la méthodologie analytique.

Le troisième chapitre porte sur les résultats d'une étude menée en parallèle sur le site rural et côtier du Cap Gris-Nez et dans le port de Calais. En se plaçant au plus près des sources d'émission, cette étude comparative permettra surtout de mieux comprendre de quelle manière les émissions générées par les ferries impactent la qualité de l'air. Il s'agira également d'identifier des traceurs susceptibles d'être utilisés pour estimer au mieux leur impact. Durant cette période, des techniques complémentaires ont été déployées, afin de disposer d'informations plus fines sur les concentrations de dioxyde de soufre et des oxydes d'azote, de même que sur le profil granulométrique des particules.

Le quatrième chapitre concerne les résultats de l'étude menée tout au long de l'année 2013 sur le site du Cap Gris-Nez. Il présente ainsi les évolutions saisonnières et mensuelles des concentrations en $PM_{10}$ ainsi que de la composition chimique de ces particules. Ce chapitre est également l'occasion d'étudier le cas particulier des périodes de fortes concentrations, en termes d'origine des masses d'air et de composition chimique.

L'estimation des contributions de source est proposée dans le dernier chapitre. Il présente ainsi les résultats de l'utilisation d'un modèle de factorisation matricielle non-négative pondérée et sous contrainte. Ce modèle source-récepteur nous a permis d'identifier les profils des différentes sources responsables des émissions de particules sur les deux sites, et d'accéder à leur contribution à la teneur des $PM_{10}$, et enfin de répondre à l'un des objectifs principaux de cette thèse qui était d'estimer la contribution de l'espace maritime à la teneur en $PM_{10}$ sur le littoral Nord-Pas-de-Calais.

# Chapitre 1. Contexte et intérêts de l'étude

Ce premier chapitre présente dans un premier temps, l'état des connaissances générales sur les particules atmosphériques (origines, composition chimique, impacts et réglementation). Dans une deuxième partie, il s'intéresse à la situation particulaire en Europe, en France, pour aboutir à celle de la région Nord-Pas-de-Calais. La troisième partie concerne le trafic maritime en particulier, les réglementations spécifiques et les émissions de ce secteur en termes de quantité et de composition chimique. Cet état des lieux des connaissances nous conduira à positionner cette nouvelle contribution scientifique et l'intérêt de la mener sur la façade maritime de la région Nord-Pas-de-Calais.

# 1. Les aérosols – Généralités

## *1.1. Les particules en suspension dans l'air*

Il existe plusieurs façons de désigner les poussières en suspension dans l'atmosphère. Le terme aérosol est assez fréquemment rencontré et désigne les particules, solides et liquides en suspension dans un gaz (Seinfeld and Pandis, 2006). Lorsque seule la matière en suspension est considérée (indépendamment de son gaz porteur), le terme particule est plus approprié et souvent employé. Le symbole PM (de l'anglais Particulate Matter) est aussi utilisé couramment. En lui ajoutant en indice la taille du diamètre aérodynamique maximum, on spécifie la classe de particules considérée. Par exemple, les termes $PM_{10}$ et $PM_{2,5}$ désignent les particules dont le diamètre aérodynamique équivalent est inférieur ou égal à 10 µm et 2,5 µm, respectivement (Figure 1-1).

La taille et la densité des particules sont des facteurs déterminant de leur évolution dans l'atmosphère. En effet, ces deux paramètres définissent entre autres leur vitesse de sédimentation, leur capacité à être mises ou maintenues en suspension dans l'air et aussi conditionnent la distance que les particules vont pouvoir parcourir lors de leur dispersion. C'est également la taille qui va gouverner la profondeur de pénétration dans les voies respiratoires de notre organisme.

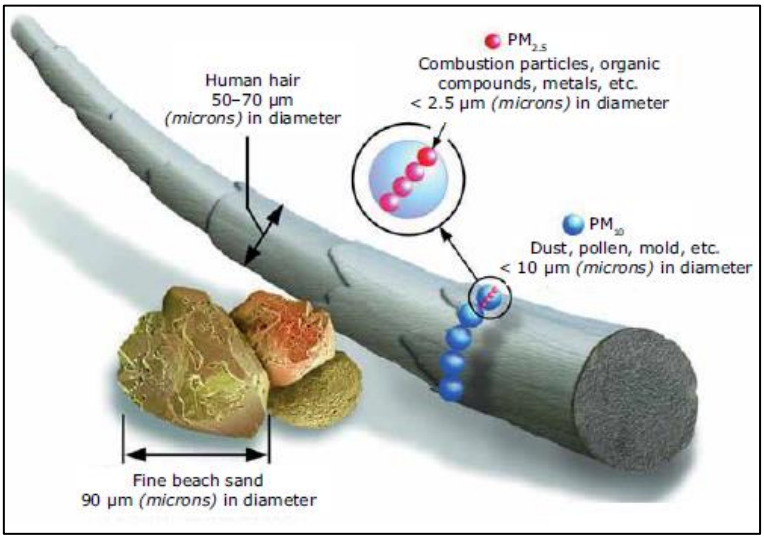



*Figure 1-1 : Illustration de la taille des PM (source : US-EPA (2010))*

Cependant, la forme des particules est très variée, il n'est donc pas aisé de déterminer une taille. Pour faciliter la comparaison entre tous les types de particules (quelles que soient leur forme et leur densité), le diamètre aérodynamique équivalent est utilisé $d_{ae}$. Il représente le diamètre qu'aurait une particule parfaitement sphérique, avec une masse volumique de 1 g/cm$^3$ et possédant la même vitesse de chute que la particule considérée.

## *1.2. Origines des particules*

Les particules présentes dans l'atmosphère peuvent être classées selon leur origine. Ce terme peut prendre différents sens : origine géographique, origine en termes de mode de formation ou encore de source. L'origine géographique ne sera pas traitée dans cette partie. Avant d'évoquer les sources de particules, il convient de faire la distinction entre particules primaires et particules secondaires, dont les modes de formation diffèrent. Les particules primaires ont été émises telles qu'elles sont détectées dans l'atmosphère et n'ont par conséquent pas subi de modification depuis leur émission. A l'inverse, les particules secondaires ont subi une évolution depuis leur introduction dans l'atmosphère, soit résultant de phénomènes physiques ou de réactions chimiques à partir de composés gazeux ou d'autres particules présentes dans l'atmosphère. Par exemple, un gaz émis peut, par conversion gaz-particules, se transformer en matière particulaire. C'est le cas des nitrates $NO_3^-$ qui sont issus de la conversion des oxydes d'azote NOx.

Les sources de particules sont variées. On peut distinguer deux origines principales de particules présentes dans l'atmosphère : les sources naturelles et les sources anthropiques.

### 1.2.1. Les sources naturelles

A l'échelle globale, les particules d'origine naturelle représentent environ 90% de l'ensemble des particules (Delmas et al., 2007) (Tableau 1-1). Parmi ces sources, on peut citer le pétillement de la mer, l'érosion des sols, les émissions biogéniques, les feux de forêts et les éruptions volcaniques.

L'action du vent sur la surface de la mer provoque la mise en suspension de très fines gouttelettes d'eau de mer qui s'assèchent, au moins partiellement lors de leur transport dans l'air. Ainsi, des **sels marins** sont formés et se présentent sous forme particulaire dans l'atmosphère.

Des particules issues de l'érosion des sols se retrouvent également dans l'atmosphère. Ces particules dites **poussières crustales**, contiennent majoritairement Al, Si, Fe, Ti, Ca, Na, Mg et K qui sont les constituants principaux de la croûte terrestre (Usher et al., 2003).

Une fraction biologique, appelée **particules biogéniques**, est présente en suspension dans l'atmosphère. Elle est composée de pollens, de spores fongiques, de microorganismes, ou encore de fragments de plantes et d'animaux. Ces particules sont surtout présentes pendant les périodes printanières et estivales.

Enfin, les **éruptions volcaniques** sont responsables de la mise en suspension de composés soufrés, de métaux et de cendres.

*Tableau 1-1 : Sources et estimations des émissions globales de particules atmosphériques (d'après (Delmas et al., 2007))*

| **Origines** | **Sources** | **Flux (Mt.an$^{-1}$)** | |
|---|---|---|---|
| | | **Estimation moyenne** | **Estimations Min. et Max.** |
| Naturelles | Poussière Crustales | 1500 | 1000 - 3000 |
| | Sels marins | 1300 | 1000 - 10000 |
| | Débris végétaux | 50 | 26 - 80 |
| | Cendres volcaniques | 30 | 4 - 10000 |
| | Sulfates biogéniques | 90 | 80 - 150 |
| | Sulfates volcaniques | 12 | 5 - 60 |
| | Aérosols organiques secondaires | 55 | 40 - 200 |
| | Nitrates | 22 | 15 - 50 |
| | **Total** | 3060 | 2170 - 23540 |
| Anthropiques | Suies | 20 | 5 - 20 |
| | Poussières industrielles | 100 | 40 - 130 |
| | Feux de végétations | 80 | 60 - 160 |
| | Sulfates anthropiques | 140 | 170 – 250 |
| | Nitrates anthropiques | 36 | 26 - 65 |
| | Aérosols organiques | 10 | 0,5 - 25 |
| | **Total** | 390 | 300 - 710 |

### 1.2.2. Les sources anthropiques

A l'échelle globale, les sources anthropiques n'ont pas une influence majoritaire sur la quantité globale de particules dans l'atmosphère (Tableau 1-1), mais, à une échelle locale et régionale, dans les zones habitées, elles peuvent devenir prépondérantes. Les particules d'origine anthropique peuvent être primaires ou secondaires, c'est-à-dire issues de la conversion des gaz émis par les activités humaines (urbaines, résidentielles ou industrielles). La composition, la taille et la morphologie de ces particules sont très variées. Elles peuvent ainsi être constituées d'espèces carbonées, de métaux, d'espèces organiques qui présentent un caractère toxique.

Les principaux secteurs émetteurs de particules sont les suivants :

- La combustion dans le résidentiel et le tertiaire ;
- L'industrie manufacturière (BTP, métallurgie, cimenterie, chimie, traitement de déchets) ;
- L'agriculture et la sylviculture
- Les transports (routier, maritime, aérien) ;
- La transformation d'énergie (production d'électricité, raffinerie).

Les émissions anthropiques européennes pour chaque secteur d'activité entre les années 2003 à 2012 sont représentées sur la Figure 1-2. La répartition des émissions est assez similaire entre les $PM_{10}$

et les $PM_{2,5}$. Le secteur de la combustion domestique et tertiaire domine largement, suivi par les émissions liées à l'industrie, aux transports, à l'agriculture et enfin à la transformation d'énergie. Entre 2003 et 2012, on observe une réduction de 14% des émissions primaires de $PM_{10}$ et de 16% pour les $PM_{2,5}$. Sur la même période, les émissions anthropiques de gaz précurseurs de particules secondaires, SOx, NOx, $NH_3$ et COV, ont diminué de 54%, 30%, 8% et 28% respectivement. (EEA, 2014).

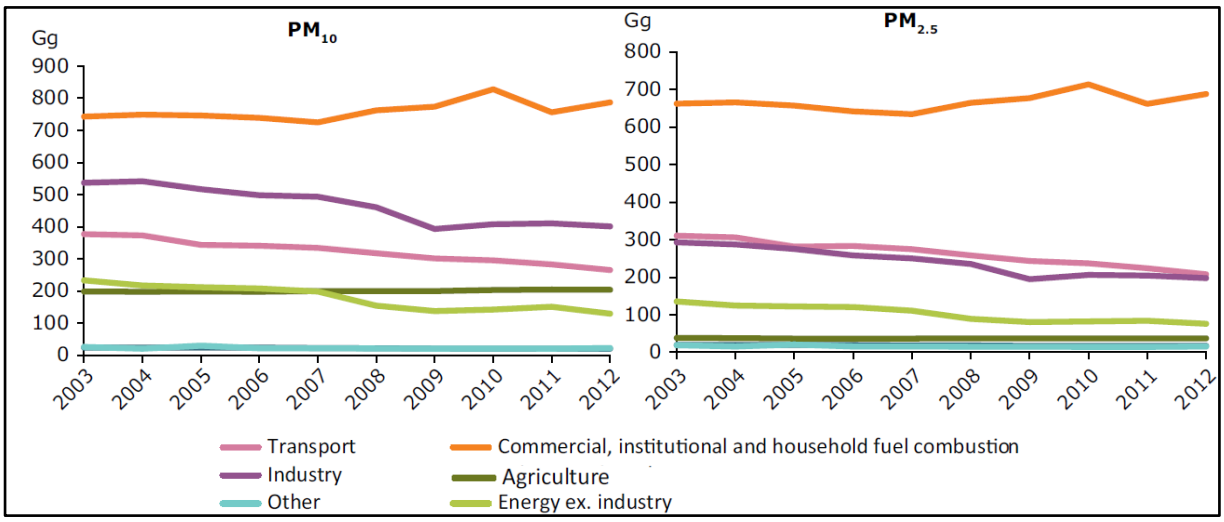



*Figure 1-2 : Evolution des émissions anthropiques de $PM_{10}$ et $PM_{2,5}$ par secteur d'activité en Europe entre 2003 et 2012 (en ktonnes) source : EEA (2014)*

En France métropolitaine, l'inventaire réalisé par le CITEPA en 2013 recense un total de 272 000 tonnes de $PM_{10}$ émises, tous secteurs anthropiques confondus. L'étude de la répartition de ces émissions, montre que le secteur résidentiel/tertiaire domine, suivi par le secteur industriel (Figure 1-3), à l'image de ce qui est observé pour toute l'Europe. Cependant, les émissions de l'agriculture représentent une part plus importante en France (20%) qu'en Europe (environ 11%).

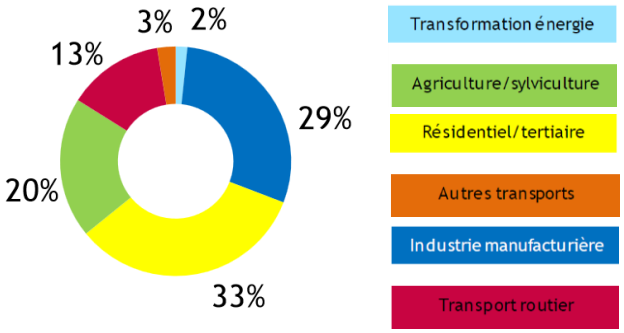



*Figure 1-3 : Emissions anthropiques de $PM_{10}$ par secteur d'activité en France métropolitaine en 2013 (CITEPA, 2015)*

## *1.3. Composition des particules*

La variété des sources d'émission de particules et les possibilités de réactions dans l'atmosphère impliquent également une grande variété de composition chimique. Ainsi, lorsqu'un

échantillon de particules est prélevé et analysé, sa composition chimique peut renseigner sur ses origines. Les espèces émises naturellement (sels marins, érosion terrestre) sont retrouvées en proportion plus importante dans la fraction granulométrique la plus grossière ($PM_{10-2,5}$), tandis que les espèces secondaires ($NO_3$-, $SO_4^{2-}$, $NH_4^+$) ou émises par des processus à haute température sont plutôt constituantes des particules fines ($PM_{2,5}$) (Putaud et al., 2010).

Les particules sont constituées de différentes fractions parmi lesquelles on peut citer la fraction ionique, généralement appelée fraction hydrosoluble, la fraction carbonée qui englobe une composante inorganique et organique, et une fraction métallique (métaux-traces).

### 1.3.1. La fraction carbonée

Cette fraction peut être séparée en deux parties : la part de carbone élémentaire (EC) et la part de carbone organique (OC). Le carbone organique rassemble l'ensemble des composés organiques présents dans l'état particulaire et comprenant ainsi notamment hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), paraffines, dioxines, furanes, polychlorobiphényles (PCB), composés semi-volatils, sucres, particules biogéniques.

Les contributeurs naturels de la matière carbonée sont des composés d'origine biologique (végétation, spores fongiques, espèces marines) (Bauer et al. 2008, Buesseler et al. 1996).

Les contributeurs anthropiques d'émissions primaires d'espèces carbonées sont surtout les processus de combustion qui émettent à la fois EC et OC dans des proportions variables suivant la nature du combustible (essence, gazole, fioul lourd, bois, charbon) et du régime de combustion. Ainsi, le rapport entre EC et OC n'est pas le même pour la combustion de l'essence et du gazole par exemple (Hitzenberger et al., 2006). Il est encore différent si le carburant est du fioul lourd.

De plus, une partie de cette fraction carbonée est composée d'espèces secondaires, c'est-à-dire qu'elles se sont formées dans l'atmosphère à partir de la conversion de gaz précurseurs, notamment des composés organiques volatils (COVs) émis par diverses sources anthropiques (industries, résidentiel/tertiaire) et naturelles (essentiellement).

Quand l'ensemble des espèces chimiques liées au carbone organique et le carbone organique lui-même sont considérés, on parle de matière organique (OM). La quantité de OM est estimée à partir de celle de OC. D'après Turpin et Lim (2001), le rapport OM/OC est compris entre 1,4 et 2,1 en fonction de la typologie des zones d'étude. Cette OM représente une des fractions majoritaires de la matière particulaire, comme l'a conclu l'étude de Putaud et al. (2010) menée sur une soixantaine de sites européens et concernant les $PM_{10}$ et les $PM_{2,5}$. Dans le Nord de la France (site de Lens), en 2011-2012, la part d'OM dans les $PM_{10}$ était de 28% (Waked et al., 2014).

### 1.3.2. Les ions

Les ions constituent la majorité de la fraction hydrosoluble des aérosols atmosphériques. Les espèces les plus fréquemment rencontrées dans les particules atmosphériques sont les anions chlorures $Cl^-$, nitrates $NO_3^-$, sulfates $SO_4^{2-}$ et les cations sodium $Na^+$, potassium $K^+$, ammonium $NH_4^+$, calcium $Ca^{2+}$ et magnésium $Mg^{2+}$. Ceux-ci ont pour principales origines les réactions de conversion gaz-particules (cas de $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $NH_4^+$) ou proviennent soit de sources naturelles (marine et crustale) ou anthropiques primaires (utilisation d'engrais, de matières premières riches en sels, …).

Les ions inorganiques secondaires (IIS) sont formés dans l'atmosphère à partir des gaz précurseurs (oxydes d'azote NOx, dioxyde de soufre $SO_2$, ammoniac $NH_3$). Ces derniers représentent une, voire la, fraction majoritaire des particules. Ainsi, à Lens, 22% de $NO_3^-$ et 11% de $SO_4^{2-}$ ont été mesurés par Waked et al. (2014). Ces ions peuvent provenir d'émissions locales mais sont aussi le fait de transport de longue distance. Souvent, les sites ruraux ne présentent pas des niveaux de concentration d'IIS significativement plus faibles que les zones urbaines proches (Ledoux, 2003).

Les sels marins sont mis en suspension dans l'atmosphère par l'action du vent et des vagues. D'après Manders et al. (2010), la concentration atmosphérique en sels marins peut aller de 0,3 à 13 $\mu g.m^{-3}$ en Europe ; le maximum étant mesuré en Irlande. Cependant, une part de sels marins dit "frais" peut être séparée de la part des sels marins "anthropisés" ou « âgés » qui ont subi l'influence des activités humaines (zones urbaines, industries).

Lorsqu'ils sont fraichement émis, ils possèdent la composition caractéristique de l'eau de mer et sont donc majoritairement composés de sodium et de chlorure ainsi qu'en proportion moins importante, de sulfate, de magnésium, de calcium et de potassium. Ces particules, au cours de leur séjour dans l'atmosphère, sont susceptibles de réagir avec des composants présents dans l'air (gaz, particules) et forment ce qu'on appelle communément les sels marins âgés ("aged sea-salts"). Cette part qui a réagi avec les émissions terrestres montrent une baisse du niveau de chlorure en raison des réactions possibles avec les oxydes d'azote ou de soufre. Le chlorure se retrouve alors remplacé en partie ou totalement par des nitrates et des sulfates au sein de la particule (Seinfeld and Pandis, 2006).

Les poussières crustales contiennent également une part d'espèces ioniques telles que le calcium, le potassium et le magnésium. Au niveau de sources anthropiques, on retrouvera des ions comme le potassium dans les émissions de combustion de biomasse (Harrison et al., 2012) et l'ensemble de ces espèces ioniques peut également être émis par des sources industrielles, comme la sidérurgie (Hleis et al., 2013).

### 1.3.3. Les éléments traces

Un grand nombre d'éléments sont présents en quantité très faible. Ils représentent une part bien moindre que les deux précédentes catégories. Leurs sources sont nombreuses et variées mais

certains éléments ou ratio de plusieurs éléments peuvent être caractéristiques de leurs sources. Ainsi, ces éléments peuvent être naturellement issus des émissions crustales, c'est-à-dire liées à l'érosion des sols par le vent. Lors de processus de raffinerie et de combustion des carburants, les métaux comme V, Ni, Fe, La se trouvent rejetés dans l'air (Alleman et al., 2010). Le trafic routier est ainsi une source de métaux de par leur présence dans les carburants mais aussi en raison de l'usure des éléments mobiles tels que les freins (Cu, Sb) ou les pneus (Zn) (Gietl et al., 2010). Les différentes industries (métallurgie, aciérie, pétrochimie, cimenterie, verrerie) constituent également d'importantes sources de métaux dans les particules (Hleis et al., 2013; Kfoury et al., 2016).

## *1.4. Impacts de la qualité de l'air sur la santé et la planète*

### 1.4.1. Impact de la pollution particulaire sur la santé humaine

Les particules pénètrent dans notre organisme essentiellement par les voies respiratoires (nez, bouche, voies nasales, sinus, pharynx, larynx). La fraction la plus grossière ($PM_{10-2,5}$) se trouve retenue au niveau des voies aériennes supérieures et sont éliminées par la toux. En revanche, la fraction la plus fine ($PM_{2,5}$) et *a fortiori* la fraction ultrafine ($PM_{0,1}$) parviennent à accéder profondément dans les voies aériennes inférieures (trachée, bronches, bronchioles, alvéoles) où elles peuvent s'accumuler et/ou traverser la barrière alvéolo-capillaire pour rejoindre le système sanguin. A différents niveaux, les particules et les substances qu'elles renferment vont interagir non seulement avec des cellules épithéliales de l'appareil respiratoire profond mais aussi avec le sang, touchant ainsi tout l'organisme.

La pollution atmosphérique en général ainsi que les matières particulaires qui en sont une composante majeure ont été classées par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) comme cancérogène certain pour l'Homme (groupe 1) le 17 octobre 2013 (Loomis et al., 2013). D'après des études épidémiologiques, la pollution de l'air est responsable de cancers pulmonaires et de cancers de la vessie (Loomis et al., 2013). Parmi les polluants de l'air, les particules sont celles qui sont les plus nocives pour la santé humaine (EEA, 2014). Il a été par ailleurs montré que les $PM_{2,5}$ peuvent causer des cancers même à des concentrations plus faibles que les recommandations actuelles de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS ou, en anglais, WHO) (Raaschou-Nielsen et al., 2013).

D'après l'Agence Européenne de l'Environnement (EEA, 2014), la pollution particulaire est, en outre, responsable de maladies cardiovasculaires et pulmonaires et de problèmes cardiaques ainsi que de leur aggravation. Elle est également la cause du développement de maladies respiratoires (asthme) chez les enfants et de problèmes lors de la naissance. En particulier, la période prénatale a été étudiée. L'exposition d'une femme enceinte à des $PM_{10}$ est liée à une réduction de la fonction pulmonaire du bébé identique à celle observée chez le fœtus exposé à la fumée de cigarette (WHO, 2013). Ce rapport suggère également une réduction du poids et une affection du système immunitaire du nouveau-né.

Une étude européenne (Aphekom, 2011) de grande ampleur, menée dans 25 villes a permis de conclure sur les bénéfices qui pourraient être tirés d'une diminution des niveaux de concentration en particules. Si les concentrations recommandées par l'OMS pour les $PM_{2,5}$ étaient respectées (10 $\mu g.m^{-3}$ voir ci-dessous 1.5), jusqu'à 22 mois d'espérance de vie à 30 ans pourraient ainsi être gagnés (jusqu'à 8 mois en France) et environ 31 milliards d'euros économisés (8 milliards € en France). En France, le respect de la valeur guide de l'OMS pour les $PM_{10}$ (20 $\mu g.m^{-3}$) permettrait d'éviter environ 1000 hospitalisations respiratoires et cardiaques dans les 9 villes de l'étude (Declercq et al., 2012). Cette étude s'est aussi intéressée aux bénéfices de la diminution de la teneur en soufre dans les carburants qui aurait permis d'éviter 2200 morts prématurées dans 20 villes européennes.

Plus particulièrement, certaines espèces associées aux PM peuvent poser de graves problèmes pour notre santé. C'est le cas de certains HAP qui sont reconnus comme cancérogènes et/ou sont responsables de maladies cardiovasculaires. Certains métaux lourds également identifiés sont problématiques. L'arsenic provoque des cancers de la peau et des poumons, le cadmium est nocif pour les os et les reins, le plomb a des effets délétères sur le développement des enfants, le mercure est très toxique pour le système nerveux et le nickel est cancérogène et toxique pour le système hormonal (WHO, 2013).

La nature des émissions liées au trafic maritime sera détaillée plus loin dans ce chapitre, cependant, nous nous interrogeons ici sur l'impact sanitaire de ces émissions. Celles-ci seraient responsables de 60 000 décès par an par des cancers cardio-pulmonaires dans le monde (surtout proche des côtes en Asie du sud-est et en Europe) (Corbett et al., 2007). Plusieurs types de carburants sont utilisés pour ce mode de transport. Le plus courant est le fioul lourd dont la combustion émet des particules qui contiennent des composés toxiques comme des métaux ou des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en teneur non négligeable. Un autre type de carburant, utilisé dans les ports et par les ferries, d'une qualité proche du gazole, est plutôt responsable d'émissions de particules de suies. Dans le cadre d'une étude dans laquelle des cellules pulmonaires humaines ont été exposées *in vitro* à des émissions de combustion, Oeder et al. (2015) ont montré que les émissions liées à l'utilisation du fioul lourd engendrent le déclenchement d'un stress oxydant et de réponses inflammatoires tandis que celles liées au gazole provoquent un stress cellulaire touchant différentes zones (métabolisme des cellules pulmonaires, synthèse des protéines). Ces émissions affectent ainsi des voies du métabolisme cellulaire du poumon, de manière peut-être plus étendue dans le cas des émissions de combustion du gazole que du fioul lourd. Les auteurs suggèrent finalement d'approfondir les recherches sur les effets de la fraction carbonée de ces deux types d'émission.

#### 1.4.2. Impact sur les écosystèmes

Nous venons de voir que la pollution particulaire affecte la santé humaine, elle a également un impact sur l'environnement, la nature et les animaux. De plus, les bâtiments, y compris les monuments historiques, sont endommagés et salis par de trop grandes concentrations en particules dans l'atmosphère. La pollution particulaire a également un impact sur la visibilité (EEA, 2014), le terme "smog" est alors souvent employé.

Les animaux sont touchés de la même façon que les humains, surtout à partir de la respiration. La croissance des plantes et les écosystèmes peuvent également être perturbés. En effet, un phénomène résulte en partie de la présence des particules anthropiques dans l'air : l'eutrophisation. Ce phénomène correspond à un excès de nutriments azotés (qui peuvent être apportés par les nitrates et l'ammonium) dans les milieux aquatiques et provoque le surdéveloppement des algues qui, ensuite, empêchent le bon développement des autres espèces du milieu.

Les métaux toxiques contenus dans les PM dans l'atmosphère se déposant sur les sols ou dans l'eau, sont ensuite ingérés par les plantes et les animaux où ils s'accumulent parce qu'ils ne sont pas éliminés, contaminant ainsi l'ensemble de la chaine alimentaire.

#### 1.4.3. Impact sur le climat

Tous les composants (en fonction de leur taille et de leur composition chimique) des particules n'ont pas le même effet sur le climat. Certains ont un effet réchauffant (carbone suie), d'autres jouent plutôt un rôle en faveur du refroidissement (nitrates, sulfates). Les particules jouent également un rôle sur des phénomènes liés au climat de façon plus indirecte. La présence des PM dans l'atmosphère peut modifier le fonctionnement des nuages (formation, réflectivité, précipitations). Lorsque des particules foncées se déposent sur des sols clairs, elles modifient l'albédo du sol et donc sa capacité à réfléchir les radiations du soleil (EEA, 2014).

### *1.5. Réglementation*

Essentiellement en raison des problèmes sur la santé que peut causer la pollution de l'air en général et les PM en particulier, il est apparu important de définir des limites sur les niveaux de concentrations dans l'atmosphère.

En France, la réglementation de la qualité de l'air a commencé en 1996 avec la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE). Celle-ci définit la pollution de l'air ambiant comme « la dégradation de l'air que l'on respire par l'introduction par l'homme directement ou indirectement, dans l'atmosphère de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influer sur les changements

climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives » (Loi n°96-1236 du 30 décembre 1996).

Historiquement, la réglementation est ensuite venue de l'Union Européenne en 2001 avec la directive 2001/81/CE qui fixe des plafonds d'émissions pour certains polluants atmosphériques dans chacun des pays membres de l'UE. Plus tard, la directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004 concerne l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les particules. En 2015, la réglementation en vigueur figure dans la directive 2008/50/CE transcrite en droit français par le décret n° 2008-1152 du 7 novembre 2008 et fixe une valeur limite de concentration dans l'air pour le plomb et des valeurs cibles pour l'arsenic, le cadmium, le nickel et les HAP (Tableau 1-2).

*Tableau 1-2 : Valeurs limites de concentration dans l'air d'après la directive 2008/50/CE*

| Elément ou composé | Valeur limite (ng.m$^{-3}$) | Valeur cible (ng.m$^{-3}$) |
|---|---|---|
| Arsenic | | 6 |
| Cadmium | | 5 |
| Plomb | 500 | 250 |
| Nickel | | 20 |
| Benzo(a)pyrène | | 1 |

D'après les connaissances des effets de la pollution sur la santé, l'OMS a fixé des concentrations dans l'air maximales définissant un objectif de qualité qu'il conviendrait de respecter pour limiter l'impact sanitaire. Ainsi, les concentrations maximales recommandées pour les $PM_{10}$ et les $PM_{2,5}$ ont été fixées respectivement à 20 et 10 µg.m$^{-3}$ en moyennes annuelles et à 50 et 20 µg.m$^{-3}$ en moyennes journalières (WHO, 2006).

En Europe, les particules en suspension $PM_{10}$ font l'objet d'une réglementation concernant les teneurs journalières et annuelles depuis 1999. La directive 1999/30/CE du 22 avril 1999 a fixé des concentrations limites. Cette directive a été plusieurs fois amendée et depuis 2008 (directive 2008/50/CE), la valeur limite moyenne annuelle est de 40 µg.m$^{-3}$, tandis que la valeur limite moyenne journalière est de 50 µg.m$^{-3}$ avec 35 jours de dépassements autorisés sur l'année (Tableau 1-3).

Dans la même directive européenne, les $PM_{2,5}$ font également l'objet d'une surveillance réglementaire et des modifications de la réglementation française ont été apportées en 2010 (décret n° 2010-1250 du 21 octobre 2010, qui transpose la directive 2008/50/CE du Parlement Européen et du conseil du 21 mai 2008). Ainsi, l'objectif de qualité, correspondant au niveau à atteindre à long terme afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble, est fixé à 10 µg.m$^{-3}$ en moyenne annuelle. Par ailleurs, la valeur cible est fixée à 20 µg.m$^{-3}$ à partir de 2015, tandis que la valeur limite a progressivement été abaissée de 30 µg.m$^{-3}$ en 2008 pour atteindre 25 µg.m$^{-3}$ en 2015.

*Tableau 1-3: Valeurs cibles, limites et objectifs de qualité (en µg.m$^{-3}$) concernant les concentrations en particules en suspension $PM_{10}$ et $PM_{2,5}$ imposées par l'Union Européenne (trois première colonnes) et objectifs de qualité de l'OMS*

| | Valeur limite | Valeur cible annuelle | Objectif de qualité annuel | OMS : Objectif de qualité |
|---|---|---|---|---|
| $PM_{10}$ | Moyenne annuelle : 40<br>Moyenne journalière : 50<br>(35 jours max par an) | | 30 | Moyenne annuelle : 20<br>Moyenne journalière : 50 |
| $PM_{2,5}$ | Moyenne annuelle : 25 | 20 | 10 | Moyenne annuelle : 10<br>Moyenne journalière : 20 |

Afin de prévenir les populations, une procédure d'information et de recommandation (PIR) puis d'alerte est mise en place lorsque des seuils de concentration de 50 puis de 80 µg.m$^{-3}$ sont franchis. L'information est fournie à la population lorsque le seuil est franchi pendant 24h glissante dans au moins deux stations d'une même zone géographique, simultanément. Ces procédures ont évolué en 2012 comme indiqué dans le Tableau 1-4.

*Tableau 1-4 : Seuils de déclenchement des procédures lors d'épisodes de pollution aux $PM_{10}$*

| | Seuil de déclenchement (µg.m$^{-3}$) | |
|---|---|---|
| | avant 2012 | à partir de 2012 |
| Procédure d'Information et de Recommandation (PIR) | 80 | 50 |
| Alerte | 125 | 80 |

## 2. La situation actuelle – Concentration de PM et composition

Dans cette partie, nous présenterons les teneurs actuelles, les tendances ainsi que les populations exposées à la pollution aux particules en Europe, en France et dans la région Nord-Pas-de-Calais.

### *2.1. En Europe*

L'historique des mesures de $PM_{10}$ en Europe débute en 2000 où le nombre de stations de mesures s'est nettement accru tout d'abord dans l'Europe des 15 (EU-15), puis à partir de 2005 dans l'ensemble des pays. Sur la période 2000-2012, un pourcentage significatif de la population dans les villes des 28 états membres (EU-28) apparaît exposé à des concentrations de $PM_{10}$ dépassant les valeurs limites et les valeurs cibles pour la protection de la santé de l'homme (

Figure 1-4). Ainsi, pour les $PM_{10}$, de 21 à 41% de la population urbaine était exposée plus de 35 jours par an à des valeurs excédant la valeur limite de 50 µg.m$^{-3}$. Par ailleurs, si l'on se réfère à l'objectif de qualité annuel défini par l'OMS, entre 64 et 92% de la population était exposé à une

concentration moyenne annuelle dépassant 20 µg.m$^{-3}$. Avec les réserves qui s'imposent pour les données antérieures à 2005, il semblerait cependant que le pourcentage de la population exposée plus de 35 jours par an à des concentrations dépassant la valeur limite journalière de 50 µg.m$^{-3}$ ait tendance à diminuer. La même tendance est observée concernant l'exposition de la population à des concentrations dépassant la valeur limite annuelle de 20 µg.m$^{-3}$ définie par l'OMS.

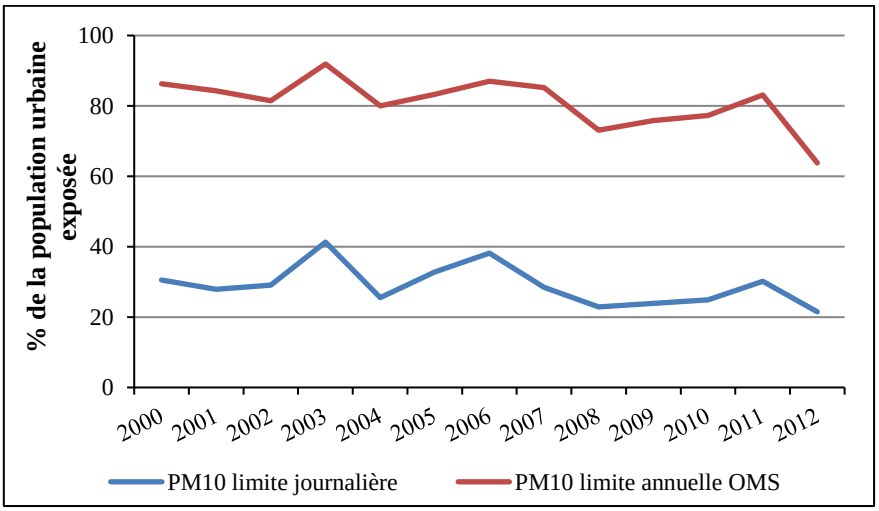



*Figure 1-4 : Population européenne urbaine exposée à des valeurs de concentration $PM_{10}$ excédant 50µg.m$^{-3}$ plus de 35 jours par an ("$PM_{10}$ limite journalière") et exposée à des concentrations annuelles en $PM_{10}$ dépassant 20 µg.m$^{-3}$ en moyenne annuelle ($PM_{10}$ limite annuelle OMS") (d'après EEA, 2014)*

Une étude des concentrations de $PM_{10}$, avec distinction des données selon le type de stations a été réalisée par l'Agence Européenne de l'Environnement (EEA) en 2014. La tendance, sur la période 2003-2012, des concentrations moyennes annuelles en $PM_{10}$ pour des stations de type urbain, trafic, rural et industriel est présentée sur la Figure 1-5. En moyenne, l'ensemble des stations (1121 stations) montre une tendance à la diminution des concentrations depuis 2013. Environ 50% des stations étudiées montrent une diminution significative et pour 26% d'entre elles la diminution de concentration en $PM_{10}$ est d'au moins 1 µg.m$^{-3}$ par an (EEA, 2014). En moyenne, les stations de typologie "fond urbain" ont enregistré une diminution de la concentration annuelle de 0,7 µg.m$^{-3}$.an$^{-1}$ alors que dans le même temps la concentration du 36$^{e}$ jour le plus concentré a diminué de 0,9 µg.m$^{-3}$.an$^{-1}$. Pour les stations de typologie "trafic", les évolutions respectives sont de -1 µg.m$^{-3}$.an$^{-1}$ et -1,5 µg.m$^{-3}$.an$^{-1}$, tandis que pour les stations de typologie "rurale", elles sont de -0,5 µg.m$^{-3}$.an$^{-1}$ et -0,7 µg.m$^{-3}$.an$^{-1}$.

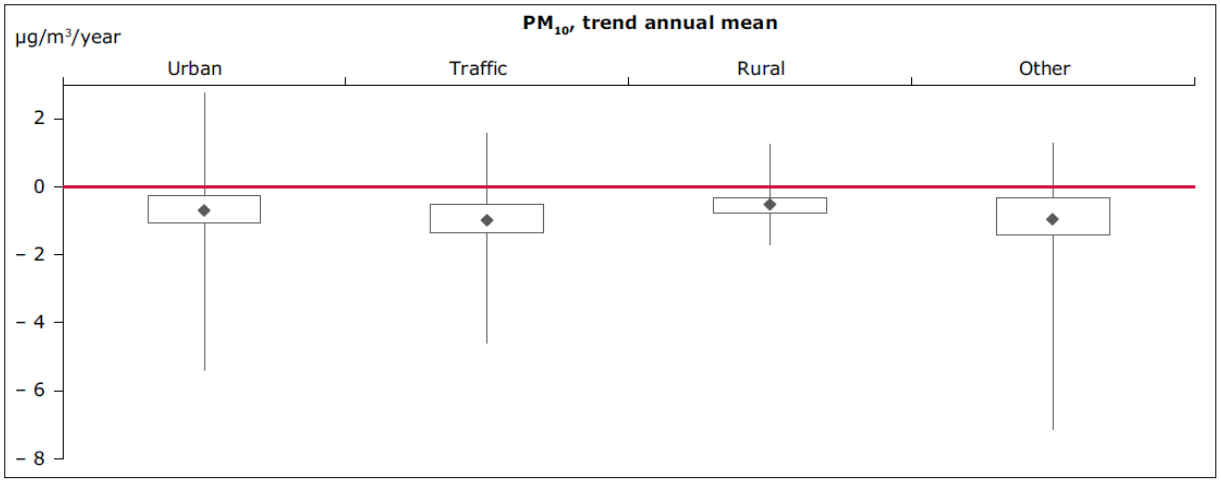



*Figure 1-5 : Tendance des concentrations en $PM_{10}$ selon la typologie des stations sur la période 2003-2012 en Europe (EEA, 2014)*

L'Union Européenne a fixé des valeurs de concentration totale en particules. Cependant, une grande partie du territoire ne respecte pas ces concentrations limites. C'est notamment le cas de la valeur limite journalière qui ne doit pas être dépassée plus de 35 jours par an. La valeur du 36$^{ème}$ jour de concentration la plus élevée, qui correspondant au percentile 90,4 des données de concentration de l'année 2012, est représentée pour les différentes stations du territoire européen (Figure 1-6). Cette valeur doit être inférieure à 50 µg.m$^{-3}$ pour être en accord avec la directive 2008/50/CE. Nous pouvons constater que la valeur limite journalière en $PM_{10}$ est largement dépassée dans la région des Balkans, l'Italie, la Pologne, la Slovaquie, la Turquie, mais aussi en Belgique et dans le nord de la France.

Ainsi en 2012, dans l'ensemble des états membres (EU-28), les 35 jours de dépassement de la valeur limite journalière ont été atteints dans 21% des stations de mesures : 27% des stations de fond urbain, 22% des stations de typologie trafic, 18% des stations d'autres typologies (principalement industrielles) et seulement 7% des stations de type rural (EEA, 2014).

Une récente étude réalisée par Kiesewetter et al., (2015) a modélisé les concentrations en $PM_{10}$ à l'échelle européenne à l'horizon 2030, sans évolution de la règlementation actuelle au niveau des émissions. Cette projection prend en compte l'évolution des activités anthropiques, l'amélioration des technologies de réduction des émissions et des facteurs d'émissions adaptés à ces technologies. Bien qu'elle ne prenne pas en compte l'évolution du climat, cette étude montre qu'une amélioration globale des teneurs en $PM_{10}$ devrait être observée en 2030, même si les principaux foyers de $PM_{10}$ actuels seront toujours présents (Figure 1-7). Ainsi la Pologne, la Bulgarie et le nord de l'Italie devraient toujours connaitre des valeurs de concentrations majoritairement supérieures à 50 µg.m$^{-3}$. Les régions du nord de l'Europe seraient ainsi beaucoup moins touchées et en France, seule Paris apparaitrait au-delà de 35 µg.m$^{-3}$ en moyenne annuelle.

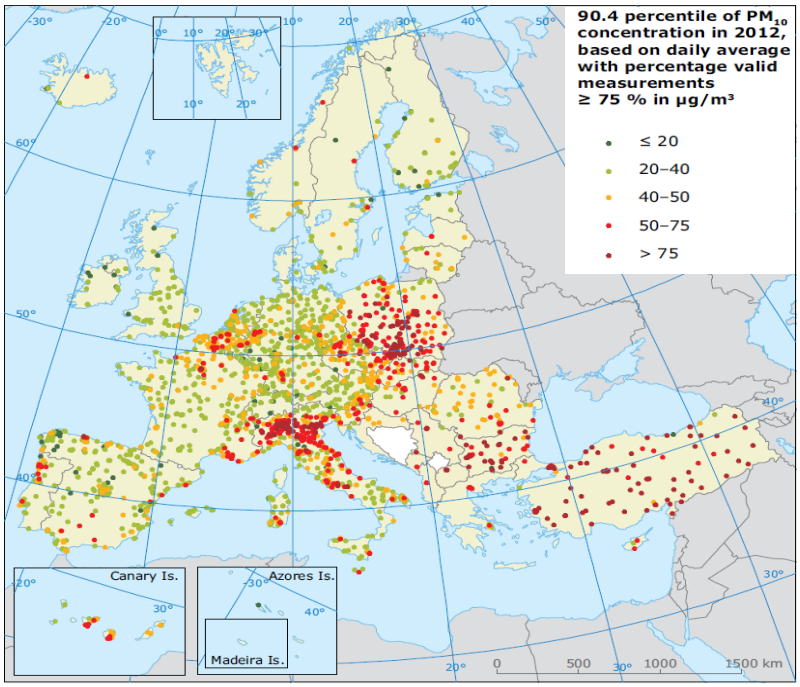



*Figure 1-6 : Percentile 90,4 des concentrations moyennes journalières en $PM_{10}$ en 2012 en Europe (EEA, 2014)*

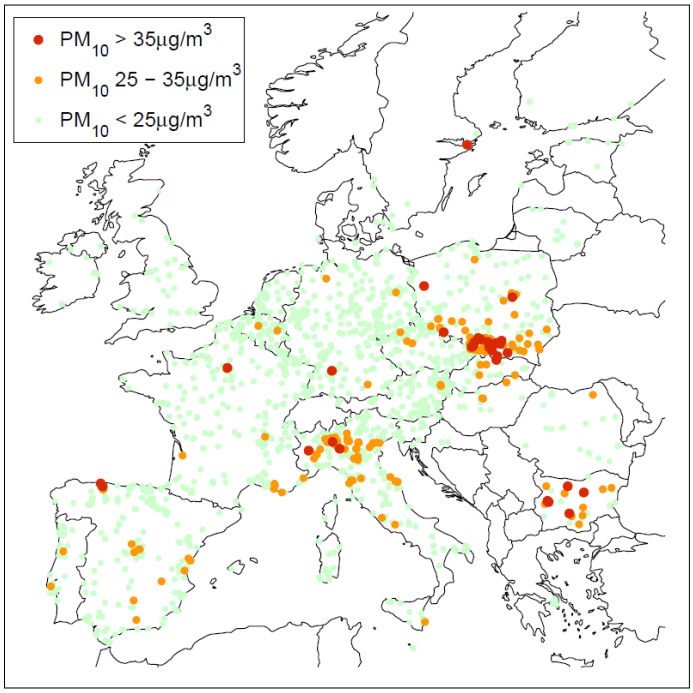



*Figure 1-7 : Modélisation des concentrations annuelles en $PM_{10}$ en Europe en 2030, en tenant compte de la législation actuelle au niveau des émissions (tiré de Kiesewetter et al. (2015))*

La Figure 1-8 résume les valeurs atteintes par le 36$^{e}$ jour de concentration journalière en $PM_{10}$ la plus élevé pour chacun des Etats Membres. Nous constatons que seuls 7 pays respectent pour l'ensemble de leurs stations la législation européenne ; il s'agit de l'Estonie, l'Irlande, la Finlande, le Luxembourg, le Royaume-Uni, le Danemark et la Croatie. La majorité des pays dont la France respectent

en moyenne la législation européenne, tout en présentant individuellement des stations ne la respectant pas. Sept pays sont tangents (l'Italie, Malte, la Slovénie, Chypre, la République Tchèque, la Hongrie, la Grèce) tandis que trois apparaissent au-delà : la Slovaquie, la Pologne et la Bulgarie.

Si l'on s'intéresse à la composition des $PM_{10}$, celle-ci varie sensiblement à travers l'Europe. En moyenne, les $PM_{10}$ sont plus riches en matière carbonée dans les pays d'Europe Centrale, plus riches en nitrates dans le nord-ouest de l'Europe et plus riches en poussières minérales dans les pays du sud (Lenschow et al. (2001); Putaud et al. (2010)). La contribution des sels marins à la masse de particules dépend fortement de la distance par rapport à la mer et varie de 0,5% de la masse de $PM_{10}$, pour des pays situés à l'intérieur du continent, à 15% pour des sites proches de la côte (Manders et al., 2010).

Les poussières désertiques amenées par les vents composent en majeure partie (de 35 à 50%) les $PM_{10}$ des sites ruraux méditerranéens (Pey et al., 2013b). La matière carbonée représente entre 10 et 40% des $PM_{10}$ avec une proportion plus importante pour les pays du sud (Corbett et al., 2007). Enfin les études montrent qu'il y a une décroissance claire sur la contribution relative des nitrates et des sulfates à la teneur en $PM_{10}$ lorsque l'on compare la composition de $PM_{10}$ collectées sur des sites ruraux à celles des sites urbains. Ceci s'explique par une contribution relative plus grande de la fraction carbonée dans ces derniers.

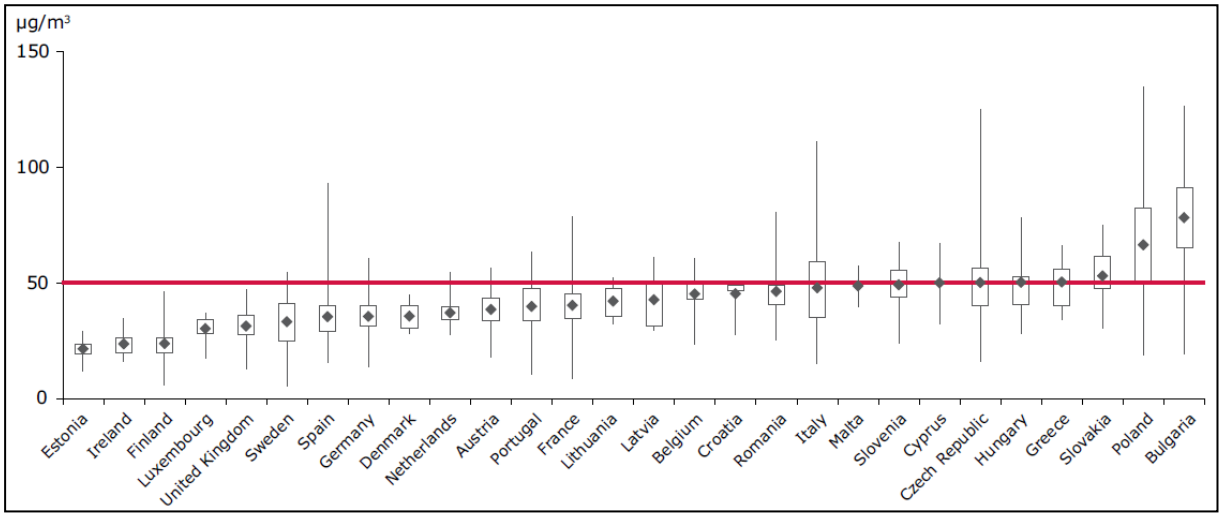



*Figure 1-8 : Valeur du percentile 90,4 des concentrations en $PM_{10}$ pour chacun des Etats Membres. Pour chaque pays, la valeur moyenne est donnée ainsi que le min et le max. Le rectangle représente les percentiles 25 et 75. La valeur limite journalière est représentée en rouge. (EEA, 2014)*

## 2.2. En France

### 2.2.1. Situation française générale

La France, comme d'autres pays en Europe, enregistre trop fréquemment des concentrations de $PM_{10}$ dépassant 50 $\mu g.m^{-3}$. La réglementation des teneurs limites dans l'air ambiant n'a ainsi pas été

respectée à plusieurs reprises depuis 2007, en particulier en période hivernale et au début du printemps dans différentes régions françaises. Pour ces raisons, en début d'année 2011, l'Union Européenne (UE) a placé la France en situation de contentieux pour non-respect de la réglementation. A une échelle nationale, il y a ainsi un réel besoin de comprendre les raisons de ces dépassements et il est nécessaire de rassembler un ensemble de données scientifiques afin d'apporter certaines réponses tant aux pouvoirs publics nationaux qu'à l'Europe. C'est dans ce sens qu'a été mis en place à partir de 2008 le programme CARA, « caractérisation chimique des particules ». Celui-ci a été créé et est actuellement géré par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) (Favez and Leoz-Garziandia, 2014). Il associe les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) et sollicite des laboratoires universitaires nationaux. Le programme CARA permet ainsi :

- une coordination optimale des études de spéciation chimique des particules atmosphériques, avec pour finalité d'identifier les principales sources de PM et d'être ainsi en mesure de proposer des plans d'action de réduction des émissions ;
- de disposer de connaissances nouvelles permettant d'affiner la prévision de la qualité de l'air (PREV'AIR), dans le but de pouvoir anticiper les épisodes de dépassement des valeurs limites de concentration de $PM_{10}$ et $PM_{2,5}$.

A l'échelle du territoire métropolitain, la répartition spatiale des concentrations moyennes de $PM_{10}$, donnée ici pour chaque saison de l'année 2013 (Figure 1-9), montre que les niveaux de concentration ont été plus élevés en période hivernale par rapport aux autres saisons. Elle montre également que certaines régions en France sont plus confrontées que d'autres à des situations de concentration élevée de $PM_{10}$. Ainsi, durant l'hiver 2013, les régions Nord-Pas-de-Calais, Picardie, Alsace, Ile de France et Provence-Alpes-Côte d'Azur ont enregistré des concentrations de $PM_{10}$ supérieure à la moyenne nationale. Il faut rappeler que cette situation avait également été observée par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) entre 2007 et 2009 dans ces mêmes régions.

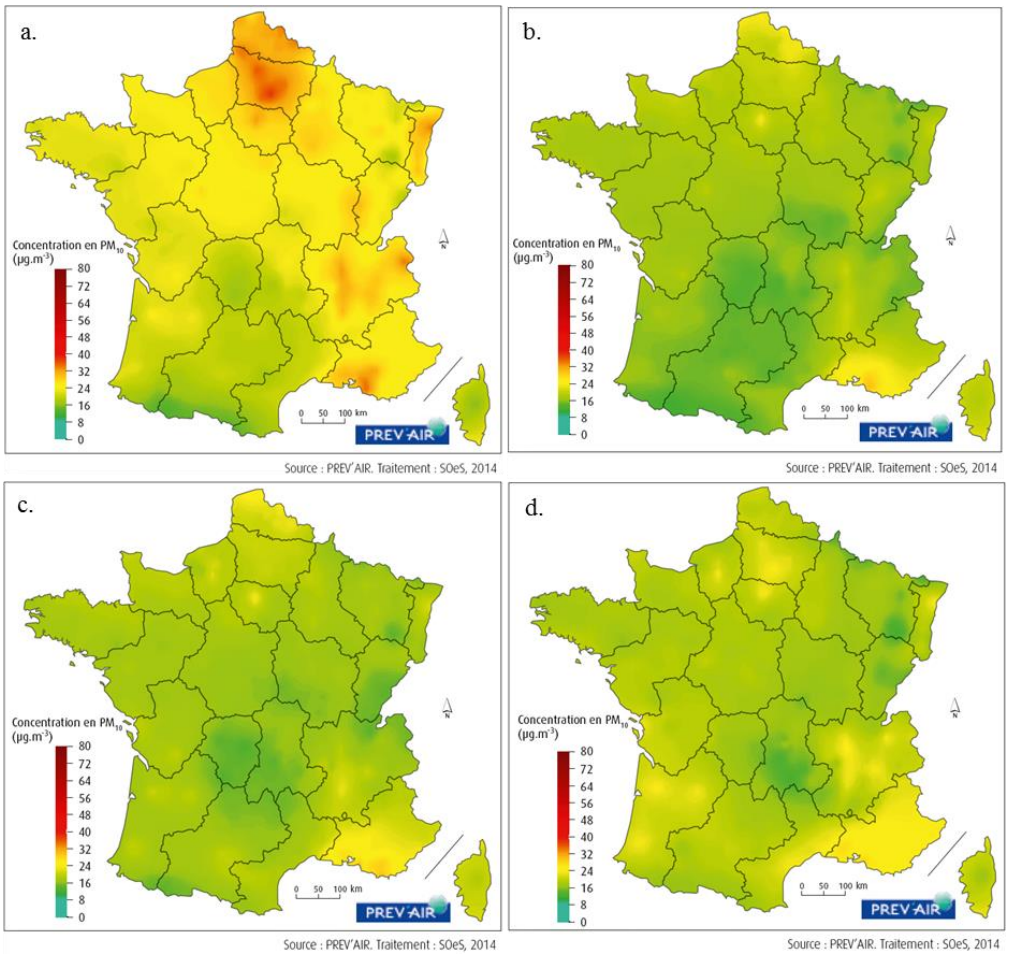
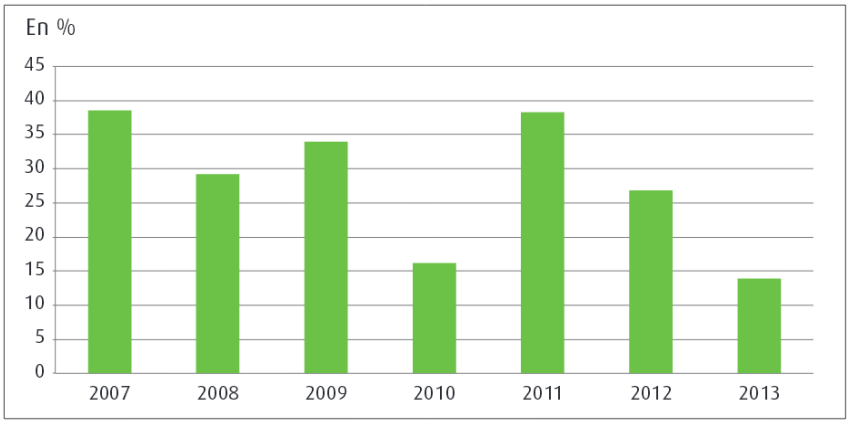



*Figure 1-9 : Répartition spatiale des concentrations moyennes de $PM_{10}$ en France en 2013 en hiver (a), au printemps (b), en été (c) et automne (d) (d'après MEDDE (2014))*

Le non-respect de la réglementation sur la concentration moyenne journalière (plus de 35 jours dépassant la valeur limite de 50 µg.m$^{-3}$) concernait 27% des agglomérations de plus de 100 000 habitants (15 agglomérations) en France en 2012, puis 14% en 2013 (8 agglomérations) (Figure 1-10).




*Champ : France métropolitaine et DOM.*

Source : Géod'Air, avril 2014. Traitements : SOeS, 2014

*Figure 1-10 : Pourcentage d'agglomérations de 100 000 habitants où au moins un site de mesures a dépassé plus de 35 jours par an la valeur limite de 50 µg.m$^{-3}$ en $PM_{10}$, entre 2007 et 2013*

Bien que ce pourcentage dépende nettement de la variabilité interannuelle des conditions météorologiques, ces données montrent qu'une partie de la population réside dans des zones où l'exposition aux particules demeure une question préoccupante.

### 2.2.2. Les épisodes de pollution particulaire en France

L'historique des données journalières des concentrations de $PM_{10}$ exploité en particulier depuis 2000 tend à montrer que les niveaux de concentration moyens à l'échelle d'une année sont influencés par la survenue d'épisodes de pollution aux particules, plus ou moins nombreux et dont la durée peut atteindre jusqu'à une semaine. Suite à une analyse des données journalières de $PM_{10}$ en France entre 2007 et 2011, Favez et al. (2012b) ont montré que 70% des dépassements du seuil réglementaire de 50 $\mu g.m^{-3}$ se produisent entre la fin de l'automne et le début du printemps (Figure 1-11).

La survenue de ces épisodes en période hivernale résulte de la conjugaison de plusieurs facteurs :

- l'hiver se caractérise par des périodes froides au cours desquelles les moyens de chauffage domestique, utilisant des combustibles fossiles mais aussi le bois, sont fortement sollicités. Il s'en suit logiquement davantage d'émissions dans l'atmosphère ;
- certaines conditions météorologiques rencontrées en hiver limitent la dispersion des émissions atmosphériques. En effet, les périodes froides observées en hiver correspondent souvent à des journées sans vent ou de vent faible, couplées à la mise en place d'une couche limite à basse altitude. Les émissions atmosphériques ne disposent donc que d'une faible couche atmosphérique pour se diluer ;
- enfin, les conditions de basse température favorisent non seulement la condensation d'espèces semi-volatiles de la famille des composés organiques volatils, mais aussi la stabilisation dans l'état particulaire du nitrate d'ammonium.

Il ressort aussi de cette même étude qu'en période de dépassement du seuil journalier (50 $\mu g.m^{-3}$), les concentrations élevées ne se restreignent pas aux seules zones urbaines, de proximité trafic, ou industrielles, mais concernent également des zones rurales, à une échelle au moins régionale. Ces observations illustrent la survenue d'un phénomène à moyenne échelle, caractérisée par un niveau de fond atmosphérique en $PM_{10}$ élevé.

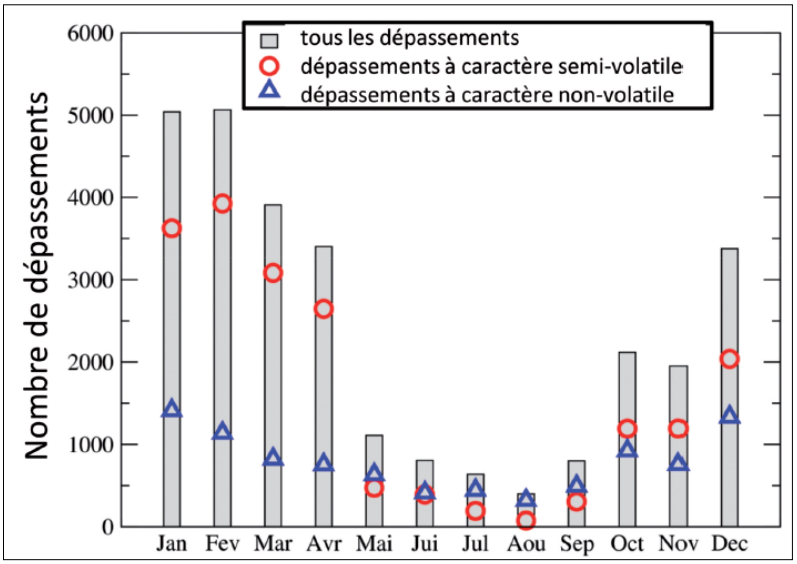



*Figure 1-11 : Répartition mensuelle du nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg.m$^{-3}$ en France au cours de la période 2007-2011 (toutes typologies de sites confondues) (Favez et al., 2012b)*

En examinant la granulométrie et la composition chimique des PM dans les différentes régions confrontées à ces épisodes hivernaux, de grandes similitudes apparaissent dans le sens où chaque épisode hivernal est caractérisé par :

- une augmentation de la part des $PM_{2,5}$ dans les $PM_{10}$ (jusque 80% lors des dépassements contre 65% à 70% en moyenne) ;
- une forte élévation de la concentration en nitrate, ammonium, sulfate et matière organique.

Cependant, certaines différences ressortent également. A titre d'exemple, les concentrations élevées de matière organique notamment en vallée alpine ont pu être expliquées par des contributions importantes de la combustion de la biomasse, plus précisément le chauffage au bois. Pour y parvenir, le suivi des concentrations de lévoglucosan, composé issu de la décomposition de la cellulose (Simoneit et al., 1999), a été déterminant et plusieurs études ont montré le lien entre la concentration de lévoglucosan et celle de la matière organique (Puxbaum et al., 2007). Dans le nord de la France, les épisodes de forte concentration de $PM_{10}$ sont caractérisés par des concentrations élevées en nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium. Comme cela a été présenté dans la partie 1.3.2, ces composés résultent majoritairement de phénomènes de conversion gaz-particules, et leur concentration dans l'atmosphère dépend fortement des émissions des précurseurs gazeux. L'abondance du nitrate d'ammonium en fin d'hiver et début de printemps est souvent associée aux émissions d'ammoniac issu d'activités agricoles (élevage, épandage d'engrais) et leur réaction avec les formes oxydées de l'azote, $NO_x$ et $HNO_3$. Dans certains cas, il a été observé une élévation de la concentration du sulfate d'ammonium, dont la vitesse de formation est inférieure à celle du nitrate d'ammonium. Compte tenu de la durée que peut nécessiter la formation du sulfate d'ammonium, il est avancé qu'une augmentation

de sa concentration soit associée à des phénomènes de transport longue distance ou d'une stagnation très durable de la masse d'air (Dall'Osto et al., 2008).

Enfin, en région Ile-de-France, la situation en cas de dépassement est caractérisée par une contribution importante des composés inorganiques secondaires, par l'influence de la combustion de la biomasse et d'effets conséquents du trafic routier. En effet, Ghersi et al. (2012) y ont comparé un site rural, un site de fond urbain et un site de proximité trafic, pour les niveaux de concentration et de composition des $PM_{2,5}$ qui rappelons-le, représente en moyenne 70% de la masse totale des $PM_{10}$. Pour y parvenir, les mesures ont été menées simultanément sur 5 sites (3 ruraux, 1 fond urbain, 1 trafic) sur une longue période (1 année) en 2009-2010. L'approche retenue a été la méthode de Lenschow (Figure 1-12) (Lenschow et al., 2001) qui consiste à considérer que les contributions de sources à la concentration des particules sont cumulatives (fond rural/fond urbain/trafic). Ainsi, en comparant les différents sites, on parvient à évaluer l'apport lié au fond urbain par différence entre ce qui est mesuré sur ce site et celui de fond rural. De la même manière, il est possible de déterminer l'apport du trafic par différence entre le site trafic et le site de fond urbain. Ainsi, il a pu être montré que le fond atmosphérique rural (régional) représentait en moyenne 10,1 $\mu g.m^{-3}$ auquel s'ajoute une contribution urbaine estimée à 4,3 $\mu g.m^{-3}$ et l'influence du trafic évaluée à 11,4 $\mu g.m^{-3}$. Pour le site trafic, il a donc été estimé que les émissions liées à l'échappement et aux remises en suspension représentaient 44% de la masse des $PM_{2,5}$.

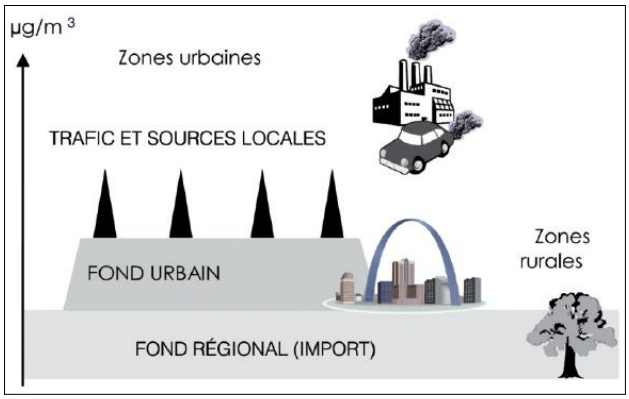



*Figure 1-12 : Représentation des concentrations de PM selon l'approche de Lenschow (Ghersi et al., 2012)*

## *2.3. En région Nord-Pas-de-Calais*

### 2.3.1. Evolution des concentrations moyennes annuelles en $PM_{10}$ en région Nord-Pas-de-Calais

La Figure 1-13 présente l'évolution entre 2000 et 2013 des concentrations moyennes annuelles de $PM_{10}$, selon la typologie des zones suivies (urbaine-péri-urbaine, proximité trafic, proximité industrielle, rurale) pour la région Nord-Pas-de-Calais. Le bilan des treize dernières années est variable

d'une année à l'autre, en précisant que l'année 2007 représente une rupture dans l'historique des mesures en raison de la prise en compte de la fraction volatile dans la mesure des concentrations de $PM_{10}$.

Les niveaux de concentration ont toujours été en-dessous de la valeur moyenne annuelle limite de 40 $\mu g.m^{-3}$ entre 2000 et 2013. Sur cette période, les mesures enregistrées au niveau des stations de typologie différente (proximité automobile, urbaine et péri-urbaine, proximité industrielle, rurale) suivent globalement les mêmes tendances annuelles. Plus précisément, une tendance à la baisse a été observée entre 2007 et 2010, voire jusque 2012 pour les stations de proximité industrielle. Au niveau des stations de proximité automobile, des concentrations moyennes relativement constantes entre 2011 et 2013, mais supérieures à celle de l'année 2010 ont été enregistrées. Ainsi, les concentrations moyennes sont de 1 à 5 $\mu g.m^{-3}$ plus élevées au niveau des stations de proximité automobile qu'à celui des stations urbaines, péri-urbaines et industrielles, elles-mêmes présentant un niveau plus élevé de 2 à 4 $\mu g.m^{-3}$ que les stations rurales.

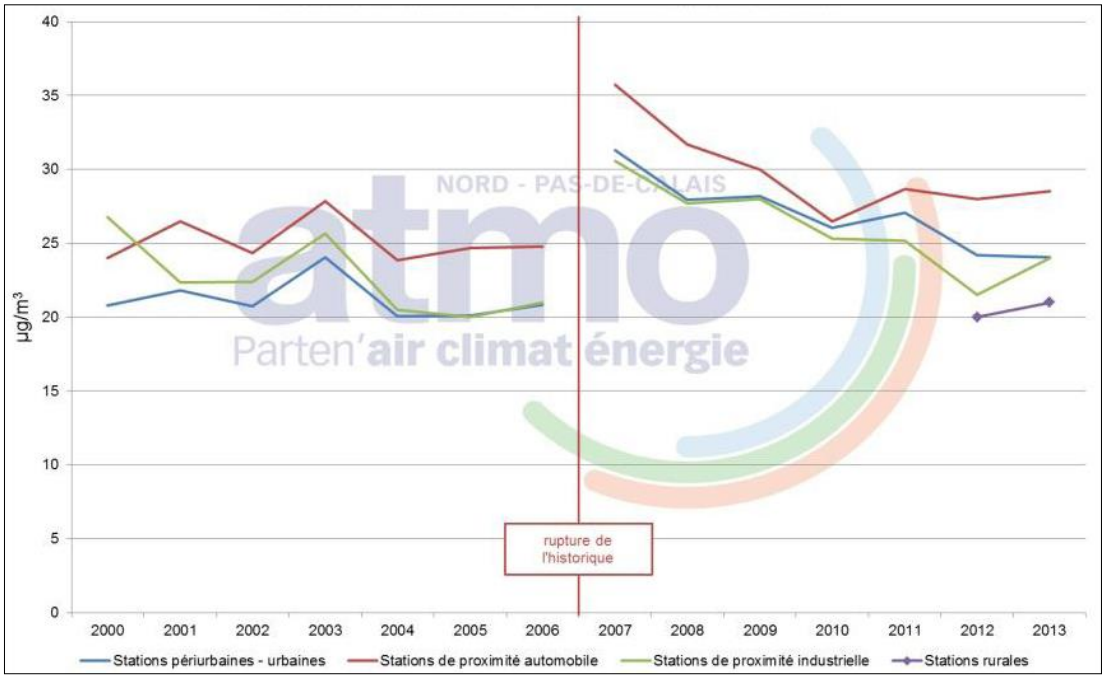



*Figure 1-13 : Evolution des concentrations moyennes de $PM_{10}$ en région Nord-Pas-de-Calais depuis 2000 (Atmo, 2013)*

Dans le même sens que l'analyse des données moyennes, une tendance globale à la baisse des valeurs moyennes minimales et maximales de $PM_{10}$ est observée, avec, pour la première, 26 $\mu g.m^{-3}$ en 2007 contre 20 $\mu g.m^{-3}$ en 2013, et pour la seconde, 38 $\mu g.m^{-3}$ en 2007 contre 29 $\mu g.m^{-3}$ en 2013 (Figure 1-14).

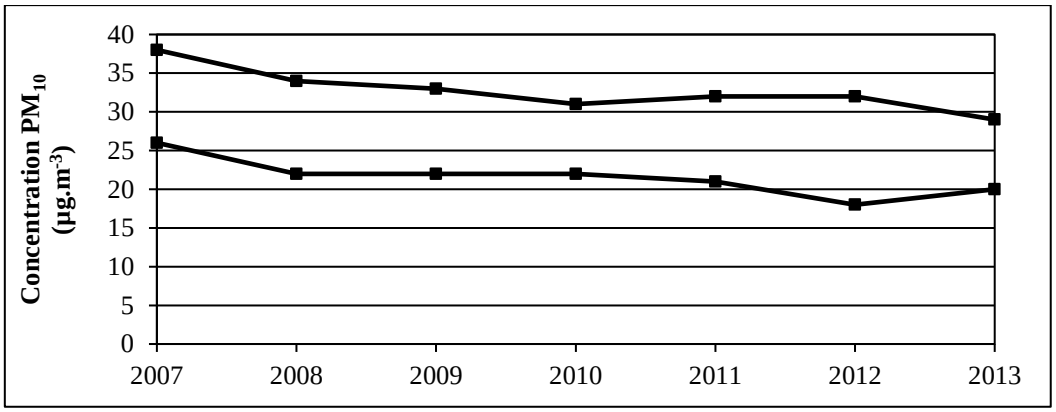



*Figure 1-14 : Valeurs moyennes maximales et minimales de $PM_{10}$ enregistrées par les stations de mesure du réseau Atmo en région Nord-Pas-de-Calais (toutes typologies de sites confondues)*

Une autre façon d'examiner les données consiste à s'intéresser aux concentrations moyennes journalières, qui font également l'objet d'une réglementation (partie 1.5). Selon les années, le nombre de jours nécessitant le déclenchement des procédures est très variable. Ainsi, sur la période 2007-2013, il va de 15 à 85 (Figure 1-15). L'augmentation du nombre de déclenchement des procédures à partir de 2012 est directement liée à l'évolution des seuils à partir desquels les mesures spécifiques doivent être prises en cas d'épisodes de pollution aux particules, comme cela a été mentionné dans le Tableau 1-4.

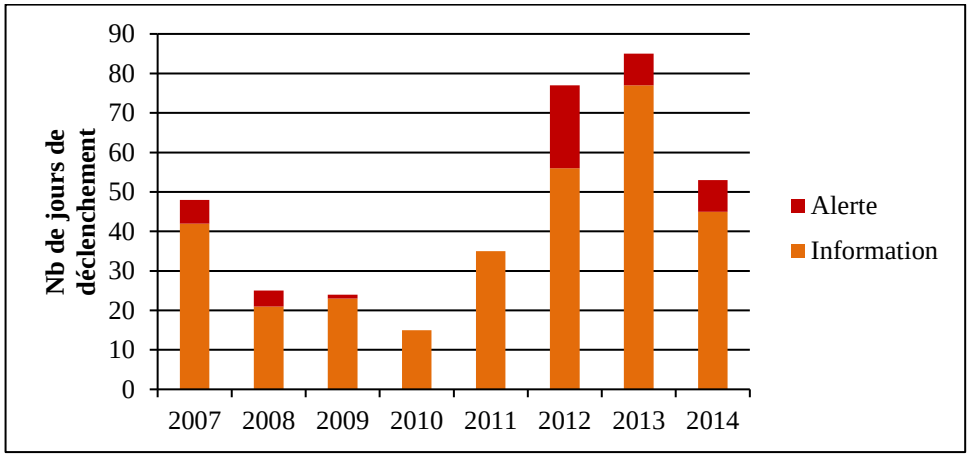



*Figure 1-15 : Nombre de jours de déclenchement des procédures d'information et de recommandation et des procédures d'alerte sur la période 2007-2014 en région Nord-Pas-de-Calais*

A l'échelle d'un territoire, les émissions de particules primaires dans l'atmosphère sont souvent perçues comme le premier facteur gouvernant le niveau de concentration de particules dans l'air ambiant. Néanmoins, ces dernières sont étroitement liées à la variabilité des conditions météorologiques. En effet, le bilan de la qualité de l'air à l'échelle d'une année peut être relativement bon si les conditions atmosphériques ont été favorables à la dispersion et à l'abattement des particules (vents forts, pluie). Ce type de conditions météorologiques explique en partie la situation observée en 2010. A l'inverse, le bilan annuel peut être plus préoccupant si les conditions météorologiques sont favorables au maintien

en suspension des particules émises, notamment lors de la stagnation des masses d'air (froid, sec, anticyclonique en hiver). Cette situation a été rencontrée en 2007 et plus récemment en 2012.

### 2.3.2. Contexte des études sur les particules en région Nord-Pas-de Calais

Depuis 2000, plusieurs études ont été réalisées en région Nord-Pas-de-Calais portant sur les niveaux de concentration des $PM_{10}$, leur composition chimique et la compréhension de leurs origines. Ces études ont été conduites par des laboratoires de recherche de la région (Université de Lille (USTL), Ecole de Mines de Douai (EMD), Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO)) qui ont notamment été impliqués dans des recherches concertées sur la qualité de l'air, dans le cadre de l'Institut de Recherches en Environnement Industriel (IRENI). Les connaissances acquises ont également été complétées par les actions conduites à l'échelle nationale dans le cadre du dispositif CARA, "caractérisation chimique des particules".

Les sites régionaux où ont été menées les différentes études sont indiqués sur la Figure 1-16. Le site de Lens a été retenu dans le cadre du dispositif national CARA comme une station de fond urbain. Lille constitue un site d'intérêt majeur de par sa position de plus grande agglomération régionale, avec une population de plus d'un million d'habitants. Plusieurs études concernent l'agglomération de Dunkerque, avec l'implantation de différentes stations de mesure comme montré sur la Figure 1-17. Le nombre relativement conséquent d'études menées à Dunkerque s'explique par le fait que cette agglomération a été choisie comme site atelier dans le cadre du programme IRENI. En effet, une question importante est de déterminer pour ce site la proportion dans laquelle les émissions industrielles se répercutent sur les niveaux de concentration de particules ambiantes. De par sa situation littorale, il représente également un site pertinent pour des études de dynamique atmosphérique.




*Figure 1-16 : Localisation des sites de mesure retenus dans les études de suivi des concentrations de particules en suspension en région Nord-Pas-de-Calais*




*Figure 1-17 : Localisation des sites d'études des particules en suspension dans l'agglomération dunkerquoise*

2.3.3. Variabilité des concentrations des particules en suspension

**2.3.3.1. Effets des conditions météorologiques**

Plusieurs études ont permis de mettre en évidence que la variabilité des niveaux de concentration des particules en suspension est très fortement dépendante des conditions météorologiques. En région Nord-Pas-de-Calais, les vents de secteur ouest sud-ouest et est nord-est sont majoritaires. Les flux de secteur sud-ouest correspondent le plus souvent à des conditions atmosphériques dépressionnaires, marquées par des vitesses de vent relativement élevées et des conditions fréquemment pluvieuses favorables à la dispersion et à l'abattement des particules. A l'opposé, les conditions météorologiques rencontrées en flux de secteur est nord-est, associées à des situations anticycloniques marquées par des vitesses de vent relativement faibles et des conditions météorologiques durablement sèches, apparaissent très favorables à l'accumulation des particules dans l'atmosphère. Ainsi, les teneurs les plus élevées sont rencontrées pour des masses d'air ayant connu un parcours principalement continental avec une trajectoire terminale est nord-est et les teneurs les plus faibles pour des masses d'air ayant une trajectoire finale passant au-dessus de la Mer du Nord, Manche/Atlantique (Kfoury (2013); Ledoux et al. (2009); Ledoux et al. (2006); Rimetz-Planchon (2007)).

- **Effet de la direction de vent**

Dans le même sens, une analyse de la variabilité spatio-temporelle des $PM_{10}$ a été conduite à l'échelle de la zone urbano-portuaire de Dunkerque pour l'ensemble de l'année 2002, en se basant sur les données de concentration atmosphérique des polluants réglementés $NO_2$, $SO_2$, $O_3$ et $PM_{10}$ ainsi que les paramètres météorologiques (Rimetz-Planchon et al., 2008). La période considérée correspondait à une année assez bien représentative des normales annuelles en matière de conditions météorologiques. Malgré la proximité des émetteurs industriels et de la manipulation des minerais en zone portuaire, les moyennes annuelles de la qualité de l'air n'y étaient pas plus élevées qu'ailleurs en région Nord-Pas-de-Calais, en raison de vents dominants qui ont tendance à disperser et éloigner la pollution de la zone

urbaine. Dans l'agglomération de Dunkerque, il ressort plutôt que certaines émissions industrielles engendrent l'observation, au niveau des stations atmo NPdC, de pics ponctuels de concentration de polluants atmosphériques, comme les $PM_{10}$ (Hleis, 2010). Par ailleurs, des mesures de concentration de $PM_{10}$ ont également été réalisées en janvier et février 2012 dans le Dunkerquois, à Grande-Synthe, en opérant une distinction par secteur de vent. Ainsi, sous les vents du secteur industriel, les teneurs en $PM_{10}$ ont été estimées à 25 $\mu g.m^{-3}$, tandis que sous des vents venant de la zone urbaine, celles-ci étaient de 30 $\mu g.m^{-3}$ (Mbengue et al., 2014). Ces observations illustrent également l'impact significatif des activités urbaines, domestiques et du trafic routier sur la qualité de l'air.

- **Effet de la stabilité de l'atmosphère et des brises de mer**

D'autres paramètres peuvent jouer aussi un rôle sur les niveaux de concentration et la composition des particules. La région Nord-Pas-de-Calais et en particulier la façade littorale connaît le phénomène de brise de mer, caractérisé par une circulation de l'air de la terre vers la mer, puis une recirculation de la mer vers la terre, occasionnant un circuit fermé et par conséquent une augmentation de concentration des polluants atmosphériques (Rimetz-Planchon et al. (2008); Talbot (2007)). En exemple, le réseau Atmo NPdC a enregistré à plusieurs reprises des concentrations élevées de $SO_2$ lors de brises de mer. Il a été alors avancé que le courant de gravité de la brise ramenait, vers le littoral, les polluants émis vers le large avant la mise en place du système de brise. Il amène également sur la côte des émissions intervenues en milieu marin, comme les embruns naturels ou encore les émissions liées au trafic maritime. Ce phénomène de brise de mer concerne en premier lieu les zones proches du littoral mais selon son ampleur, il peut se répercuter à plusieurs dizaines de kilomètres de la côte (Bigot and Planchon, 2003). Par ailleurs, le niveau de stabilité de l'atmosphère influe directement sur la dispersion des polluants, se traduisant notamment par l'accumulation de ces derniers lors de conditions de stabilité forte (Talbot, 2007).

- **2.3.3.2. Variabilité saisonnière**

L'étude menée à Lens en 2011-2012 dans le cadre du dispositif CARA est la première étude en région donnant une information sur l'évolution des concentrations de $PM_{10}$ et leur composition à l'échelle d'une année, et permettant d'en analyser l'évolution saisonnière (Waked et al., 2014). Les résultats suivent les tendances observées à l'échelle nationale avec des niveaux de concentration de $PM_{10}$ plus élevés en hiver et au printemps et à l'inverse relativement bas l'été et en début d'automne (concentrations de $PM_{10}$ à Lens, printemps 2011 : 29,2 $\mu g.m^{-3}$ ; été 2011 : 13,7 $\mu g.m^{-3}$; automne 2011 : 19,3 $\mu g.m^{-3}$ et hiver 2012 : 19,7 $\mu g.m^{-3}$). La région observe également les mêmes tendances qu'au niveau national au sujet des dépassements de la limite journalière de la concentration en $PM_{10}$ (50 $\mu g.m^{-3}$). En région, durant la période entre 2007 et 2011, 71% des dépassements ont eu lieu au cours de la période froide (entre la fin de l'automne et le début du printemps), d'après les données du réseau atmo NPdC. Ce constat est en accord avec l'étude sur l'ensemble de la France. Pour rappel, les observations faites

sur l'ensemble de la France entre 2007 et 2011, montre que 70% des dépassements interviennent entre la fin de l'automne et le début du printemps, toutes typologies de sites confondues, (Favez et al., 2012b). Les années suivantes (2012-2014) observent de plus nombreux jours de déclenchement des procédures d'information et d'alerte en période plus chaude. Cela peut être mis en parallèle avec l'abaissement de la valeur seuil pour ces déclenchements (Tableau 1-4).

### 2.3.4. Composition chimique des particules

Les études menées à différentes périodes entre 2000 et 2012 révèlent que les $PM_{10}$ sont majoritairement composées de nitrate ($NO_3^-$), sulfate ($SO_4^{2-}$), ammonium ($NH_4^+$), sodium ($Na^+$), chlorure ($Cl^-$) et de matière organique (OM) et carbone élémentaire. (Hleis (2010); Ledoux (2003); Ledoux et al. (2006); Rimetz-Planchon (2007); Waked et al. (2014)). Une synthèse des concentrations mesurées dans ces différentes études est donnée dans le Tableau 1-5. En moyenne annuelle, et comme cela a été observé pour l'étude menée à Lens en 2011-2012 (Waked et al., 2014), ces espèces chimiques représentent près de 80% de la masse des $PM_{10}$ : 28% de OM (5,7 $\mu g.m^{-3}$), 22% de $NO_3^-$ (4,5 $\mu g.m^{-3}$), 11% de $SO_4^{2-}$ (2,3 $\mu g.m^{-3}$), 8% de $NH_4^+$ (1,8 $\mu g.m^{-3}$), 4,6 % de EC (1,0 $\mu g.m^{-3}$), 3,4% de $Cl^-$ (0,7 $\mu g.m^{-3}$) et 2,5 % de $Na^+$ (0,5 $\mu g.m^{-3}$). Il existe cependant une forte variabilité de leur concentration et de leur proportion à la charge particulaire (de 23% à 76% dans le cas des aérosols inorganiques secondaires, de 17 à 32% dans le cas de la fraction carbonée) en accord aussi avec d'autres études de plus courtes durées menées en dans la région (Hleis (2010); Lamaison (2006); Ledoux et al. (2006)). Il est important de mentionner que les proportions d'aérosols inorganiques secondaires et de la fraction carbonée contribuent à plus de 70% de la masse des particules lors des épisodes de pollution aux particules en région (Waked et al., 2014). L'influence des sels marins a atteint 50% de la masse des $PM_{10}$ au niveau du port de Dunkerque en période de tempête, et ceci pour des concentrations de $PM_{10}$ d'environ 30 $\mu g.m^{-3}$ (Rimetz-Planchon, 2007). Au niveau de ce site, l'influence industrielle est très variable mais est susceptible d'apporter des éléments tels que Al, As, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Ti et Zn présents à des concentrations moindres qui peuvent jouer le rôle de traceurs d'activités anthropiques (Flament et al. (2008); Kfoury et al. (2014); Lamaison (2006); Ledoux et al. (2009); Mbengue et al. (2014)). Les niveaux de concentration moyenne des éléments réglementés (Pb, Cd, Ni et As) étaient inférieurs aux valeurs limites, à l'exception d'une mesure de quelques jours à proximité des installations industrielles (mesures en février 2006 au Port Est, (Rimetz-Planchon, 2007)).

*Tableau 1-5 : Synthèse des concentrations moyennes (µ) en éléments et écart-type (σ) mentionnées dans les différentes études en région Nord-Pas-de-Calais*

| | $PM_{10}$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | $PM_{2,5}$ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Les Darses (Ledoux, 2003) | | | | Les Moëres (Ledoux, 2003) | | | | Grande Synthe (Lamaison, 2006) | | Port Est (Rimetz-Planchon, 2007) | | | | | | Grande Synthe (Rimetz-Planchon, 2007) | | | | | | Les Darses (Hleis, 2010) | | Lens (Waked , 2014) | Dunkerque - Lamartine (Kfoury, 2013) | | | | Boulogne / mer (Kfoury, 2013) | | Saint-Omer (Kfoury, 2013) | |
| | Juin - Juil 2000 | | Janv - Févr 01 | | Juin - Juil 2000 | | Janv - Févr 01 | | Juin 03 - Févr 05 | | Juil 05 | | Févr 06 | | Juil 06 | | Juil 05 | | Févr 06 | | Juil 06 | | Févr - Mai 08 | | Mars11 - Mars12 | Nov - Déc 10 | | Mars - Avr 11 | | Nov - Déc 10 | | Mars - Avr 11 | |
| | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | µ | σ | µ | σ | µ | σ | µ | σ |
| **Al** | 234 | 338 | 275 | 373 | 187 | 242 | 134 | 111 | 270 | 160 | | | | | | | | | | | | | 312 | 309 | | 17,8 | 12,0 | 27,8 | 18,0 | 13,1 | 7,1 | 21,8 | 14,7 |
| **As** | | | | | | | | | 5,1 | 5,35 | | | 1,5 | 1,2 | | | | | 1,6 | 1,2 | 1,5 | 1,2 | | | | 0,91 | 0,68 | 0,77 | 1,02 | 0,46 | 0,48 | 1,36 | 1,28 |
| **Ba** | 5 | 5,2 | 9,8 | 12,6 | 3,3 | 3,4 | 4,3 | 4,4 | 6,8 | 4,18 | | | | | | | | | | | | | | | | 0,90 | 0,68 | 0,77 | 0,40 | 0,89 | 0,49 | 0,67 | 0,38 |
| **Bi** | | | | | | | | | 0,29 | 0,18 | | | 0,3 | 0,2 | 0,7 | 0,8 | | | 0,3 | 0,1 | 0,6 | 0,8 | | | | 0,14 | 0,17 | 0,11 | 0,10 | 0,13 | 0,09 | 0,19 | 0,14 |
| **Ca** | 839 | 816 | 1122 | 1510 | 542 | 569 | 370 | 294 | 863 | 535 | | | | | 3000 | 7200 | | | | | | | 1313 | 1524 | 285 | 49,5 | 33,3 | 65.1 | 42,1 | 43,5 | 26,8 | 51,0 | 29,3 |
| **Cd** | | | | | | | | | 1,32 | 1,39 | 0,2 | 0,5 | | | 1,6 | 2,3 | 0,8 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | | | | | | 0,30 | 0,63 | 0,35 | 0,84 | 0,18 | 0,14 | 0,51 | 0,53 |
| **Co** | | | | | | | | | 0,55 | 0,43 | | | 0,5 | 0,5 | | | | | 0,4 | 0,2 | | | | | | 0,09 | 0,06 | 0,19 | 0,15 | 0,09 | 0,06 | 0,18 | 0,14 |
| **Cr** | | | | | | | | | 7,5 | 8,45 | 5,3 | 9,1 | 13,2 | 24,7 | 10,8 | 17,1 | 8,3 | 3,2 | 6,2 | 2,8 | 10,2 | 7 | 12 | 31,6 | | 1,43 | 3,11 | 1,23 | 2,27 | 0,46 | 0,39 | 0,74 | 0,53 |
| **Cs** | | | | | | | | | 0,57 | 0,66 | | | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 2,1 | 0,3 | 0,4 | 0,9 | 1,4 | 2,1 | | | | | | | | | | | |
| **Cu** | 6,7 | 8,4 | 16,5 | 23 | 4 | 3,4 | 6 | 6,6 | 12,6 | 24,6 | | | 13,9 | 13,4 | 4,3 | 5,6 | | | 16,7 | 14 | 9,3 | 11,4 | 14,6 | 20,4 | | 2,74 | 3,77 | 2,26 | 1,89 | 1,66 | 1,22 | 3,11 | 4,79 |
| **Fe** | 729 | 1019 | 963 | 1174 | 435 | 562 | 297 | 329 | 977 | 868 | 400 | 400 | | | | | 2590 | 850 | | | 1000 | 1300 | 770 | 929 | | 92,9 | 96,1 | 101,0 | 174,0 | 52,6 | 50,5 | 52,1 | 41,8 |
| **K** | 219 | 205 | 389 | 459 | 216 | 128 | 237 | 217 | 674 | 1129 | | | | | | | | | | | | | 378 | 407 | 133 | 132,0 | 73,4 | 98,9 | 68,6 | 123 | 75 | 107 | 67 |
| **$K^+$** | | | | | | | | | | | | | | | | | 290 | 80 | | | 300 | 500 | | | | | | | | | | | |
| **La** | | | | | | | | | 0,95 | 0,87 | | | 1,8 | 1,4 | | | | | 2,1 | 3,1 | 11,2 | 11,9 | | | | | | | | | | | |
| **Mg** | 191 | 104 | 253 | 204 | 176 | 90,7 | 164 | 146 | 242 | 101 | 390 | 40 | | | | | 480 | 30 | | | | | 292 | 213 | 92,5 | 34.2 | 38,20 | 42.2 | 56,90 | 24,5 | 25,5 | 25,2 | 31,5 |
| **Mn** | 56,3 | 109 | 64,6 | 94,3 | 37,6 | 57,7 | 23,6 | 41,9 | 147 | 275 | 3,4 | 1,5 | 47,7 | 40,2 | 31 | 56,9 | 58,2 | 19 | 111 | 189 | 46,7 | 37,1 | 75,3 | 142 | | 7,19 | 12,66 | 8,11 | 14,56 | 4,84 | 12,5 | 4,19 | 4,94 |
| **Na** | 981 | 593 | 1562 | 1730 | 845 | 689 | 1054 | 1114 | 1550 | 1053 | | | | | | | | | | | | | 1623 | 1490 | 637,5 | 237 | 267 | 240 | 362 | 202 | 179 | 186 | 265 |
| **$Na^+$** | | | | | | | | | | | 1380 | 270 | 2900 | 2100 | 1100 | 500 | 1380 | 240 | 1100 | 400 | 700 | 200 | | | | | | | | | | | |
| **Ni** | | | | | | | | | 12,4 | 7,94 | 3,8 | 4,1 | 34,1 | 53,2 | | | 6 | 3,2 | | | | | 9,6 | 14,9 | | 3,23 | 4,93 | 4,63 | 3,68 | 1,62 | 0,78 | 2,91 | 2,18 |
| **Pb** | 26,3 | 27,7 | 56 | 80,3 | 17,5 | 20,9 | 30,6 | 32,5 | 37,5 | 49,3 | 2,8 | 3,7 | 21,1 | 17,9 | 26,9 | 48,1 | 54,1 | 8,9 | 28,5 | 28,6 | 42,3 | 47,8 | 15 | 15,4 | | 13,90 | 15,59 | 9,77 | 8,19 | 9,61 | 5,96 | 16,7 | 12,6 |
| **Rb** | | | | | | | | | 2,3 | 2,04 | | | 0,8 | 0,6 | 0,8 | 0,5 | 11 | 1,6 | 3,2 | 5,8 | 6,8 | 9,9 | | | | 0,45 | 0,42 | 0,42 | 0,55 | 0,35 | 0,24 | 0,67 | 0,67 |
| **S** | | | | | | | | | 1784 | 894 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Sb** | | | | | | | | | 2,3 | 1,45 | 0,1 | 0,1 | 2 | 1,5 | 1 | 0,7 | 0,5 | 0,3 | 2,1 | 1,8 | 2,5 | 2,1 | | | | 1,07 | 1,74 | 0,79 | 0,64 | 1,17 | 0,73 | 2,61 | 2,48 |
| **Sr** | 2,7 | 3,4 | 3,7 | 3,9 | 1,8 | 1,2 | 1,7 | 1,1 | 3,1 | 1,78 | 2,3 | 0,4 | | | | | 3,7 | 0,9 | | | | | | | | 0,36 | 0,22 | 0,37 | 0,28 | 0,32 | 0,21 | 0,29 | 0,20 |
| **Ti** | 32,4 | 38,7 | 41,4 | 67,6 | 15,9 | 19,9 | 18,3 | 15 | 27 | 19,1 | | | | | | | | | | | | | 24,6 | 22,2 | | 1,00 | 1,63 | 2,22 | 2,25 | 1,28 | 1,52 | 3,73 | 4,37 |
| **V** | | | | | | | | | 18,5 | 11,11 | 21,7 | 13,4 | 27,5 | 20,1 | 60 | 30 | 20,5 | 12,9 | 9,5 | 402 | 110 | 40 | 8,3 | 7,9 | | 1,71 | 1,20 | 6,35 | 5,06 | 1,19 | 0,83 | 3,98 | 3,44 |
| **Zn** | 41,1 | 55,9 | 165 | 334 | 48,6 | 57,9 | 90,3 | 135 | 80 | 63,3 | | | | | 180 | 330 | 107 | 12,9 | | | 100 | 60 | 76,8 | 78 | | 38,70 | 46,48 | 43,99 | 88,45 | 18,2 | 14,9 | 21,2 | 16,4 |
| **$Cl^-$** | 1971 | 1263 | 3427 | 3466 | 1580 | 1109 | 2152 | 1630 | | | 930 | 390 | 4500 | 3500 | 1100 | 600 | 1220 | 550 | 1500 | 700 | 1300 | 1300 | 3700 | 3176 | 700 | 580 | 309 | 543 | 351 | 558 | 279 | 508 | 405 |
| **$NO_3^-$** | 5027 | 4708 | 6531 | 6560 | 4499 | 4223 | 5504 | 4581 | | | 1420 | 110 | 4100 | 3900 | 9400 | 4300 | 1670 | 330 | 3500 | 3000 | 9800 | 8700 | 8537 | 6622 | 4455 | 5707 | 4734 | 11064 | 9470 | 5872 | 4338 | 9066 | 7598 |
| **$SO_4^{2-}$** | 3902 | 3113 | 4454 | 4258 | 2980 | 2275 | 3629 | 3392 | | | 4240 | 680 | 3000 | 800 | 4800 | 2200 | 4520 | 640 | 2100 | 800 | 6800 | 5100 | 3481 | 3475 | 2303 | 2521 | 1779 | 2854 | 1528 | 2449 | 1726 | 2826 | 1751 |
| **$NH_4^+$** | 2600 | 2384 | 3872 | 3764 | 1764 | 1499 | 3120 | 2383 | | | 620 | 360 | 2000 | 1800 | 4300 | 2700 | 1460 | 300 | 1700 | 1400 | 5400 | 5000 | 3861 | 2845 | 1785 | 1914 | 1008 | 2306 | 1261 | 1706 | 892 | 4466 | 2943 |
| **TC** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 6198 | 4175 | 4727 | 2363 | 5625 | 3688 | 5205 | 2733 |
| **OC** | | | | | | | | | | | 4790 | 2050 | 4800 | 3200 | 9400 | 4300 | 6740 | 3800 | 6300 | 3500 | 4400 | 1900 | | | 3293 | | | | | | | | |
| **EC** | | | | | | | | | | | | | 900 | 600 | 200 | 300 | | | 1100 | 800 | 800 | 1000 | | | 945 | | | | | | | | |

2.3.5. Les constituants chimiques utilisés en tant que traceurs de source

Plusieurs études ont mis en évidence l'existence de traceurs de certaines activités, sources ou origines ; d'autres ont utilisé des traceurs connus pour quantifier au mieux leur impact. Ces marqueurs prennent différentes formes : association entre éléments, ratios élémentaires, composition isotopique, composition de particules individuelles ou encore la mise en évidence de signaux spectroscopiques spécifiquement observés pour un type d'émissions.

Parmi les traceurs connus et repris dans les différentes études, il figure :

- les espèces $Na^+$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$ qui sont spécifiques des particules ayant une origine marine (Delmaire et al. (2010); Hleis (2010); Kfoury (2013)) ;
- les éléments Ca, Si, Al, Fe, Ti, caractéristiques des poussières de sol remises en suspension, sont qualifiés d'origine crustale (Delmaire et al. (2010); Hleis (2010); Waked et al. (2014)) ;
- les espèces nitrate $NO_3^-$, sulfate $SO_4^{2-}$ et ammonium $NH_4^+$, considérées majoritairement comme des composés inorganiques secondaires, résultant de phénomènes de conversion gaz-particules à partir des oxydes d'azote ($NO_x$), du dioxyde de soufre ($SO_2$) et de l'ammoniac ($NH_3$) (Hleis (2010); Kfoury (2013); Ledoux (2003)) ;
- les sucres et polyols : galactosan, mannosan, lévoglucosan, traceurs de la combustion de biomasse (chauffage au bois) et mannitol, sorbitol, arabitol, traceurs de particules biogéniques primaires (pollens, lichen, débris végétaux) (Waked et al., 2014).

De plus, il a été montré que les émissions des activités sidérurgiques implantées à Dunkerque se traduisent par un enrichissement des particules en As, Cd, Fe, Mn, Mo, Pb, Rb (Alleman et al. (2010); Gaudry et al. (2008); Kfoury (2013); Lamaison (2006)), la combustion de charbon dans les fours à coke par un enrichissement en Cr et Co, tandis que les activités liées à la pétrochimie peuvent être identifiées grâce aux éléments Ni, La, V (Mbengue et al., 2014). Par ailleurs, des associations entre éléments, comme Fe, Ca, Mn, Cr, Cd, Pb, Ni, Zn ainsi que des rapports de concentrations entre éléments comme Mg/K, Zn/Fe, Zn/Mn, Cr/Cd, Cr/Pb, Rb/Cr ou encore K/Pb apparaissent aussi caractéristiques de l'activité sidérurgique (Hleis (2010); Kfoury et al. (2016)). Ces particules sont susceptibles de parcourir de longues distances à l'échelle régionale; des particules issues de la sidérurgie dunkerquoise ont ainsi pu être détectées sur le site du Cap Gris-Nez distant d'une cinquantaine de kilomètres de leur source (Choël et al., 2007). Par ailleurs, certains composés organiques de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) peuvent être utilisés comme traceurs d'activités industrielles utilisant des procédés de combustion (Crenn, 2013).

D'autres agglomérations à proximité d'implantations relevant de l'industrie métallurgique ont aussi fait l'objet d'études, comme Noyelles-Godault ou encore Wimereux. Des traceurs de l'activité

d'une fonderie de Plomb (Noyelles Godault) ont été mis en évidence par la présence de particules enrichies en métaux Pb-Zn (Choël et al., 2006) et en suivant des isotopes de l'élément zinc dans des particules recueillies à 5 km de ces émissions industrielles (Mattielli et al., 2009; Mattielli et al., 2006). L'utilisation de la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) et l'identification d'une forme spécifique de l'environnement chimique du manganèse a permis de suivre les émissions d'une usine de ferromanganèse sur une distance supérieure à 80 km (Ledoux et al., 2002). Des signaux spectroscopiques différents et associés à la présence du fer sont également observés sous l'influence de la sidérurgie de Dunkerque (Ledoux et al., 2004).

### 2.3.6. L'identification de sources par l'application de modèles récepteurs

Les modèles dits "récepteurs" représentent une méthode de traitement des données de composition chimique des particules, qui permet d'accéder à l'identification des sources et à l'estimation de leurs contributions à la concentration des particules en suspension. Cette méthodologie, faisant appel à la factorisation matricielle, a été appliquée dans plusieurs études menées en région Nord-Pas-de-Calais (Alleman et al. (2010); Hleis (2010); Kfoury et al. (2014); Waked et al. (2014)).

L'étude menée en 2011-2012 sur le site CARA de Lens constitue la première étude régionale à donner une estimation de la contribution des sources sur une période d'un an, donnant une représentativité temporelle fiable des résultats obtenus de même qu'un examen des différences saisonnières (Waked et al., 2014). Ainsi, les sources principales qui contribuent à la concentration des $PM_{10}$ sont : nitrates secondaires et sulfates secondaires, représentant à eux deux 28%, sels marins anthropisés (19%), sels marins naturels (8%), particules minérales crustales (13%), combustion de la biomasse (13%), émissions biogéniques primaires (9%), émissions liées au trafic (6%) et à la combustion de combustibles fossiles (4%). En fonction des saisons: la part du nitrate secondaire est plus élevée au printemps, celle des émissions de la combustion de la biomasse est plus élevée en hiver, tandis que la part des émissions biogéniques primaires est la plus grande l'été. De même, une proportion plus élevée de sulfates secondaires et de sels marins anthropisés est observée en période estivale, qui correspond à la saison la plus favorable aux réactions photochimiques.

En comparant ces estimations dans les $PM_{10}$ à celles obtenues pour les $PM_{2,5}$ dans les villes de Saint-Omer, Boulogne-sur-Mer et Dunkerque en automne-hiver 2010 et printemps 2011 (Kfoury, 2013), il apparait que la part attribuée aux nitrates et sulfates secondaires est plus importante (entre 50 et 75% selon la saison) dans les $PM_{2,5}$. A l'inverse, la contribution des sels marins et particules crustales est moindre dans les $PM_{2,5}$ par rapport aux $PM_{10}$.

En complément, il a été montré dans différentes études régionales menées sous l'influence d'activités industrielles (Hleis (2010); Kfoury, 2013; Lamaison, 2006) que le modèle récepteur parvenait à identifier des profils de sources industrielles (sidérurgie, pétrochimie, métallurgie, verrerie). Dans l'agglomération dunkerquoise, les émissions industrielles présentent des contributions faibles à la concentration massique moyenne des particules en suspension dans leur globalité. Cependant, elles représentent pour certains éléments comme Fe, Pb, Mn, Zn, une part majoritaire de leur concentration et permettent d'expliquer des élévations de concentration de ces éléments essentiellement quand les sites de mesure sont sous l'influence d'activités industrielles.

## 3. Emissions du trafic maritime

Dans le monde, 70% des bateaux circulent à moins de 400 kilomètres des côtes (Endresen et al., 2003). Cela implique que les émissions liées à ce mode de transport ont la possibilité d'atteindre les continents où leurs impacts peuvent contribuer à altérer la qualité de l'air.

Le transport maritime en Europe est le deuxième en terme de transport de marchandises (1400 milliards de tonne kilomètre (tkm)), juste derrière le transport routier (1800 milliards tkm). Il s'agit d'un mode de transport ayant tendance à être de plus en plus utilisé comme le montre l'évolution des quantités de carburant vendues en Europe pour le transport international (intra-Europe ou mondial) entre 1990 et 2010 (Figure 1-18). Le carburant majoritairement consommé est du fioul lourd. Pour le transport national dans les pays européens, le gazole est majoritaire et la tendance est plutôt stable. (EEA, 2013)

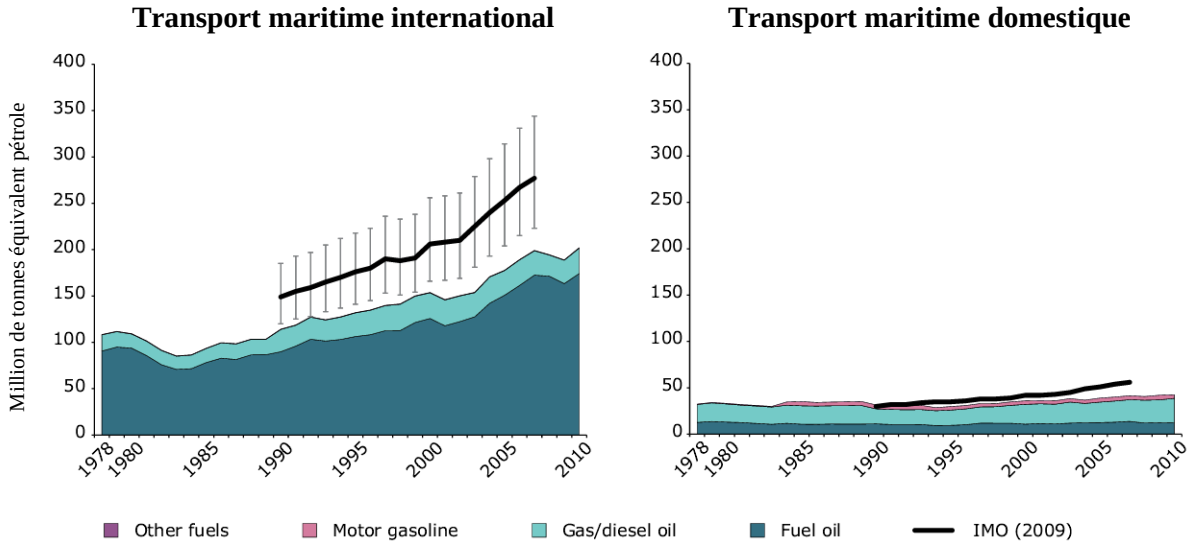



*Figure 1-18 : Quantité de carburant vendue en Europe (million de tonnes équivalent pétrole). Le transport international correspond au transport sur les eaux internationales à l'inverse du transport domestique (EEA, 2013)*

La participation du trafic maritime aux concentrations totales de polluants est variable en fonction de l'espèce considérée (Figure 1-19). Ainsi, pour le $NO_2$ qui a une durée de vie assez courte, les émissions du trafic maritime impactent surtout les voies maritimes. Pour ce qui est des $PM_{10}$, dont la

durée de vie dans l'atmosphère est plus longue, les émissions des bateaux ont aussi un impact au-dessus des terres. En zone côtière, cet impact peut aller jusqu'à 8% d'après le modèle LOTOS-EUROS de TNO (Schaap et al., 2008).

Les nitrates secondaires présents dans l'atmosphère sont issus en partie du $NO_2$. D'après Dalsøren et al. (2009), 11% des dépôts humides de nitrates dans le monde sont dus au trafic maritime. Ce chiffre atteint 25 à 35% pour l'Europe du sud-ouest.

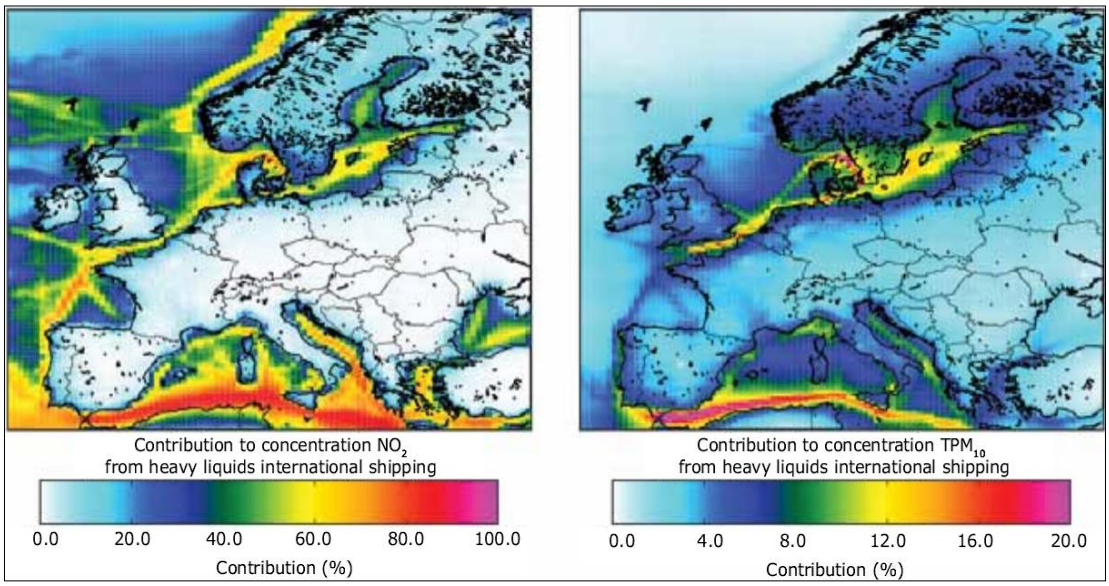



*Figure 1-19 : Contribution du trafic maritime aux émissions européennes de $PM_{10}$ et $NO_2$ (EEA, 2013)*

Pour confirmer les résultats de la modélisation, différentes études se sont attachées à quantifier la participation du trafic maritime à la charge particulaire totale. Une synthèse sur l'impact des émissions du trafic maritime au niveau des zones côtières de l'Europe a été proposée par Viana et al. (2014). Dans l'ensemble, on peut noter que les émissions des bateaux impactent davantage la fraction fine des PM : de l'ordre de 10% des $PM_1$, entre 4 et 20% des $PM_{2,5}$ et entre 2 et 7% des $PM_{10}$ (Figure 1-20). En comparant les résultats selon les pays, les différentes études semblent montrer que la contribution du trafic maritime pourrait être plus importante en méditerranée que dans les pays du nord de l'Europe, au niveau des $PM_{2,5}$. Il est vrai que les Zones de Contrôle des Emissions de Soufre (ZCES) (des zones maritimes où un carburant particulier doit être utilisé, voir ci-dessous dans le paragraphe 3.1) couvrent la Mer du Nord, la Manche et la Mer Baltique mais pas la Mer Méditerranée et que cela a un impact sur les quantités de particules émises. Cependant, il faut aussi noter que 11 études ont été menées dans le sud de l'Europe et seulement 7 dans les pays du nord et que les méthodologies d'évaluation utilisées sont différentes.

Afin de préciser les résultats obtenus dans le nord de l'Europe, il est utile de mener de nouvelles études dans les zones correspondant aux ZCES et notamment dans la Manche et la Mer du Nord qui voient passer un nombre important de bateaux.

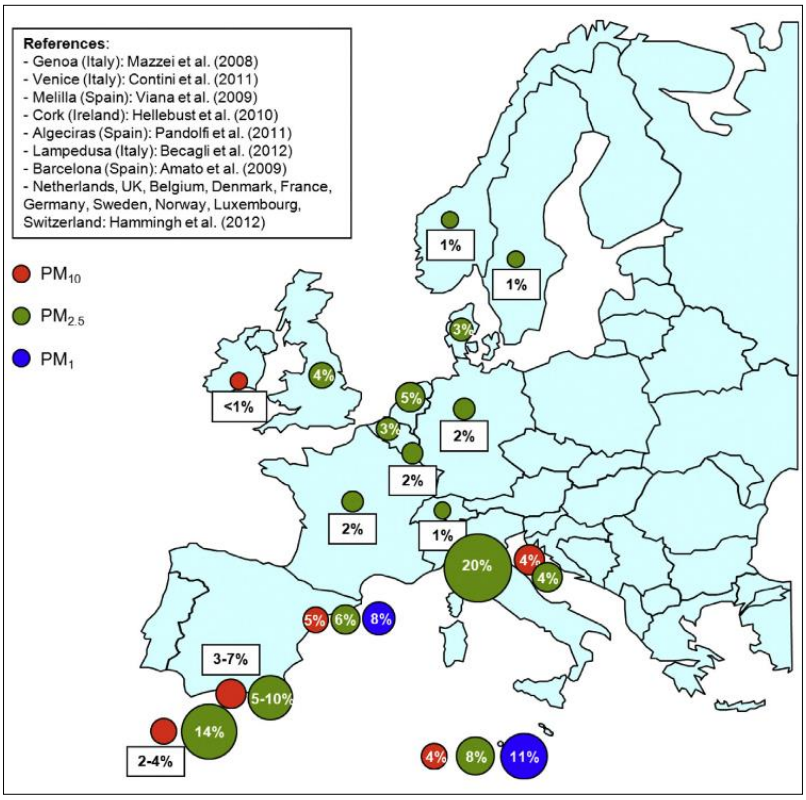



*Figure 1-20 : Contribution du trafic maritime aux émissions de PM européennes (Viana et al., 2014)*

Nous avons également voulu nous intéresser aux connaissances en matière d'émissions à la source, ici les échappements des bateaux, pour ensuite pouvoir choisir des traceurs de cette source.

## *3.1. Evolution des réglementations*

Le trafic maritime peut ainsi contribuer de façon non négligeable aux émissions de polluants (en particulier, $SO_2$, PM et NOx). Jusqu'à récemment, ce secteur était peu réglementé en matière d'émissions. En effet, historiquement, l'Union Européenne s'était davantage préoccupé des émissions des sources terrestres que celles d'origine maritime.

Les émissions de polluants dans l'atmosphère par les bateaux sont fortement liées à la qualité du carburant utilisé et au rendement du moteur. Le carburant utilisé par le trafic maritime s'apparente souvent à du fioul lourd. Celui-ci contient beaucoup d'impuretés et également une quantité importante de soufre. En 2005, des projections ont montré que les émissions de $SO_2$ et de NOx du secteur maritime pourraient être plus importantes que celles reliées au transport terrestre (Eyring et al., 2005) en l'absence de réglementation sur la qualité des combustibles marins et en raison de l'augmentation du trafic maritime.

Concernant les particules, l'espèce majoritairement issue des émissions du trafic maritime est le sulfate secondaire qui vient de la transformation dans l'atmosphère du $SO_2$ (Eyring et al., 2007). Les facteurs d'émission de particules sont également plus élevés en fonction de la teneur en soufre dans les combustibles, du fait que le soufre rend plus difficile la combustion et génère ainsi davantage de suies. L'Organisation Maritime Internationale (IMO) a donc décidé d'imposer une diminution progressive des quantités maximum en soufre contenu dans les carburants maritimes. De plus, certaines zones maritimes ont été jugées plus problématiques du fait de la proximité des côtes et de la fréquence de passage des bateaux. Ces zones sont appelées Zones de Contrôle des Emissions de Soufre (ZCES) et la quantité maximum de soufre dans les carburants autorisés dans ces ZCES est plus faible que dans le reste du monde. Les espaces maritimes concernés sont listés dans l'annexe VI de la convention MARPOL (MEPC 58/23/Add1.). Pour se conformer à la réglementation internationale, l'UE a amendé la directive 1999/32/CE par la directive 2012/33/UE de façon à suivre le planning suivant (Figure 1-21) :

Dans les ZCES : réduction de la teneur en soufre de tous les combustibles marins utilisés

- à 1,00% à partir du 1er juillet 2010
- à 0,10% à partir du 1er janvier 2015

Hors ZCES : réduction de la teneur en soufre de tous les combustibles marins utilisés

- à 3,50% à partir du 1er janvier 2012
- à 1,5% pour les bateaux de passagers
- à 0,50% à partir du 1er janvier 2020 sous réserve d'un examen de la disponibilité du fioul en 2018, avec report éventuel à 2025.

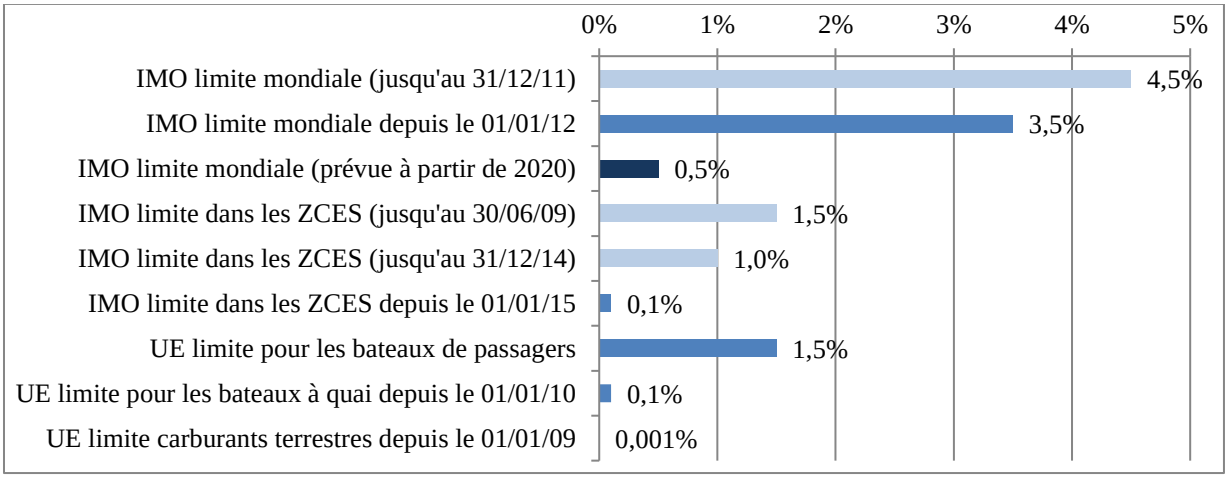



*Figure 1-21 : Evolution réglementaire du pourcentage massique en soufre dans les carburants dans le monde et en Europe (UE)*

La directive 1999/32/CE (mise à jour plusieurs fois depuis sa parution initiale) impose, en plus, des teneurs limites pour les bateaux à quai dans tous les ports de l'UE (0,1%) et pour les bateaux transportant des passagers (1,5%).

En Europe, deux ZCES existent : une première sur la Mer Baltique effective depuis le 19 mai 2006 et une seconde couvrant la Mer du Nord et la Manche, applicable depuis le 22 novembre 2007.

Les $NO_x$ sont une autre catégorie de polluants problématiques. L'IMO a donc mis en place la création de zones de contrôle des émissions de NOx au sein desquelles, la performance des moteurs doit être améliorée pour les nouveaux bateaux mis en service. Pour le moment, aucune de ces zones n'existent en Europe, et comme la législation ne concerne que les bateaux neufs, l'impact de cette réglementation est limité (EEA, 2013).

### *3.2. Les inventaires d'émissions maritimes*

En lien avec notre étude, l'inventaire réalisé régulièrement par atmo Nord-Pas-de-Calais dans l'ensemble de la région a été mis à jour en 2015 afin d'intégrer les émissions liées au trafic maritime dans les ports de Dunkerque, Calais et Boulogne-sur-Mer, qui constituent les 3 ports majoritaires de la région.

Cet inventaire, basé sur les activités de l'année 2010, nous informe que, dans la région, le trafic maritime dans les ports a représenté 1,2% de l'ensemble des émissions régionales de $PM_{10}$, et 6% de la part des émissions de $PM_{10}$ liées aux transports, ce qui représente environ 250 tonnes de $PM_{10}$ par an.

Si l'on s'intéresse aux espèces gazeuses, COVNM, $NH_3$, $NO_x$, $SO_2$, il ressort de cet inventaire que le port de Dunkerque contribue plus aux émissions que ceux de Calais et Boulogne-sur-Mer, quel que soit le polluant considéré (Figure 1-22).

La Figure 1-23 représente les émissions de particules par port et par granulométrie en fonction de l'activité du navire. Comme pour les émissions gazeuses (Figure 1-22), le port de Dunkerque est le plus gros émetteur parmi les ports régionaux. Les activités portuaires qui contribuent le plus sont celles des rouliers, des vraquiers (solide et liquide), des porte-conteneurs et, dans une moindre mesure, celle des cargos. A Calais, ce sont surtout les navires de type ferries qui sont responsables des émissions, mais la contribution de navires de plaisance est également visible. Enfin, à Boulogne-sur-Mer, ce sont surtout les bateaux de pêche qui sont émetteurs. C'est l'activité principale de ce port, qui est le premier port européen pour cette activité (préfecture Manche-Mer du Nord).

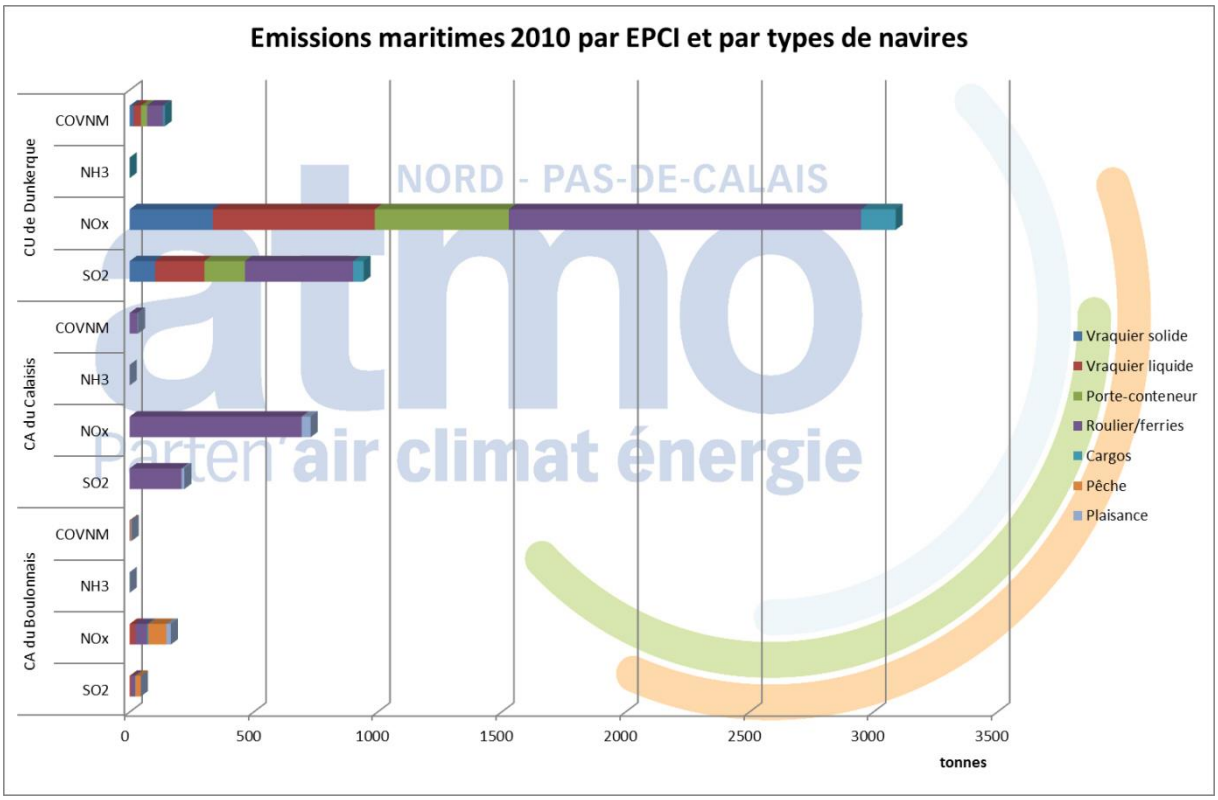



*Figure 1-22 : Quantités émises (tonnes) de NOx, $SO_2$ et COV par type de navires dans les trois ports du Nord- Pas-de-Calais en 2010 (Données Atmo Nord-Pas-de-Calais)*

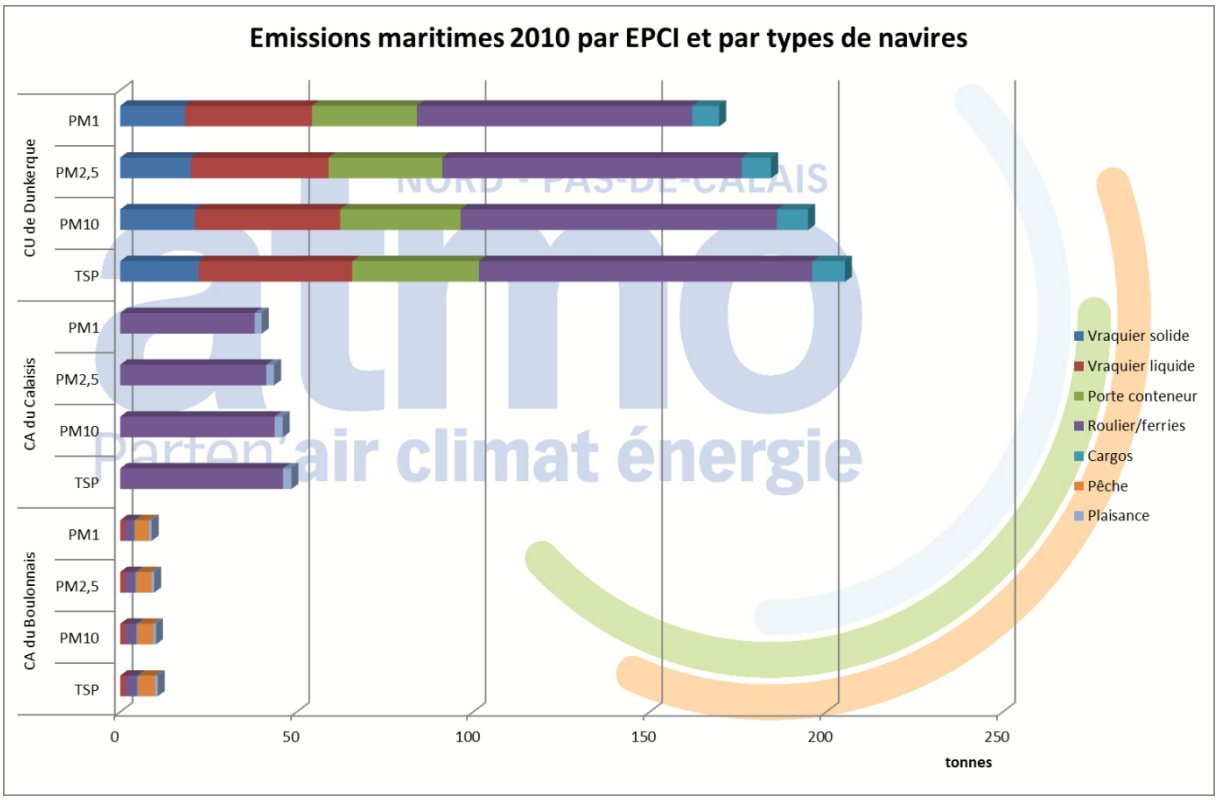



*Figure 1-23 : Emissions de particules (en tonnes) par agglomération et par type de navires en 2010 dans le Nord-Pas-de-Calais (Données Atmo Nord-Pas-de-Calais)*

Si l'on s'intéresse à la répartition granulométrique, il ressort que les émissions liées à l'activité maritime dans les ports se situent surtout dans la fraction granulométrique $PM_1$. Les $PM_1$ représentent en effet plus de 80% des $PM_{10}$ (Figure 1-23).

Si les émissions de $PM_{10}$ des ports des trois agglomérations sont comparées, Dunkerque apparait en tête (environ 195 tonnes) du fait d'une forte activité industrialo-portuaire, Calais et Boulogne-sur-Mer représentant beaucoup moins d'émissions (46 et 10 tonnes respectivement).

Chaque année, chacun des pays européens doit réaliser un inventaire des émissions de polluants (directive européenne 2001/81/CE dite "National Emission Ceiling" ou NEC) associées aux activités anthropiques. Dans ces inventaires, les émissions liées au transport maritime ne sont prises en compte que si celui-ci est national, c'est-à-dire uniquement lorsque la liaison maritime est réalisée entre deux ports du même pays. Ainsi, les émissions polluantes nationales de ce secteur sont très faibles. Cependant, localement, l'impact du trafic maritime sur la qualité de l'air peut être important. C'est pourquoi, certains ports ont réalisé des inventaires d'émissions liées à l'activité portuaire. En France, c'est le cas notamment du port du Havre (AirNormand, 2008). La Direction Générale des Infrastructures, des Transports et de la Mer (DGITM) a également demandé la réalisation d'un inventaire des émissions de l'ensemble des Grands Ports Maritimes (GPM) français en 2010 (AJI-Europe, 2010).

En Europe, des inventaires ont également été réalisés en Belgique (De Meyer et al., 2008), aux Pays-Bas (MARIN, 2010), au Royaume-Uni (Whall et al., 2010) et au Danemark (Winther, 2008). L'Agence Européenne de l'Environnement (EEA) rassemble également des inventaires des émissions du trafic maritime pour l'ensemble de l'Europe (EEA, 2015).

Cependant, chaque inventaire utilise une méthodologie souvent bien différente : la zone géographique (distance en pleine mer par rapport au port) et l'année considérée varient, les facteurs d'émissions utilisés ne sont pas les mêmes, les activités liées au port peuvent ou non être prises en compte, les méthodes de calcul diffèrent (d'après le nombre de bateaux ou la quantité de carburant vendue). De ce fait, il est très compliqué de comparer raisonnablement les résultats d'un inventaire à un autre. Nous avons néanmoins, regroupé dans le Tableau 1-6 les données d'émissions de ces différents inventaires et quelques remarques peuvent en être formulées :

1/ Au niveau français (comparaison Le Havre, 2005 et GPM, 2009), la quantité de $SO_2$ émise dans le port du Havre en 2005 dépasse celle de l'ensemble des GPM, dont Le Havre lui-même, en 2009. En parallèle, les émissions de $SO_2$ et NOx augmentent, montrant une consommation de carburant plus importante. En retenant que les méthodologies appliquées sont différentes, les données de 2009 reflètent tout de même la diminution de la teneur en soufre dans les combustibles marins, appliqués dans les Zones de Contrôle des Emissions (Manche-Mer du Nord, à partir de 2007).

2/ Au niveau des pays voisins de la France (Belgique et Pays-Bas), les inventaires comptabilisent à la fois les émissions dans les ports et celles dans les eaux territoriales. Les niveaux d'émission apparaissent relativement élevés en comparaison avec les données disponibles pour la

France. Il semblerait que la part des émissions ayant lieu en mer (eaux territoriales) présente une contribution supérieure à celle des ports.

3/ L'inventaire mené dans la Région Ospar II (Manche et Mer du Nord) pour l'année 2010 constitue un recueil de données récentes pour l'espace Manche-Mer du Nord. Cette étude comptabilise des émissions ayant eu lieu le long de la façade maritime du Nord-Pas-de-Calais.

*Tableau 1-6 : Résultats d'inventaires d'émissions européens (en milliers de tonnes)*

| | Le Havre (2005) | 7 GPM (2009) | Belgique (2003) | Pays-Bas (2010) | Royaume-Uni (2007) | Danemark (2005) | (région II OSPAR (2010) | Union Européenne (2013) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 745 | 1 200 | 1 880 | 4 791 | 40 401 | | 22 133 | |
| NOx | 10 | 24 | 39 | 104 | 929 | 80 | 495 | 1 872 |
| $SO_2$ | 7,8 | 6 | 31 | 36 | 397 | 38 | 172 | 1 202 |
| TSP | 0,36 | 3 | | 5 | | | 28 | 161 |
| $PM_{10}$ | 0,30 | | | | 36 | | | 158 |
| $PM_{2,5}$ | 0,27 | | | | 34 | | | 155 |

## *3.3. Caractéristiques des émissions liées au trafic maritime*

Plusieurs revues ont été rédigées récemment (Mueller et al. (2011); Viana et al. (2014)) et regroupent des informations concernant les émissions des bateaux et les traceurs qui peuvent être utilisés pour détecter et quantifier cette source.

### 3.3.1. Les émissions à la sortie des cheminées des bateaux

Les particules formées par la combustion du fioul lourd dans les moteurs de bateaux sont de très petite taille (entre 20 et 600 nm) (Healy et al. (2009); Petzold et al. (2007)). Cela signifie que la qualité de l'air peut être influencée par le trafic maritime sans qu'un impact au niveau de la masse de $PM_{10}$ soit nettement visible. Cela tend à montrer également qu'il serait préférable de raisonner en nombre de particules ou en termes d'impact sanitaire pour considérer l'impact du trafic maritime.

Healy et al. (2009) ont réalisé une étude dans le port de Cork (Irlande) et ont montré que les bateaux émettent, à la sortie de la cheminée, des particules contenant du carbone élémentaire et organique, du sodium, du calcium, de fer, du vanadium, du nickel, et des sulfates. Le sulfate issu de l'échappement des bateaux viendrait de la conversion du $SO_2$ qui se fait très rapidement, avant même la sortie de la cheminée.

Suivant la teneur en soufre dans le combustible, jusqu'à 80% des émissions de $PM_{2,5}$ en sortie de cheminée sont composées de $SO_4^{2-}$, tandis que les 20% restants sont surtout constitués de carbone

organique et élémentaire (Agrawal et al., 2008). Bien qu'en faible teneur, le vanadium (259 $mg.kg^{-1}$) et le nickel (26 $mg.kg^{-1}$) correspondent aux principaux métaux détectés. Il a par ailleurs été montré que d'un moteur à un autre, les quantités de particules émises peuvent varier assez largement. Fridell et al. (2008) ont ainsi obtenu des facteurs d'émissions qui vont de 0,3 à 3 $g.kWh^{-1}$.

### 3.3.2. Les traceurs du trafic maritime

Différents métaux contenus dans les $PM_{10}$ en petite quantité peuvent être utilisés pour évaluer l'impact du trafic maritime. L'utilisation de ces traceurs est un atout majeur pour la quantification des contributions lors de l'utilisation de modèles source-récepteur.

En plus du vanadium et du nickel couramment cités comme traceurs, différents métaux ont été identifiés comme présents dans les émissions du trafic maritime : Th (Querol et al., 1997), Pb, Zn (Isakson et al., 2001). Cependant, ces derniers sont aussi caractéristiques d'autres sources, notamment industrielles, souvent présentes à proximité des ports. Ils ne s'avèrent donc pas toujours corrélés avec notre source d'intérêt et sont donc non discriminants (Viana et al., 2014).

Pour cette raison, dans la plupart des études, des rapports de concentration entre espèces sont préférentiellement utilisés. Le ratio qui est couramment utilisé dans les études de recherche de la source liée aux bateaux est celui de V/Ni. Plusieurs auteurs donnent un rapport caractéristique voisin de 3 (Becagli et al. (2012); Hellebust et al. (2010); Mazzei et al. (2008); Pandolfi et al. (2011)).

D'autres ratios sont également utilisés. Ainsi, dans le détroit de Gibraltar, Pandolfi et al. (2011), ont considéré le ratio La/Ce en association avec V/Ni. Le premier doit être suffisamment faible (entre 0,6 et 0,8) et le second suffisamment élevé (proche de 3) pour caractériser les émissions provenant des bateaux. D'autres valeurs de ces ratios sont caractéristiques d'émissions de raffineries et d'aciéries.

Becagli et al. (2012) associent le trafic maritime également à des valeurs élevées de $SO_4^{2-}/V > 200$ en Mer Méditerranée, non soumise à ce jour, au contrôle des émissions de soufre. Une étude menée à proximité de Gibraltar (Viana et al., 2009) propose d'utiliser le rapport V/Ni de l'ordre de 4-5 et V/EC inférieur à 2.

Parmi les espèces connues pour être issues de l'échappement des bateaux, certaines études ont testé d'autres rapports qui ont pu être traceurs dans un cas mais ne pas être reproductibles à d'autres lieux : V/S (Viana et al., 2007), La/Ce (Moreno et al., 2008), Zn/Ni and Pb/Zn (Isakson et al., 2001), OC/EC (Fridell et al., 2008).

## 4. Stratégie expérimentale et scientifique de ce travail

Nous avons pu voir que le trafic maritime peut contribuer aux émissions polluantes et en particulier aux émissions de particules. A l'échelle de l'Europe, les études sur ce sujet ne sont pas réparties de façon égale géographiquement : l'impact dans les pays bordant la Manche, la Mer du Nord et la Mer Baltique est moins étudié qu'en bordure de la Mer Méditerranée. Pourtant, la zone Manche-

Mer du Nord présente une densité de trafic de navires très importante, entre 500 et 800 bateaux naviguent dans cette zone tous les jours, ce qui fait du détroit du Pas-de-Calais, un des plus fréquentés au monde, selon la préfecture Manche-Mer du Nord. La carte de la Figure 1-24 illustre la position des navires et l'intensité du trafic dans cet espace à un instant donné en septembre 2014. Sur cette carte, sont également visibles des bateaux qui traversent le détroit au niveau de Calais (en bleu foncé). Ce sont les ferries de la liaison Calais-Douvres qui transportent des marchandises (38 millions de tonnes par an) et des passagers (10,5 millions chaque année), faisant de Douvres, le premier port européen de transport de passagers et de Calais, le deuxième.

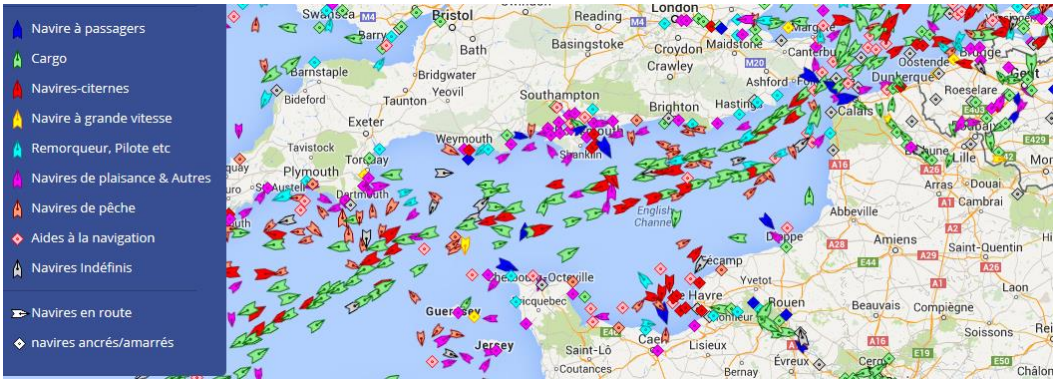



*Figure 1-24 : Carte représentant la position des bateaux dans l'espace Manche-Mer du Nord (tirée de www.marinetraffic.com consulté le 24/09/2014)*

La région Nord-Pas-de-Calais connait de nombreux jours de dépassement de la concentration limite de $PM_{10}$ fixée par l'Union Européenne (50 $\mu g.m^{-3}$ à ne pas dépasser plus de 35 jours par an, voir le Tableau 1-3), ce qui place la France en situation de contentieux avec l'Union Européenne. Afin de comprendre ces hausses de concentration, des études sont menées en différents sites régionaux : Lens, Lille, Douai et Dunkerque par exemple. Cependant, ces sites sont toujours situés en zone urbaine ou proches de zones industrielles. Il est certes important de connaître l'impact des émissions locales, mais il est également important d'étudier les évolutions de concentration et de composition de PM en zone rurale et côtière afin de mieux comprendre la contribution issue de l'espace maritime et de qualifier le fond atmosphérique sur ce type de site.

Afin de répondre au contentieux européen, la région Nord-Pas-de-Calais a mis en place un Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA) régional. Ce PPA comporte, entre autres, une part destinée à "mieux connaître pour mieux maîtriser", composée d'études scientifiques. Une de ces études est le projet ECUME qui est financé par la Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL) Nord-Pas-de-Calais, et menée en partenariat avec atmo Nord-Pas-de-Calais, l'Institut National de l'Environnement et des Risques (INERIS), deux laboratoires de l'ULCO (l'Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (UCEIV) et le Laboratoire d'Informatique Signal Image de la Côte d'Opale (LISIC) ainsi que le Centre commun de Mesure (CCM)). Cette étude comporte trois volets :

- Etablir un inventaire des émissions liées au mouvement des navires dans les ports de la région et donner l'état des lieux sur les connaissances des sources de particules en région.
- Réaliser un suivi temporel de longue durée de la concentration de $PM_{10}$ et en déterminer la composition chimique.
- Exploiter les données de composition chimique pour alimenter le modèle régional et utiliser un modèle source-récepteur pour accéder à l'identification des sources de $PM_{10}$ et leur contribution.

Adossé à ce projet, cette thèse a pour objectif de répondre à différentes questions. Les problématiques de notre étude sont :

- de connaître la part de chaque source dans la concentration en $PM_{10}$ en zone littorale, et en particulier celle liée au trafic maritime ;
- de rechercher les sources les plus impactantes en période de dépassement des valeurs limites journalières de la concentration de $PM_{10}$ ;
- d'étudier l'évolution saisonnière de la contribution des sources.

Afin de répondre à ces différentes problématiques, nous avons mis en place une démarche scientifique et expérimentale. Elle s'appuie sur un suivi de la concentration des $PM_{10}$ sur le littoral Nord-Pas-de-Calais sur une longue période et l'analyse de leur composition chimique. Afin d'obtenir une base de données comparable aux études européennes et utilisable par les acteurs de la qualité de l'air, la méthodologie suivie est conforme aux préconisations européennes.

Ainsi, deux campagnes d'échantillonnage des $PM_{10}$ ont été réalisées. La première s'est déroulée tout au long de l'année 2013 sur un site rural et côtier (le Cap Gris-Nez) et la seconde entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 en parallèle sur le site rural et côtier d'une part et un site urbain et portuaire (le port de Calais), d'autre part, en ajoutant à la mesure de $PM_{10}$, celle des composés gazeux NOx et $SO_2$. Les particules prélevées ont ensuite été caractérisées chimiquement afin de quantifier les espèces ioniques, les éléments métalliques et traces, le carbone élémentaire, le carbone organique et certains composés organiques utilisés comme traceurs de source. Enfin, l'utilisation d'un modèle-récepteur nous a permis d'identifier et de quantifier les différentes sources qui contribuent à la concentration de particules en suspension sur le littoral du Nord-Pas-de-Calais.

# Chapitre 2. Méthodologies d'échantillonnage, de mesure et d'analyse

Ce chapitre détaille les méthodologies utilisées afin de répondre à la problématique annoncée dans le chapitre 1.

Après avoir présenté les deux sites d'études de la région Nord-Pas-de-Calais retenus dans cette étude, la seconde partie informe sur les méthodes de prélèvements de particules réalisés ainsi que sur les mesures des concentrations en $PM_{10}$ et composés gazeux.

La dernière partie présente la méthodologie des analyses chimiques réalisées sur les échantillons prélevés.

# 1. Sites d'étude et période de mesure

Pour répondre au mieux aux objectifs de l'étude, il convenait de retenir un site de prélèvement qui ne soit pas sous l'influence directe des émissions locales, qu'elles soient urbaines ou industrielles, mais aussi au plus près des sources maritimes. A l'échelle de la région, le site du Cap Gris-Nez apparaissait comme un lieu de choix pour réaliser cette étude.

Par ailleurs, afin de caractériser la source trafic maritime au mieux, nous avons choisi un second site de prélèvement à proximité du port de Calais.

Les deux sites d'études sont présentés sur la Figure 2-1 et sont décrits ci-dessous.




*Figure 2-1 : Situation du Cap Gris-Nez et de Calais en périphérie de l'espace Manche - Mer du Nord*

## *1.1. Site du Cap Gris-Nez*

Le site du Cap Gris-Nez (Figure 2-1) est situé sur la commune d'Audinghen (environ 600 habitants) dans le Pas-de-Calais. Ce site côtier (50°52'08'' N, 1°35'49'' E, altitude 50 m) est éloigné de sources anthropiques majeures de $PM_{10}$ comme le trafic routier ou l'activité industrielle. La ville la plus proche, Boulogne-sur-Mer, est distante de 16 km vers le sud (Figure 2-2), alors que Calais se trouve à 21 km au nord-est. La ville de Dunkerque et sa zone industrielle sont situées à environ 60 km au nord-est. L'autoroute A16 est présente à une distance de 10 km minimum vers le sud-est.

Par ailleurs, notre site d'étude est localisé en bordure de falaise, à 200 m de la mer et donc fortement soumis à l'influence marine depuis les secteurs 210° à 50° en passant par le nord. Le Cap Gris-Nez est également au plus proche de l'Angleterre dans l'espace Manche-Mer du Nord, une distance de 31 km le sépare de la ville de Douvres (Angleterre).

Le détroit du Pas-de-Calais, faisant communiquer la Manche et la mer du Nord, constitue un espace de navigation intense. Entre 500 et 800 bateaux l'empruntent chaque jour (passage de pétroliers, de navires marchands et bateaux de pêche), selon la préfecture Manche-Mer du Nord. Il constitue le

deuxième détroit le plus fréquenté au monde, après celui de Malacca, en Asie du sud-est. Il s'agit d'un passage stratégique entre l'Europe du nord et la Chine, d'un côté, et les Amériques, de l'autre, par les ports d'Anvers, de Rotterdam et de Hambourg, en concentrant près du quart du trafic mondial de marchandises. De plus, il est également une zone de trafic de ferries très important. En effet, 13 millions de voyageurs par an traversent la Manche, ce qui représente le plus grand trafic de passagers au monde.

La campagne d'échantillonnage a été réalisée entre 1er janvier 2013 et le 17 avril 2014. Les appareils sont installées dans une station présente à demeure et appartenant à l'ULCO.

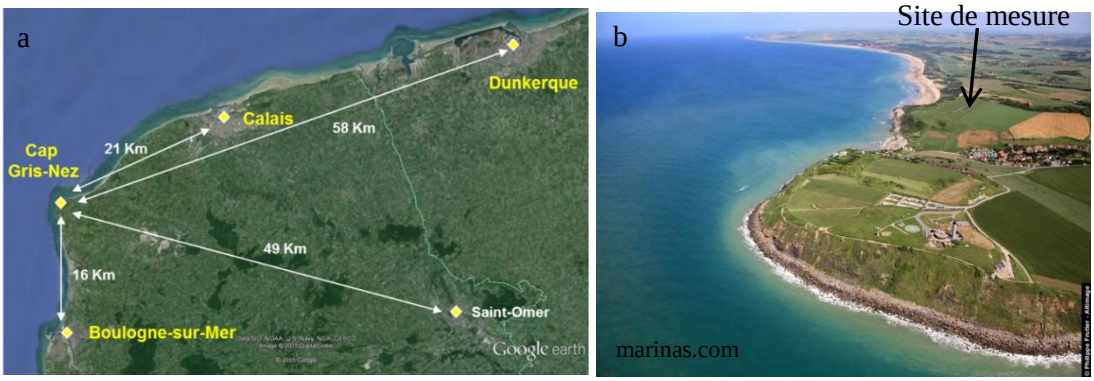



*Figure 2-2 : Localisation du Cap Gris-Nez par rapport aux villes les plus proches (a) et sur la côte (b)*

## *1.2. Site du port de Calais*

Une seconde campagne de mesures, plus courte, a été menée au niveau du port de Calais (Figure 2-1) dans une station mobile d'atmo Nord-Pas-de-Calais. Ce site est localisé sur le quai Paul Dévot (50°57'46'' N, 1°51'15'' E). Il est soumis aux émissions portuaires pour des secteurs de vent allant du nord au nord-est. Il est également bien situé pour détecter les émissions des ferries dans le chenal du port au nord-ouest (Figure 2-3).

La ville de Calais compte environ 73 000 habitants et son aire urbaine environ 126 000 habitants. Le port de Calais est le premier port français pour le transport des passagers. Il est le deuxième au niveau européen (juste après Douvres au Royaume-Uni) (préfecture Manche-Mer du Nord). Il possède 8 quais destinés au trafic des ferries et des navires rouliers (Ro-Ro, pour Roll-on/Roll-off), c'est-à-dire transportant des marchandises chargées par des engins roulants. En 2014, plus de 29 000 mouvements de navires ont eu lieu et 1 820 000 camions ont été transportés. Ce port est encore destiné à s'agrandir avec le projet Calais Port 2015.




*Figure 2-3 : Localisation de la station de mesure dans le port de Calais*

Un trafic routier assez intense a lieu aux alentours de Calais, avec la présence des autoroutes A26 et A16 (liaison France-Royaume-Uni via le tunnel sous la Manche). Une zone industrielle est localisée à l'est nord-est de notre site de prélèvement. Sur la Figure 2-4, le site de mesure est situé par rapport au centre-ville de Calais, au port, aux voies de trafic routier et à la zone industrielle.




*Figure 2-4 : Position du site de mesures à Calais (en bleu clair, la Mer du Nord, en bleu foncé, le port et le trajet des ferries, en jaune, la zone industrielle, en rouge, les autoroutes)*

Cette seconde campagne de mesures a eu lieu du 29 janvier au 21 avril 2014, simultanément à la fin de la campagne réalisée au Cap Gris-Nez.

## 2. Méthodes d'échantillonnage et de mesures

La méthodologie de prélèvement et d'analyse des $PM_{10}$ du programme CARA (CARActérisation chimique des particules) du LCSQA (Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air) a été appliquée (Favez et Leoz-Garziandia, 2014). Ce dispositif, dans lequel collaborent les Associations Agrées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), a pour objectif de fournir des informations sur la composition chimique des particules sur le territoire français et de mieux comprendre leurs origines en situation de fond et lors des pics de concentration.

Lors de la campagne principale au Cap Gris-Nez pendant l'année 2013, les $PM_{10}$ ont été prélevées et leurs concentrations ont été mesurées. Sur la période du 29 janvier au 17 avril 2014, où les mesures ont été faires en simultanée au Cap Gris-Nez et dans le port de Calais, les concentrations en oxydes d'azote (NOx) et dioxyde de soufre ($SO_2$) gazeux ont également été mesurées.

Sur le site de Calais, des prélèvements supplémentaires sur impacteurs quatre étages (DEKATI PM10/2,5/1) ont été réalisés pour s'intéresser à la répartition des éléments chimiques en fonction de la taille des particules. Le suivi de la granulométrie des particules en temps réel a été réalisé grâce à un impacteur basse pression à détection électrique (Dekati, ELPI).

Au cours de l'ensemble des campagnes, 552 échantillons de $PM_{10}$ ont été prélevés et 11 échantillons par classes granulométriques. Dans le cadre de la thèse, j'ai réalisé l'ensemble de ces prélèvements ainsi que les analyses chimiques des éléments métalliques (majeurs et traces) et des ions hydrosolubles.

## *2.1. Prélèvements des particules et enregistrement des données météorologiques par DA80*

L'échantillonnage des particules a été réalisé sous la forme de prélèvements journaliers, sur une durée de 24h, entre 0h00 et 23h59 UTC (Universal Time Coordinated) à l'aide d'un préleveur automatique DIGITEL® DA80 (Figure 2-5 gauche), fonctionnant à un débit de 30 $m^3$/h, conformément à ce que prévoit la norme EN 1234. Pour notre étude, il est surmonté d'une tête $PM_{10}$ qui autorise le passage vers le filtre uniquement pour les particules de $d_{ae}$ inférieur à 10 µm (à 15°C et 1013 hPa). Les particules les plus grosses sont retenues sur un étage d'impaction recouvert de graisse spéciale vide très peu volatile (Dow Corning®) afin de limiter les rebonds de particules et que celles-ci ne retournent vers le flux d'air.

Le DA80 régule la puissance de la turbine en fonction de la perte de charge liée au colmatage du filtre. Le débit d'échantillonnage est ainsi maintenu constant tout au long du prélèvement.

Le volume échantillonné ainsi que les conditions de température et pression moyennes par jour sur le site ont été enregistrées par les capteurs du DA80. La vitesse et la direction du vent sont enregistrées en continu avec un pas de temps de 30 minutes au moyen d'un anémomètre ultrasonique WMT52 (Vaisala Windcap) couplé au DA80.

Les données de pluviométrie utilisées proviennent de la station Météo France de Boulogne-sur-Mer par l'intermédiaire du site Infoclimat (http://www.infoclimat.fr/observations-meteo/temps-reel/boulogne/07002.html).



*Figure 2-5 : Photos du préleveur DA80, Digitel® (gauche) et de l'analyseur MP101M, Environnement, SA (droite)*

Les filtres utilisés pour l'échantillonnage sont des filtres de 150 mm de diamètre en "fibres de quartz ultrapures sans liant" (Pall® 2500 QAT-UP). Ces filtres sont préalablement grillés à 450°C pendant 4h afin de limiter leur taux d'impuretés, en éliminant notamment les traces d'espèces carbonées résiduelles. Les filtres sont montés en laboratoire sur les porte-filtres qui sont ensuite stockés dans un sachet plastique hermétiquement fermés puis emmenés sur site. Ces portes-filtres sont positionnés dans le préleveur, où le changement d'un porte-filtre à l'autre est réalisé de manière automatique. Après prélèvement, les porte-filtres sont récupérés du DA80 deux fois par semaine. Ceux-ci sont amenés au laboratoire, mis à sécher pendant 24h sous hotte à flux laminaire. Les filtres sont ensuite démontés des portes-filtres, pliés en deux avec la partie impactée à l'intérieur et conditionnés dans un emballage en aluminium, puis une pochette plastique et conservés à une température de -18°C, en attente d'être analysés chimiquement. L'ensemble des manipulations associées aux filtres et porte filtre est réalisé sous hotte à flux laminaire classe 100.

Des blancs de terrain (2 par mois) ont été réalisés en considérant des filtres suivant un protocole identique à celui des filtres échantillons, mais sans prélèvement. Des filtres sur porte filtre ont été ainsi disposés dans le réceptacle de récupération des filtres pendant 5 jours, puis considéré de la même manière que les échantillons de particules.

Afin de minimiser le plus possible les risques de perte de certains constituants volatils, comme le nitrate d'ammonium, sous l'effet de températures élevées, la station de mesure a été climatisée à une température de 19°C.

## *2.2. Mesure de la concentration en $PM_{10}$*

Parallèlement à ces prélèvements, la concentration en $PM_{10}$ est mesurée en continu par un analyseur à jauge Béta, MP101M RST, de la Société Environnement SA (Figure 2-5 droite). Cet analyseur, certifié équivalent à la méthode de référence (norme EN 12341), est également surmonté d'une tête $PM_{10}$ pour ne mesurer que ces particules. L'air est aspiré à un débit de $1 m^3/h$ à l'intérieur d'un mât chauffant avant d'arriver dans l'analyseur qui détermine la concentration en particules par la mesure de la quantité de rayonnement Béta de faible énergie absorbée par les particules (source 14C, de 1,84 MBq). L'absorption est fonction de la quantité de matière traversée par les rayons, indépendamment de la nature physico-chimique de celle-ci. La limite de détection est 0,5 $\mu g.m^{-3}$ (24h à 1 $m^3/h$) et l'incertitude de mesure évaluée à 2% sur une moyenne sur 24h (LCSQA, 2011).

## *2.3. Mesure des concentrations en NOx et $SO_2$*

Lors de la campagne simultanée au Cap Gris-Nez et dans le port de Calais du 29 janvier au 21 avril 2014, un analyseur de $SO_2$ (Environnement SA® AF21M) et un analyseur de NOx ($NO + NO_2$) (Environnement SA® AC32M), conformes aux normes EN 14212 et EN 14211 respectivement, ont été utilisés.

L'analyseur de $SO_2$ utilise la fluorescence UV. L'air extérieur est prélevé et acheminé dans l'analyseur. Une source émet une radiation UV qui excite les électrons périphériques des molécules de $SO_2$. En retrouvant leur état fondamental, ces électrons émettent un rayonnement fluorescent qui est mesuré par l'appareil. La quantité de rayonnement est proportionnelle à la concentration en $SO_2$ dans l'échantillon d'air prélevé. La sensibilité de cet analyseur est de 1,25 $\mu g.m^{-3}$.

L'analyseur de NOx utilise le principe de chimiluminescence. L'air extérieur est prélevé et acheminé dans l'appareil. Dans un premier temps, le $NO_2$ est converti en NO. Ce dernier est acheminé dans la chambre de réaction où il réagit avec de l'ozone produit par l'appareil pour former du $NO_2$ et un signal lumineux ($h\nu$), suivant la réaction :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \qquad \text{puis} \qquad NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$$

L'intensité de ce rayonnement est proportionnelle à la quantité de NOx présent dans l'air prélevé. Cet analyseur fournit les valeurs de concentration en NO et $NO_2$ avec des sensibilités respectives de 0,6 et 1 $\mu g.m^{-3}$.

## *2.4. Prélèvements complémentaires*

### 2.4.1. Prélèvements avec distinction granulométrique

Des prélèvements sur impacteur quatre étages Dekati® ont été réalisés à Calais de façon ponctuelle et sur la même plage horaire que les prélèvements de $PM_{10}$ totales, entre 0h00 et 23h59 UTC.

Ces impacteurs fonctionnant à un débit de 30L/min permettent d'obtenir quatre échantillons de gamme granulométrique différente :

- $d_{ae}$ supérieur à 10µm,
- $PM_{2,5-10}$,
- $PM_{1-2,5}$,
- $d_{ae}$ inférieur à 1µm.

Sur les trois premiers étages, des filtres de 25 mm de diamètre ont été installés afin de collecter les particules. Sur le dernier étage, le filtre mesure 47 mm de diamètre. Sept prélèvements ont été faits sur des filtres Pall® en quartz, (identiques à ceux utilisés pour le DA80), et quatre sur des filtres en cellulose, Whatmann® 41. Compte tenu des faibles teneurs en métaux attendues en raison du faible débit de prélèvement, les filtres en cellulose peuvent s'avérer préférables pour faciliter les mesures de métaux sur les particules recueillies (les teneurs en métaux dans les filtres vierges en cellulose étant très inférieures à celles des filtres en fibres de quartz Pall).

Le détail de ces prélèvements est présenté dans le Tableau 2-1.

*Tableau 2-1 : Récapitulatif des prélèvements réalisés par impacteur quatre étages*

| **Date** | **H début** | **H fin** | **Vol ($m^3$)** | **Secteur vent** | **Type filtre** |
|---|---|---|---|---|---|
| mardi 11 mars 2014 | 00:00 | 23:59 | 35,576 | E-NE | quartz |
| mercredi 12 mars 2014 | 00:00 | 23:59 | 34,461 | E | quartz |
| jeudi 13 mars 2014 | 00:00 | 23:59 | 45,809 | N-E | quartz |
| dimanche 16 mars 2014 | 00:00 | 23:59 | 43,213 | O-SO | quartz |
| lundi 17 mars 2014 | 00:00 | 23:59 | 42,618 | SO | quartz |
| mercredi 26 mars 2014 | 00:00 | 23:59 | 43,642 | NO-NE | quartz |
| jeudi 27 mars 2014 | 00:00 | 23:59 | 42,275 | NE-SE | quartz |
| mardi 15 avril 2014 | 00:00 | 23:59 | 43,017 | E-NE | cellulose |
| vendredi 18 avril 2014 | 00:00 | 23:59 | 42,698 | N-NE | cellulose |
| samedi 19 avril 2014 | 00:00 | 23:59 | 42,226 | N-E | cellulose |
| lundi 21 avril 2014 | 00:00 | 23:59 | 42,638 | SE-NO | cellulose |

### 2.4.2. Analyse de la granulométrie en temps réel

Un impacteur basse pression à détection électrique (ELPI, Dekati) a été utilisé afin d'avoir un suivi en temps réel de la répartition granulométrique de la concentration totale en $PM_{10}$ mesurée. Cet appareil est un impacteur à 13 étages (9,97-6,8-4,4-2,5-1,6-1,0-0,65-0,40-0,26-0,17-0,108-0,060-0,030-filtration) qui mesure en continu les particules qui arrivent sur chacun des étages. En entrée de l'impacteur, les particules sont chargées, ainsi lorsqu'elles se déposent sur les plaques d'impaction, elles transmettent du courant dont la quantité est proportionnelle aux nombres de particules.

Ce suivi s'est déroulé du 11 mars au 21 avril 2014, uniquement sur le site du Port de Calais.

# 3. Analyses chimiques

Quatre types d'analyses chimiques ont été réalisés : teneurs en ions hydrosolubles, en éléments métalliques et autres éléments traces, en carbone organique (OC) et élémentaire (EC) et teneur en traceurs organiques biogéniques et de combustion de biomasse.

Afin de limiter le nombre d'analyses à effectuer, tout en conservant une représentativité des mesures, nous avons procédé à une sélection d'échantillons.

## *3.1. Sélection des échantillons à analyser*

Au cours de cette étude, 362 échantillons ont été collectés sur le site du Cap Gris-Nez en 2013. En 2014, 107 et 83 échantillons ont été obtenus des campagnes du Cap Gris-Nez et de Calais, respectivement. La synthèse de l'échantillonnage réalisé et des conditions opérationnelles au cours de l'ensemble de la campagne est présentée dans le Tableau 2-2. Au cours de cette étude, le DA80 a eu un taux de fonctionnement de 99,3% (99,4% au Cap Gris-Nez et 98,8% à Calais) et le MP101M a fonctionné 95,7% du temps (95,3% au CGN et 97,6% à Calais).

*Tableau 2-2 : Synthèse de l'échantillonnage réalisé au Cap Gris-Nez et à Calais sur l'ensemble des campagnes*

| Période | Nb éch collectés | Jours défaut DA80 | Nb Jours de dépassement de Valeur limite | Nb éch sélectionnés | Jours défaut MP101 |
|---|---|---|---|---|---|
| CGN T1 2013 | 89 | 1 | 6 | 41 | 0 |
| CGN T2 2013 | 89 | 2 | 1 | 48 | 16 |
| CGN T3 2013 | 92 | 0 | 4 | 47 | 1 |
| CGN T4 2013 | 92 | 0 | 0 | 48 | 2 |
| **CGN Année 2013** | 362 | 3 | 11 | 184 | 19 |
| **CGN 01.01-17.04 2014** | 107 | 0 | 9 | 58 | 3 |
| **Calais 28.01-21.04 2014** | 83 | 1 | 8 | 39 | 2 |

Parmi l'ensemble des échantillons collectés, seule une partie représentative a été analysée. Les critères de sélection ont été les suivants :

- les échantillons collectés 1 jour sur 3 systématiquement. Cette méthodologie permet de conserver une représentativité des échantillons et des mesures, elle est couramment employée dans des études relatives à de longues périodes, notamment par le LCSQA (Tomaz and Albinet, 2013; Waked et al., 2014),

- les jours où la valeur limite journalière de 50 $\mu g.m^{-3}$ en $PM_{10}$ est dépassée,

- des échantillons supplémentaires collectés sous des vents marins,
- des échantillons supplémentaires afin de couvrir au mieux toutes les directions de vent.

Cette sélection a permis de retenir un total de 281 échantillons de $PM_{10}$ (voir Tableau 2-2) auxquels s'ajoutent 34 blancs de terrain pour le Cap Gris-Nez et 5 pour le site de Calais. Pour chacun des filtres, quatre poinçons (disque de 47 mm de diamètre) ont été découpés pour réaliser les différentes analyses, détaillées ci-dessous.

Concernant les échantillons collectés par impaction en cascade, chacun des 4 étages, représentant une gamme granulométrique différente pour 24h, a été analysé. Toutefois, la quantité de particules collectée étant beaucoup moins importante, du fait du bas débit utilisé, nous avons choisi d'analyser uniquement les éléments traces et métalliques.

## *3.2. Ions hydrosolubles*

Selon les préconisations du rapport technique du comité européen de normalisation (TR 16269 du CEN/TC 264), les teneurs en ions hydrosolubles majeurs ($Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$) sont déterminées par chromatographie ionique.

Pour pouvoir utiliser cette technique, les espèces inorganiques solubles doivent être extraites avant analyse.

### 3.2.1. Préparation des échantillons

Un poinçon de filtre (disque de 47 mm de diamètre) est placé dans un bécher et recouvert de 3 à 4 mL d'eau ultrapure (MilliQ®, Millipore ; de résistivité = 18,2 MΩ.cm). Après 30 minutes dans un bain d'ultrasons, le lixiviat est filtré sur une membrane d'acétate de cellulose de porosité 0,45µm (VWR®). Cette opération est répétée trois fois sur la même portion de filtre. Les 3 lixiviats obtenus sont ensuite regroupés dans un flacon en polyéthylène qui est placé à 4°C en attendant l'analyse réalisée dans les 3 jours suivant la préparation. Des blancs de préparation (sans filtre) ont également été considérés en plus des blancs de terrain.

### 3.2.2. Analyse par chromatographie ionique

Cette technique est basée sur les différences d'affinité des espèces recherchées pour la phase stationnaire contenue dans la colonne chromatographique qui permet de les séparer.

L'appareil utilisé est une chromatographie Dionex® DX 100 couplée à une Dionex® ICS 900, un suppresseur électrochimique et un détecteur conductimétrique. Le suppresseur permet d'augmenter la sensibilité en diminuant fortement le signal de l'éluant.

Pour l'analyse des anions, l'éluant est composé d'un mélange de $Na_2CO_3$ et $NaHCO_3$ ($8.10^{-3}$ et $1.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ respectivement) et circule à un débit de 1,2 mL.min$^{-1}$.

L'éluant utilisé pour l'analyse des cations est composé d'une solution de $CH_3SO_3H$ à $20.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ avec un débit de 1,2 mL.min$^{-1}$.

L'étalonnage est réalisé à partir de solutions multi composés. Il couvre une gamme de 0,2 à 50 ppm pour les anions et 0,2 à 25 ppm pour les cations. Ces solutions ont été préparées à partir des sels NaCl, $NaNO_3$, $Na_2SO_4$, KCl, $NH_4Cl$, $CaCl_2$ et $MgCl_2$, $6H_2O$ (EMSURE® MERCK).

La limite de détection (LDD) de chaque ion par chromatographie ionique (Tableau 2-3) a été calculée à partir du calcul de l'écart-type de l'analyse d'une série de 10 blancs analytiques et par la formule : LDD = 3 x écart-type.

*Tableau 2-3 : Limites de détection (LDD) en ppm des ions analysés par chromatographie ionique*

| **Ions** | $Cl^-$ | $NO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Na^+$ | $NH_4^+$ | $K^+$ | $Mg^{2+}$ | $Ca^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **LDD (ppm)** | 0,003 | 0,0008 | 0,0009 | 0,003 | 0,003 | 0,006 | 0,0005 | 0,0005 |

3.2.3. Validation des analyses

La validité des méthodes d'analyse a été vérifiée dans le cadre de mesures d'inter-comparaison réalisées entre notre laboratoire et celui de l'INERIS à Verneuil-en-Halatte (60). Les échantillons utilisés pour l'intercomparaison ont été fournis par l'INERIS et sont du même type que ceux prélevés dans cette étude ; ces derniers couvrent une gamme de concentration très variée. Les écarts obtenus entre nos mesures et celles de l'INERIS sont présentés dans le Tableau 2-4 .

*Tableau 2-4 : Résultats de l'intercomparaison des mesures d'ions réalisées par chromatographie ionique : % d'écart sur les concentrations atmosphériques trouvées par les 2 laboratoires UCEIV et INERIS*

| **N° éch** | **Diam. filtre initial (mm)** | **Surface analysée (cm²)** | **$Cl^-$** | **$NO_3^-$** | **$SO_4^{2-}$** | **$Na^+$** | **$NH_4^+$** | **$K^+$** | **$Mg^{2+}$** | **$Ca^{2+}$** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12AL099 | 150 | 17,35 | 0,5% | 7,2% | 5,2% | 2,0% | -4,0% | -5,3% | 20,5% | -8,0% |
| 12AL108 | 150 | 17,35 | 2,4% | 7,1% | 4,4% | 1,4% | -0,9% | -11,6% | 27,4% | 0,3% |
| 12AL143 | 150 | 17,35 | 0,2% | 5,2% | 0,0% | -2,4% | -4,1% | -71,5% | 25,7% | -4,9% |
| 12AK980 | 150 | 17,35 | -2,5% | 6,7% | 5,2% | 0,3% | -2,5% | -8,2% | -17,9% | 8,9% |
| 12AK992 | 150 | 17,35 | 8,6% | 15,8% | 6,3% | -0,2% | -8,4% | -19,5% | 27,2% | -15,7% |
| 12AK995 | 150 | 17,35 | -9,8% | 11,4% | 3,5% | -7,2% | -15,1% | -10,9% | 17,7% | -19,9% |

Un écart de 71% en potassium pour un échantillon semble aberrant. L'ion qui montre les résultats les moins satisfaisants est le magnésium dont les pourcentages d'écart sont compris entre 17%

et 27%. Les ions nitrate, ammonium, potassium et calcium donnent des résultats satisfaisants avec des écarts majoritairement inférieur à 10%. Les résultats obtenus sont très satisfaisants pour les ions chlorures, sulfates et sodium, avec des écarts le plus souvent inférieurs à 5%. Cette intercomparaison nous permet de conclure que les résultats d'analyse des ions obtenus par nos soins sont conformes à ceux obtenus par l'INERIS.

Un autre point de validation de l'analyse des ions est obtenu en calculant la balance ionique de l'ensemble des échantillons analysés dans ce travail. La balance ionique est le bilan entre la somme des cations et la somme des anions mesurés dans chaque échantillon de $PM_{10}$ prélevé, l'ensemble étant présenté en µEq.m$^{-3}$ (Figure 2-6). Les cations sont $Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$, $Mg^{2+}$ et $Ca^{2+}$ et les anions sont $Cl^-$, $NO_3^-$ et $SO_4^{2-}$.

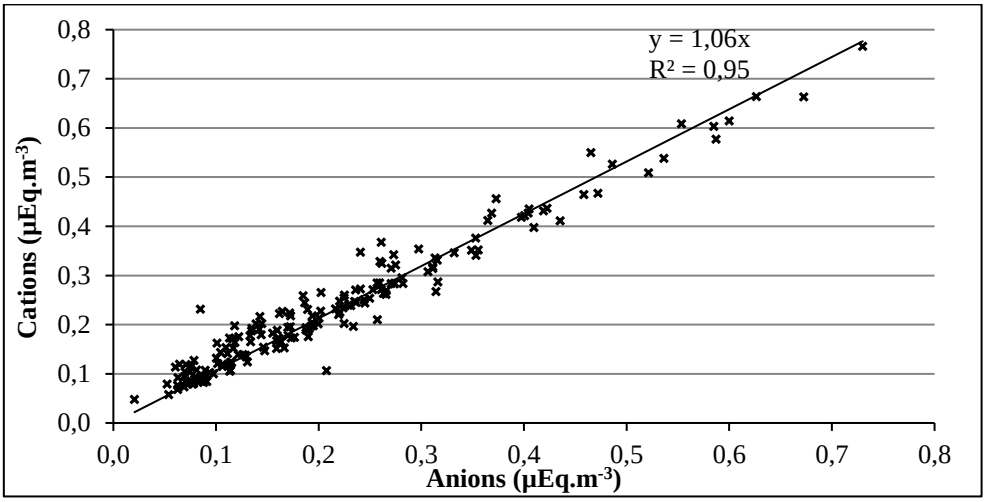



*Figure 2-6 : Balance ionique de nos échantillons (quantité de cations en fonction de la quantité d'anions en µEq.m$^{-3}$)*

La droite de corrélation, obtenue avec un coefficient de 0,95, a une pente très proche de 1, c'est-à-dire que les anions neutralisent bien l'ensemble des cations. Cependant, un léger déficit en anions est à noter. Celui-ci peut être dû à la non prise en compte d'espèces anioniques telles que, par exemple, l'acide méthylsulfonique (MSA) (marqueur des émissions biogéniques marines) ou les ions carbonates (associés au calcium dans les falaises calcaires).

La balance ionique est donc pleinement satisfaisante et notre méthode d'analyse des ions est cohérente et validée.

### *3.3. Eléments métalliques et autres éléments traces*

Les teneurs en métaux et éléments traces ont été déterminées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) et par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass

Spectrometry) utilisant ou non une cellule de gaz de collision (utilisant l'hélium pour la quantification de certains éléments dans le cadre de cette étude) pour minimiser les interférences poly-atomiques, pour les éléments traces. Cette méthode analytique est en accord avec la norme NF EN 14902.

### 3.3.1. Préparation des échantillons

Avant de pouvoir être analysés, les échantillons de particules sur filtres doivent être mis en solution pour être injectés dans l'appareil sous forme liquide.

La préparation des échantillons consiste à minéraliser une portion (un poinçon) de filtre par 5,5 mL d'un mélange d'acides $HNO_3$/HF/$HClO_4$ (4/1/0,5 v/v/v, Suprapur®, Merck®) à chaud. Nous avons choisi d'utiliser ce mélange d'acides, contenant l'acide fluorhydrique HF qui assure une minéralisation totale des particules y compris des éléments les plus réfractaires. L'opération est menée en plaçant les échantillons dans des godets en PTFE, eux-mêmes introduits dans un système DigiPREP MS (SCP Science®) maintenu à une température de 120°C pendant 4 h. Les acides sont ensuite évaporés à la goutte près, en portant la température à 180°C pendant environ 2h. La goutte restante est reprise avec quelques millilitres d'eau ultrapure (MilliQ®) et la solution est chauffée à 90°C pendant 1h afin de maintenir solubles les éléments extraits. La solution finale a été ensuite ajustée à 13 mL avec de l'eau ultrapure, acidifiée à 0,2% avec de l'$HNO_3$ (Suprapur®) pour une meilleure conservation, puis filtrée sur membrane en acétate de cellulose (de porosité 0,45 µm, VWR®) avant d'être stockée dans un flacon en polyéthylène à 4°C jusqu'à l'analyse. (Ledoux et al., 2006).

Des blancs analytiques sont également réalisés en suivant ce même protocole, sans filtre.

### 3.3.2. Quantification par ICP-AES

Le principe de l'ICP-AES utilise la capacité des éléments à émettre un rayonnement lorsqu'ils sont excités. L'échantillon liquide est nébulisé puis dirigé dans une torche plasma sous la forme de très fines gouttelettes. Ce plasma est à une température d'environ 8000°C, ce qui permet d'atomiser et d'exciter les espèces présentes en solution. Lorsqu'elles sont dans un état excité, celles-ci émettent un rayonnement afin de retourner dans un état stable. Les longueurs d'onde émises sont caractéristiques des espèces présentes et la quantité de rayonnement est proportionnelle à la concentration.

Cette technique a une grande plage de linéarité (entre quelques ppb et une centaine de ppm). Afin d'éviter d'éventuelles interférences, il est important de bien choisir la longueur d'onde de travail pour chaque élément. Les limites de détection (LDD) dépendent des conditions expérimentales et sont de l'ordre de quelques ppb en solution (Tableau 2-5). Elles sont déterminées à partir de l'analyse de 10 blancs analytiques, de la même façon que pour les ions (voir partie 3.2.2).

Nous avons utilisé un appareil Thermo Scientific iCAP série 6000. Les éléments que nous avons analysés avec l'ICP-AES sont : Al, Ba, Fe, Mn, P, Sr, Ti et Zn. Cet appareil permet de choisir le type de visée, axiale (la mesure du rayonnement émis est effectuée dans l'axe du plasma) ou radiale en

fonction de l'élément. Les concentrations attendues dans les échantillons étant relativement faibles et la sensibilité du mode "axial" étant plus élevée par rapport au mode "radial", nous avons choisi d'utiliser systématiquement ce mode. L'étalonnage a été réalisé à partir de solutions multi-élémentaires et dans des gammes différentes selon les éléments (Tableau 2-5).

*Tableau 2-5 : ICP-AES : Gamme d'étalonnage, longueur d'onde de détection et limites de détection pour chaque élément*

| Eléments | Longueur d'onde (nm) | Gamme d'étalonnage (ppb) | LDD (ppb) |
|---|---|---|---|
| Al | 396,1 | 45-5000 | 4 |
| Ba | 455,4 | 0,5-50 | 0,4 |
| Fe | 238,2 | 50-5000 | 21 |
| Mn | 257,6 | 5-500 | 1 |
| P | 178,2 | 5-500 | 3 |
| Sr | 407,7 | 0,5-50 | 0,2 |
| Ti | 323,4 | 5-500 | 3 |
| Zn | 213,8 | 5-500 | 2 |

### 3.3.3. Quantification par ICP-MS

L'ICP-MS utilise le plasma pour ioniser les éléments qui seront ensuite analysés par spectrométrie de masse. En effet, le plasma à 8000°C a une énergie suffisante pour arracher un électron périphérique de chaque élément de l'échantillon après l'avoir atomisé. Ces ions sont ensuite dirigés vers un quadripôle qui les sépare en fonction du rapport masse sur charge (m/z), ce qui permet de les identifier. La quantité d'ions qui atteint le détecteur est proportionnelle à la concentration d'espèce dans l'échantillon.

Des interférences peuvent exister surtout du fait de la présence d'ions poly-atomiques qui sont formés dans le plasma et qui peuvent avoir le même rapport m/z que des éléments analysés. Afin de les éviter, une cellule de gaz de collision est située juste après la torche à plasma. Dans cette cellule, circule un gaz (soit de l'air, soit de l'hélium dans notre cas) qui détruit les ions poly-atomiques. Même si ce dispositif est performant, il s'avère néanmoins nécessaire de choisir judicieusement les masses des éléments d'intérêt.

La technique ICP-MS étant beaucoup plus sensible que l'ICP-AES, celle-ci a été utilisée en complément de l'ICP-AES pour la quantification des éléments, tels que Ag, As, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, La, Ni, Nb, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Te, Tl et V. L'appareil utilisé est le modèle 820-MS de marque Varian®.

L'étalonnage a été réalisé à partir de de solutions multi-élémentaires contenant l'ensemble des éléments recherchés. Les gammes d'étalonnage sont différentes en fonction des éléments (Tableau 2-6).

*Tableau 2-6 : ICP-MS : Conditions expérimentales et limites de détection pour chaque élément*

| Eléments | Masse atomique | Gaz de collision | Gamme d'étalonnage (ppb) | LDD (ppb) |
|---|---|---|---|---|
| V | 51 | Hélium | 0,4-100 | 0,005 |
| Cr | 52 | Hélium | 0,2-20 | 0,006 |
| Ni | 58 | Hélium | 0,2-50 | 0,032 |
| Sc | 45 | - | 0,2-10 | 0,0084 |
| Co | 59 | - | 0,2-20 | 0,059 |
| Cu | 65 | - | 0,2-50 | 0,039 |
| As | 75 | - | 0,2-10 | 0,162 |
| Rb | 85 | - | 0,4-10 | 0,059 |
| Nb | 93 | - | 0,2-5 | 0,087 |
| Ag | 107 | - | 0,2-10 | 0,077 |
| Cd | 110 | - | 0,2-10 | 0,038 |
| Sn | 118 | - | 0,2-10 | 0,105 |
| Sb | 121 | - | 0,4-10 | 0,112 |
| Te | 122 | - | 0,2-10 | 0,084 |
| La | 139 | - | 0,4-40 | 0,065 |
| Ce | 140 | - | 0,4-40 | 0,098 |
| Tl | 205 | - | 0,4-10 | 0,121 |
| Pb | 208 | - | 0,2-50 | 0,072 |
| Bi | 209 | - | 0,2-20 | 0,145 |

### 3.3.4. Validation des analyses

Afin de valider les méthodologies de minéralisation et d'analyse choisies, nous avons appliqué l'ensemble du protocole retenu à un échantillon certifié (NIST Standard Reference Material® 1648a). Cet échantillon contient des particules prélevées en milieu urbain et les concentrations en éléments qui le composent sont connues. Dans le Tableau 2-7 figurent les écarts entre les concentrations certifiées et celles obtenues par nos soins.

La majorité des éléments recherchés donnent des résultats satisfaisants, avec des taux de recouvrements proches de 100%. Seul l'antimoine obtient une concentration très supérieure à la valeur certifiée. Les éléments majoritairement détectés sont validés par ce contrôle. De plus, un échantillon de contrôle (dont la concentration est connue) est inclu dans la série à analyser tous les 12 échantillons afin de vérifier la stabilité de l'analyse.

*Tableau 2-7 : Taux de recouvrement (%) des concentrations de l'échantillon certifié (SRM 1648a)*

| Elément | Recouvrement (%) | Elément | Recouvrement (%) |
|---|---|---|---|
| Ag | 123% | Mn | 98% |
| Al | 97% | Ni | 98% |
| As | 112% | Pb | 115% |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cd | 99% | Rb | 102% |
| Ce | 93% | Sb | 162% |
| Co | 108% | Sr | 105% |
| Cr | 82% | Ti | 94% |
| Cu | 117% | V | 97% |
| Fe | 93% | Zn | 94% |
| La | 102% | | |

## *3.4. Carbone élémentaire et carbone organique*

Les analyses de OC et EC ont été effectuées par l'INERIS à Verneuil-en-Halatte (60).

*Tableau 2-8 : Conditions d'analyse de OC et EC par méthode thermo-optique*

| Flux de gaz | Température (°C) | Temps (s) |
|---|---|---|
| He | 200 | 120 |
| He | 300 | 150 |
| He | 450 | 180 |
| He | 650 | 180 |
| $He/O_2$ | 500 | 120 |
| $He/O_2$ | 550 | 120 |
| $He/O_2$ | 700 | 70 |
| $He/O_2$ | 850 | 80 |

L'analyse est réalisée directement sur une portion de filtre sans préparation. Celle-ci est placée dans un four où la température augmente par paliers successifs sous un flux d'hélium puis d'hélium-dioxygène (Tableau 2-8). L'atmosphère inerte (hélium seul) permet la désorption de OC puis l'atmosphère oxydante (hélium et oxygène) permet la combustion de EC. Les espèces formées sont ensuite réduites en méthane $CH_4$, ce qui permet alors une quantification par détecteur à ionisation de flamme (FID). Un laser He-Ne permet de suivre l'opacité du filtre au cours de la désorption et ainsi de bien séparer OC de EC. La méthode de traitement thermique de l'échantillon est celle du protocole EUSAAR-2 (Cavalli et al., 2010). Cette méthode suit les recommandations du rapport technique 16243 du CEN/TC 264.

## *3.5. Traceurs organiques de combustion de biomasse et de particules biogéniques primaires*

L'analyse de ces traceurs organiques a été effectuée par le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) à Gif-sur-Yvette (91).

Les traceurs organiques de combustion de biomasse et les marqueurs de particules biogéniques (lévoglucosan, mannosan, galactosan, mannose, mannitol, arabitol et glucose) sont analysés par

chromatographie liquide haute performance couplée à une détection par ampérométrie pulsée (HPLC-PAD).

La préparation des échantillons consiste en une extraction à l'eau ultrapure sous agitation mécanique pendant 30 minutes. Les extraits sont ensuite filtrés sur membrane Nucleopore de porosité 0,22 µm avant analyse.

### *3.6. Analyse des blancs de terrain*

Nos méthodes d'analyse sont maintenant validées. Durant toute la campagne, nous avons réalisé de manière systématique des blancs de terrain. L'analyse de ces filtres blancs a été effectuée selon les protocoles validés précédemment et a permis de déterminer leur teneur en espèces ioniques, éléments et métaux traces. Nous avons ainsi pu calculer des valeurs équivalentes à des concentrations atmosphériques en divisant la quantité mesurée sur les filtres blancs par le volume d'air moyen (670 $m^3$). Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 2-9.

Nous avons enfin comparé les valeurs de blancs aux concentrations moyennes des échantillons du Cap Gris-Nez en 2013. Cela nous a permis de calculer la part que représente le blanc dans la quantité d'espèce analysée et ainsi de juger de la confiance à accorder aux différences de concentrations obtenues.

Pour les éléments ioniques, les espèces sont présentes dans le filtre blanc en très faible proportion, ceci explique la variabilité élevée observée. Néanmoins pour ces espèces majeures, le blanc représente une faible part de ce qui est mesuré, et les mesures seront ainsi facilement exploitables. Il en est de même pour des éléments tels que le vanadium, le rubidium et le plomb pour lesquels le blanc représente moins de 10% de la moyenne des échantillons collectés. Pour d'autres éléments comme Ba, Nb, Ce et Cr, les concentrations seront difficiles à quantifier avec précision, parce que le blanc représente plus de 75% de la moyenne de la concentration des échantillons.

*Tableau 2-9 : Moyennes et écart-types relatifs des blancs atmosphériques, part du blanc dans l'échantillon analysé (%) et limites de détection atmosphériques (ng.m$^{-3}$) pour chaque élément*

| Eléments | Moyenne des blancs (ng.m$^{-3}$) | RSD blancs (%) | Part du blanc dans l'échantillon | Limite de détection atmosphérique (ng.m$^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|
| $Cl^-$ | 22,04 | 58% | 0,9% | 15,34 |
| $NO_3^-$ | 16,18 | 63% | 0,3% | 12,23 |
| $SO_4^{2-}$ | 4,99 | 12% | 0,2% | 0,72 |
| $Na^+$ | 6,89 | 22% | 0,3% | 1,86 |
| $NH_4^+$ | 28,88 | 43% | 1,5% | 14,80 |
| $K^+$ | 2,62 | 42% | 1,8% | 1,33 |
| $Mg^{2+}$ | 2,47 | 58% | 1,0% | 1,72 |
| $Ca^{2+}$ | 10,74 | 43% | 4,9% | 5,48 |
| Al | 175 | 6% | 70,1% | 11,78 |
| Ba | 12,9 | 6% | 87,4% | 0,88 |
| Fe | 53 | 7% | 33,8% | 4,19 |
| Mn | 1,70 | 6% | 28,2% | 0,13 |
| P | 9,91 | 8% | 47,4% | 0,96 |
| Sr | 0,79 | 5% | 31,2% | 0,04 |
| Ti | 5,56 | 7% | 54,7% | 0,46 |
| Zn | 8,25 | 7% | 36,1% | 0,66 |
| V | 0,070 | 97% | 1,2% | 0,08 |
| Cr | 5,509 | 37% | 83,9% | 2,47 |
| Ni | 6,188 | 6% | 56,9% | 0,46 |
| Sc | 7,348 | 47% | 73,4% | 4,19 |
| Co | 0,038 | 14% | 17,0% | 0,01 |
| Cu | 1,051 | 16% | 32,1% | 0,20 |
| As | 0,096 | 97% | 25,0% | 0,11 |
| Rb | 0,026 | 19% | 8,2% | 0,01 |
| Nb | 0,073 | 13% | 89,0% | 0,01 |
| Ag | 0,034 | 32% | 43,3% | 0,01 |
| Cd | 0,096 | 11% | 47,2% | 0,01 |
| Sn | 0,139 | 40% | 16,8% | 0,07 |
| Sb | 0,778 | 14% | 57,0% | 0,13 |
| Te | 0,072 | 101% | 31,9% | 0,09 |
| La | 0,219 | 4% | 56,3% | 0,01 |
| Ce | 0,425 | 7% | 77,9% | 0,03 |
| Tl | 0,003 | 68% | 10,1% | 0,002 |
| Pb | 0,504 | 19% | 9,7% | 0,12 |
| Bi | 0,038 | 5% | 14,9% | 0,002 |

# Chapitre 3. Mise en évidence de l'influence des émissions du trafic maritime par une étude comparative menée dans le Port de Calais et au Cap Gris-Nez

Une campagne de mesures a été réalisée, entre le 29 janvier et le 21 avril 2014, dans le port de Calais, afin de recueillir des informations sur la nature des émissions liées au trafic maritime. Celle-ci s'est déroulée en parallèle sur le site du cap Gris-Nez afin d'obtenir des données comparatives sur une période identique. Ce chapitre décrira dans un premier temps les conditions météorologiques rencontrées pendant la période de mesures, puis dans une première approche, nous comparerons les évolutions des concentrations en particules, oxydes d'azote et dioxyde de soufre enregistrées sur les deux sites.

Nous étudierons ensuite de quelle manière les émissions des bateaux peuvent influer sur la concentration et la distribution granulométrique des particules. Enfin, nous exploiterons les données de composition chimique des particules, en particulier par le calcul de l'impact portuaire et urbain, de facteurs d'enrichissement et l'observation des roses de pollution.

# 1. Conditions météorologiques

Sur le littoral Nord-Pas-de-Calais, les deux premiers mois de l'année 2014 ont été marqués par d'importants cumuls de pluie et des températures plutôt douces (entre 5 et 7°C). Ces niveaux de précipitation et température sont au-dessus des normales saisonnières. En revanche, les mois de mars et avril ont été assez secs et les températures ont augmenté pour atteindre entre 8 et 11°C, plus en accord cette fois avec les normales saisonnières (Figure 3-1).

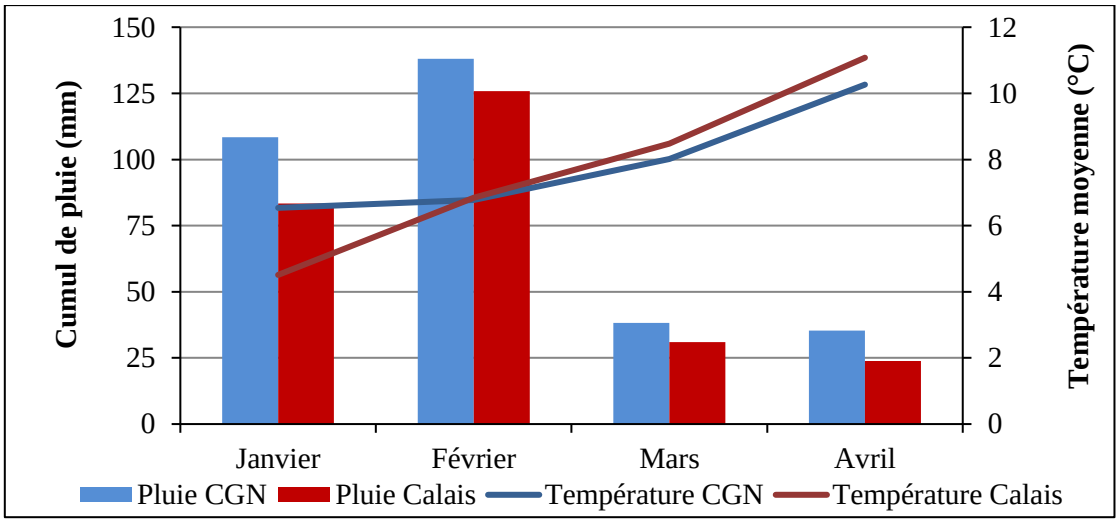



*Figure 3-1 : Cumuls de pluie et température moyenne pour les quatre premiers mois 2014 au Cap Gris-Nez et à Calais*

Au cours de la période étudiée, les vents rencontrés soufflaient du quart sud-ouest en très grande majorité (Figure 3-2).

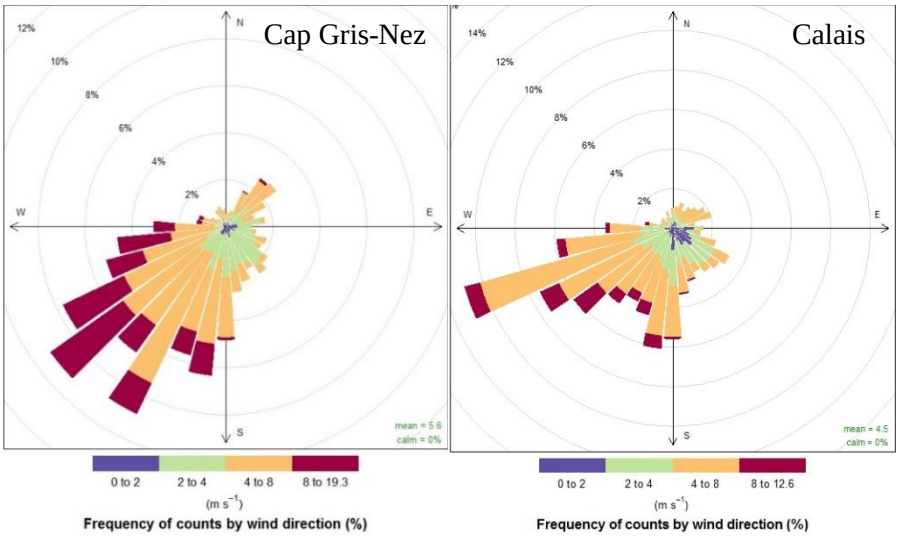



*Figure 3-2 : Roses des vents au Cap Gris-Nez et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014*

En région Nord-Pas-de-Calais, cette situation se révèle être associée très fréquemment à des conditions dépressionnaires. Au Cap Gris-Nez, les vents ont une orientation un peu plus au sud-ouest par rapport à ceux de Calais qui sont plus orientés à l'ouest. De plus, au Cap Gris-Nez, ils sont plus fréquemment forts, à des vitesses moyennes supérieures à 8 m/s (30 km/h) dans ces directions entre sud et ouest. Très peu de vents de secteur nord-ouest à sud-est ont été enregistrés sur les deux sites d'étude. Les vents de secteur est correspondent le plus souvent à des conditions anticycloniques, stables et sans précipitation.

## 2. Concentrations en $PM_{10}$, NOx et $SO_2$

### *2.1. Situation globale et évolution chronologique*

Le Tableau 3-1 regroupe les concentrations moyennes en $PM_{10}$, NOx, et $SO_2$ enregistrées au Cap Gris-Nez et sur le port de Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014. On peut ainsi remarquer que les concentrations en $PM_{10}$ sont légèrement plus faibles sur le site du Cap Gris-Nez que dans le Port de Calais. Ces niveaux de concentration sont dans la normale des niveaux enregistrés en moyenne sur les deux sites. Cette question sera mieux décrite et discutée dans le Chapitre 4, dans lequel une comparaison de la situation observée au Cap Gris-Nez et sur d'autres sites régionaux sera proposée à l'échelle de l'année 2013. Concernant les composés gazeux, les concentrations en dioxyde de soufre et oxydes d'azote sont environ deux fois plus élevées à Calais qu'au Cap Gris-Nez. A titre de repères, les concentrations moyennes en NOx et $SO_2$ à Calais sont proches de 30 $\mu g/m^3$ et 2 $\mu g/m^3$ respectivement, qui sont les valeurs moyennes relevées pour les stations de fond urbain en France en 2013 (MEDDE, 2014). La concentration moyenne en NOx au Cap Gris Nez (14,9 $\mu g.m^{-3}$) est supérieure à celle des stations de fond rural (11,5 $\mu g.m^{-3}$). Le rapport $NO_2$/NOx est supérieur au CGN par rapport à Calais, en accord avec l'observation de valeurs plus grandes de ce rapport sur des sites ruraux en comparaison aux sites urbains. Ceci s'explique par les plus fortes émissions de NO par rapport à $NO_2$ en site urbain, alors que la proportion de $NO_2$ plus grande en zone rurale peut être expliquée en grande partie par la réaction $NO + O_3 = NO_2 + O_2$. On note toutefois que ce rapport $NO_2$/NOx est légèrement inférieur aux normales (0,87 pour le fond rural et 0,77 pour le fond urbain), ce qui tendrait à montrer un effet de sources de combustion locales sur les concentrations observées. Cette observation sera confortée par l'évaluation de la part des émissions de bateaux à la concentration en NOx (partie 2.2.).

*Tableau 3-1 : Moyennes des concentrations en $PM_{10}$, $NO_2$, NO, rapport $NO_2$/NOx et $SO_2$ au Cap Gris-Nez et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 ($\mu g.m^{-3}$)*

| | **$PM_{10}$** | **$NO_2$** | **NO** | **$NO_2$/NOx** | **$SO_2$** |
|---|---|---|---|---|---|
| CGN | 22,5 | 12,5 | 2,4 | 0,84 | 1,2 |
| Calais | 25,3 | 22,0 | 8,2 | 0,72 | 2,6 |

Les Figures 3-3, 3-4 et 3-5 représentent respectivement l'évolution des concentrations moyennes journalières de $PM_{10}$, NOx et $SO_2$ au Cap Gris-Nez et à Calais.

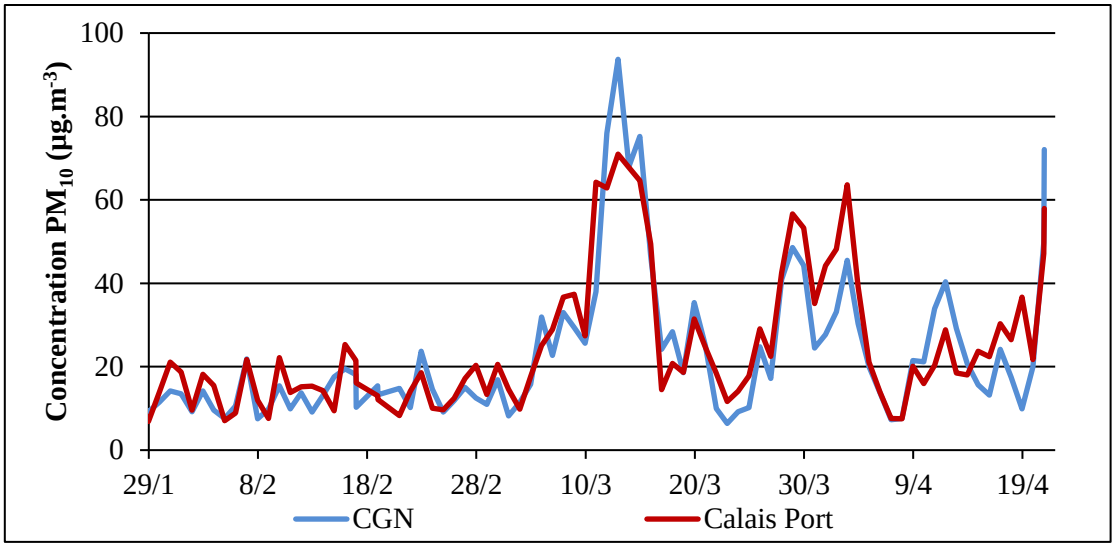



*Figure 3-3 : Evolution des concentrations journalières de $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014*

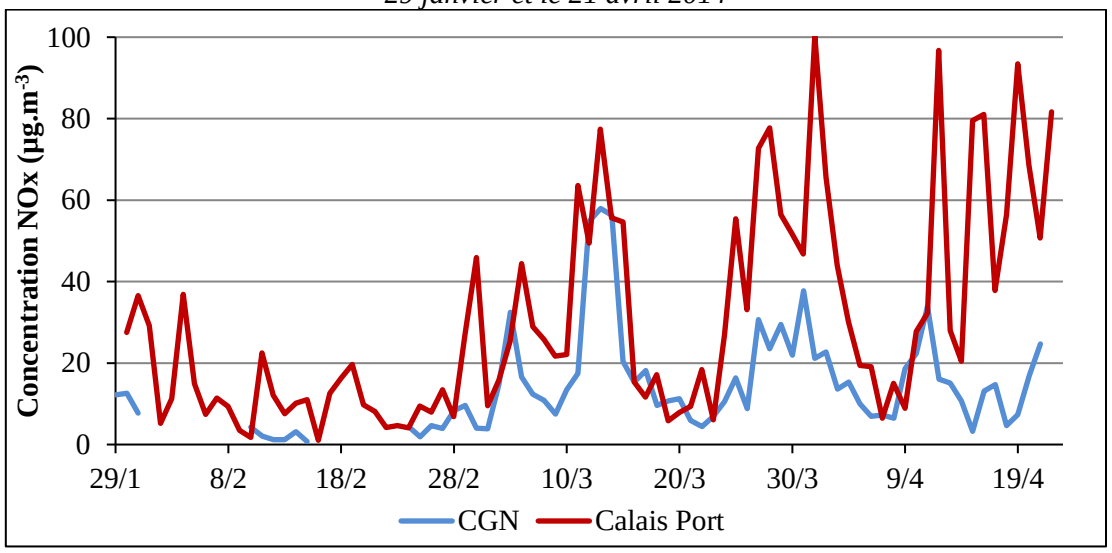



*Figure 3-4 : Evolution des concentrations journalières de NOx au Cap Gris-Nez et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014*

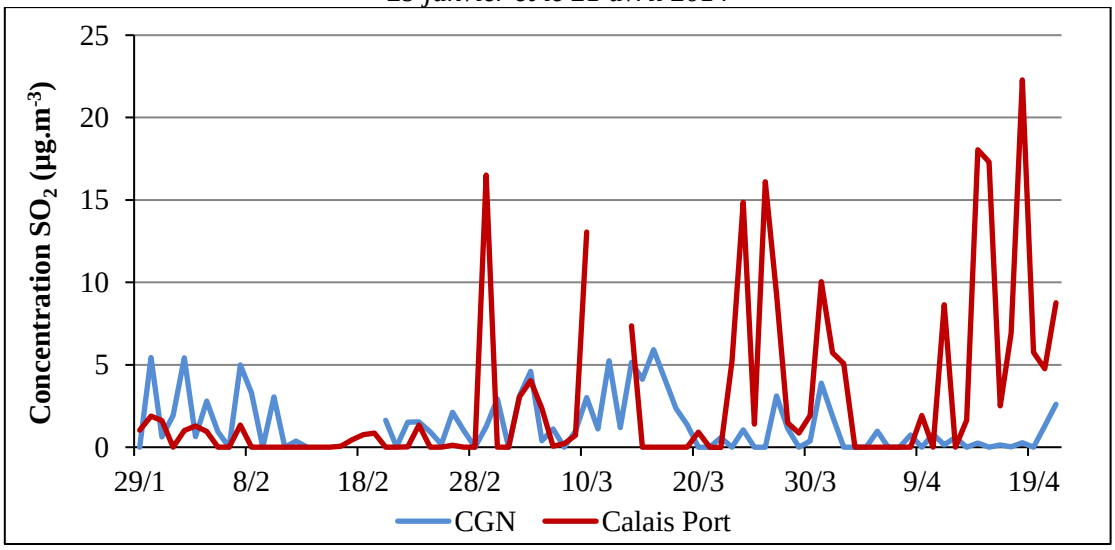



*Figure 3-5 : Evolution des concentrations journalières de $SO_2$ au Cap Gris-Nez et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014*

On peut ainsi remarquer que les évolutions des concentrations de $PM_{10}$ sont synchrones, avec des niveaux de concentration très proches sur les deux sites. Au début de la période d'étude, les concentrations sont assez faibles (entre 10 et 20 µg.m$^{-3}$). Ensuite, plusieurs épisodes de forte concentration ont été enregistrés : entre le 10 et le 16 mars, puis entre le 28 mars et le 2 avril et finalement entre le 20 et le 22 avril. Ces mesures sont conformes avec les observations d'atmo pour la région : aucun épisode de dépassement de $PM_{10}$ en janvier et février, contre 3 en mars allant jusqu'au déclenchement de la procédure d'alerte (> 80 µg.m$^{-3}$) en région entre le 11 et le 15 mars, et enfin survenue de deux épisodes successifs en avril (20-22/04 et 24-26/04).

Les concentrations de NOx sont très variables sur nos deux sites. Elles sont comprises, sur la période d'étude, entre 1 et 100 µg.m$^{-3}$. Les valeurs réglementaires concernant le $NO_2$ sont fixées pour les concentrations horaires et moyennes annuelles à 200 µg.m$^{-3}$ et 40 µg.m$^{-3}$, respectivement. Sur nos stations, comme sur l'ensemble de la région Nord-Pas-de-Calais (atmo, 2014), les concentrations moyennes sont très inférieures à la valeur limite annuelle (Tableau 3-1).

Les maxima horaires enregistrés sur nos deux stations ($NO_2$ : 176 µg.m$^{-3}$ à Calais et 91,5 µg.m$^{-3}$ au CGN) respectent également la réglementation en vigueur. Une certaine synchronisation des augmentations des concentrations existe entre les deux sites. La majeure partie du temps, le site de Calais enregistre des valeurs bien supérieures à celui du Cap Gris-Nez, en particulier sur la fin de la période de mesure.

Comme pour les NOx, les concentrations de $SO_2$ sont variables d'un jour à l'autre et sont comprises, sur la période, entre 0 et 23 µg.m$^{-3}$. La réglementation impose une valeur limite moyenne journalière de 125 µg.m$^{-3}$ à ne pas dépasser plus de 3 jours par an et un objectif de qualité de 50 µg.m$^{-3}$ en moyenne annuelle. Sur nos deux sites, les concentrations mesurées sont très inférieures à ces valeurs réglementaires. Toutefois, pour le site de Calais, des pics de concentration de $SO_2$ et de NOx sont observés certains jours et il sera intéressant d'examiner si ces phénomènes interviennent lorsque la station de mesure se trouve sous le vent des émissions des ferries (voir partie 2.3). Les concentrations relevées au Cap Gris-Nez sont, dans l'ensemble, inférieures à celles de Calais, mais dans des situations de faible concentration, les écarts entre les deux sites sont minimes, comme dans le cas des NOx.

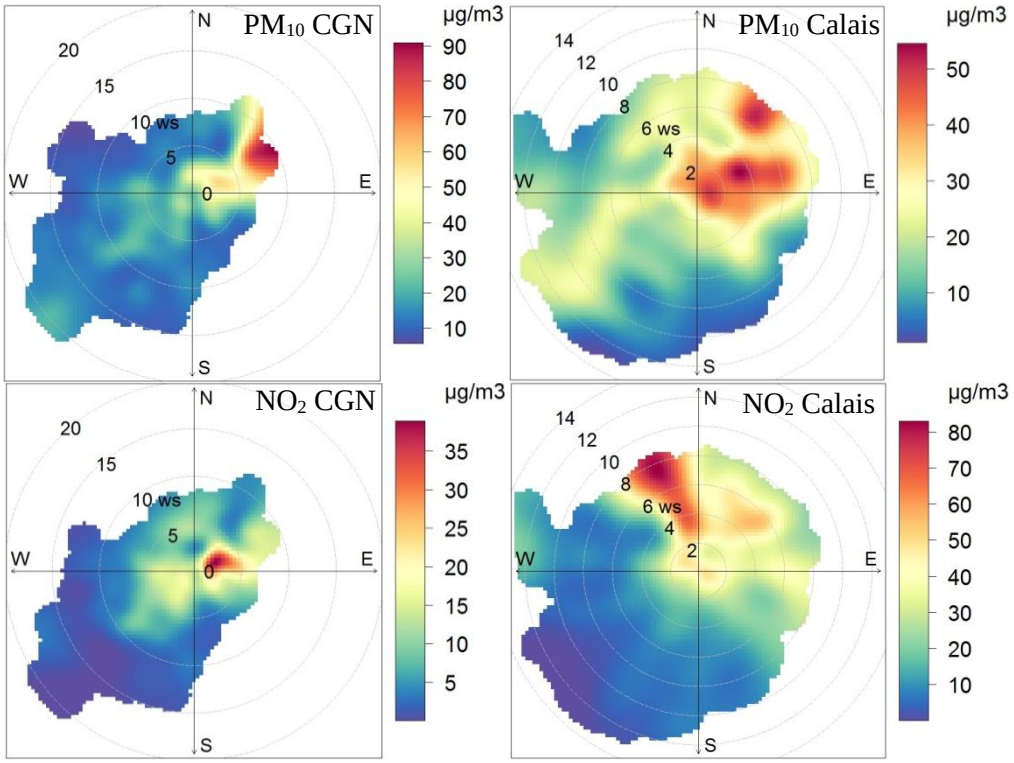
## *2.2. Evolution en fonction des secteurs de vent*

Sur la période d'étude, nous avons tracé des roses de concentrations de $PM_{10}$, $NO_2$, NO et $SO_2$ pour les deux sites (Figure 3-6). Les données journalières de composition chimique des particules ont été distribuées sur les directions de vent rencontrées et des représentations des concentrations moyennes par secteur et intégrant les vitesses de vent ont permis de tracer les roses de concentration, avec l'aide du package "openair" (Carslaw and Ropkins, 2012) fonctionnant sous environnement R (2008). Le

dégradé de couleur indique la concentration moyenne de l'espèce sous une direction de vent et en fonction de sa vitesse.

Concernant les $PM_{10}$, les concentrations les plus élevées sont enregistrées sous des vents du secteur NE-SE sur les deux sites. Ce sont surtout par des vitesses de vent supérieures à 5 m/s et de secteur NE que les concentrations les plus élevées ont été observées (jusque 90 $\mu g.m^{-3}$ au Cap Gris-Nez et 60 $\mu g.m^{-3}$ à Calais). Pour le site de Calais, on relève également des concentrations comprises entre 40 et 50 $\mu g.m^{-3}$ sous le secteur NO, observation qui est partiellement compatible avec des émissions venant du chenal et probablement reliée aux mouvements des bateaux.

Les roses de concentration en $NO_2$, NO et $SO_2$ sont très différentes entre nos deux sites. Il ressort très nettement sur le site de Calais que ces composés gazeux sont majoritairement apportés par des vents de nord nord-ouest, qui, comme mentionné précédemment, correspond à la direction du chenal. L'impact des émissions des ferries sur les niveaux de concentrations de ces espèces gazeuses est clairement mis en évidence. Au Cap Gris-Nez, où les concentrations sont nettement plus basses, les concentrations en $NO_2$ et NO sont plus élevées par des vents de NE-E, de vitesse faible. Ce secteur tend à pointer dans la direction du port de Calais, mais aussi vers la Mer du Nord (route des ferries et/ou zone où la densité de bateaux est toujours la plus élevée).



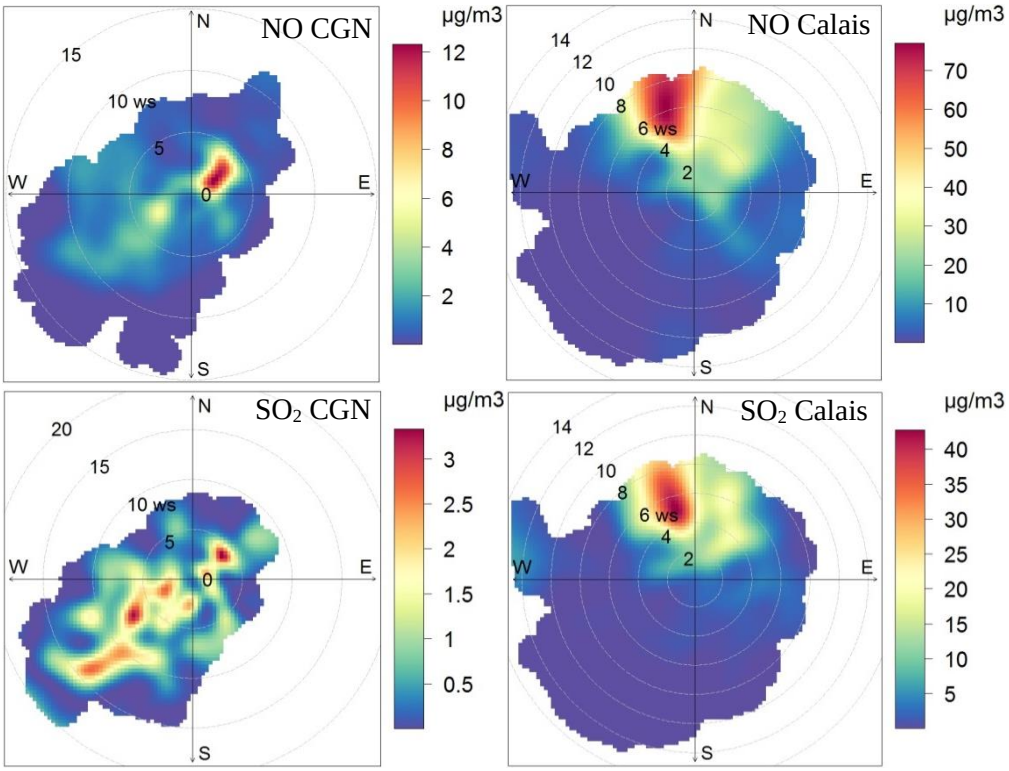



*Figure 3-6 : Roses de concentration en $PM_{10}$, $NO_2$, NO et $SO_2$ ($\mu g.m^{-3}$) au Cap Gris-Nez et à Calais pour la période du 29 janvier au 21 avril 2014*

Il faut aussi remarquer que lors de vents de sud-ouest, des concentrations non négligeables en NOx sont mesurées.

Le $SO_2$ présente davantage de spots de concentration par des vents venant soit du NE, soit du SO et pour des vitesses de vent différentes. Rappelons que ces roses ont été tracées pour des périodes relativement courtes (de l'ordre de 2 mois et demi), elles traduisent bien la situation rencontrée durant la période considérée mais celle-ci est peut-être trop limitée dans le temps pour obtenir une situation moyenne représentative. Néanmoins, l'allure des roses de NOx et $SO_2$ semble indiquer que le site a été influencé par des émissions venant de l'espace maritime.

Afin de quantifier cette influence, nous nous sommes inspirés de Contini et al. (2011) et avons pu calculer la part de dioxyde de soufre, oxydes d'azote et particules liée aux émissions des bateaux :

$$E_{port} = \frac{F_{port} \cdot (C_{port} - C_{fond})}{C_{moy}}$$

Avec : $E_{port}$ : la part des émissions maritimes dans la concentration moyenne,

$F_{port}$ : la fréquence de vent en provenance du port,

$C_{port}$ et $C_{fond}$ : les concentrations moyennes sous le secteur 300-50° à Calais et au CGN, respectivement,

$C_{moy}$ : la concentration moyenne sur la période de mesures à Calais.

Le résultat de ces estimations sont données dans le Tableau 3-2. Cela nous permet d'observer par le calcul que 70% du $SO_2$ vient des bateaux, ainsi que 51% du NO et 19% du $NO_2$ et que seulement

3% des $PM_{10}$ sont apportées par les émissions des navires. L'effet est plus visible sur le NO que sur le $NO_2$, ce qui est lié à la proximité entre le site de mesure et la source d'émission. En effet, le NO réagit rapidement pour donner, notamment, du $NO_2$. A Venise, Contini et al. (2011) ont observé une influence comprise entre 1 et 8% sur les $PM_{10}$, ce qui est cohérent avec nos résultats.

*Tableau 3-2 : Estimation de l'influence (%) du port sur les concentration en $SO_2$, $NO_2$, NO et $PM_{10}$*

| | **$SO_2$** | **$NO_2$** | **NO** | **$PM_{10}$** |
|---|---|---|---|---|
| $E_{port}$ | 70 | 19 | 51 | 3 |

La concentration de $PM_{10}$ présente une évolution synchrone avec un écart faible entre le site de Calais et celui du Cap Gris-Nez, contrairement aux NOx et $SO_2$ qui présentent des pics de concentration beaucoup plus importants et bien souvent exclusivement sur le site de Calais. Les roses de concentration présentent, surtout dans le cas des composés gazeux ($NO_2$, NO et $SO_2$), des allures différentes sur les deux sites, mais mettent dans tous les cas en évidence l'influence des émissions des bateaux.

## *2.3. Evolution sur une courte échelle temporelle sur le site de Calais*

Dans le but de mieux comprendre l'origine des NOx, $SO_2$ et des $PM_{10}$ dans le port de Calais, un suivi sur une échelle de temps courte a été entrepris. Nous avons en particulier examiné la variabilité éventuelle des niveaux de concentration lorsque les vents soufflent depuis la zone portuaire. En complément des caractéristiques chimiques utilisées jusqu'à présent, un suivi de la granulométrie en temps réel des particules a été réalisé afin de disposer d'informations plus fines.

La Figure 3-7 présente l'évolution des concentrations en NO, $NO_2$, $SO_2$, le nombre de $PM_{10}$ et la concentration de $PM_1$, $PM_{1\text{-}2,5}$ et $PM_{2,5\text{-}10}$ et la direction du vent en fonction du temps (valeurs quart-horaires) sur le site du port de Calais entre le 17 avril à 16h30 et le 18 avril à 3h45. Cette période est particulièrement intéressante dans la mesure où elle présente un changement de l'orientation du vent, qui provient de la direction 250° (OSO) en début de période, puis tourne progressivement pour se stabiliser temporairement sous la direction 340° (NNO) entre 20h30 le 17 avril et 2h le 18 avril. Cette direction est celle du chenal, dans lequel circulent des bateaux en entrée et sortie du port. Au-delà de 2h le 18 avril, le vent s'oriente au nord (0°) puis au nord-est.

Au cours de cette période et suite au changement de l'orientation de vent, des variations très marquées de concentration de NO, $NO_2$, $SO_2$ et du nombre de particules ont été enregistrées. La part de $PM_1$ et $PM_{2,5}$ dans les $PM_{10}$ est également fluctuante. Lors des augmentations de concentration, la part de particules les plus fines devient plus importante.

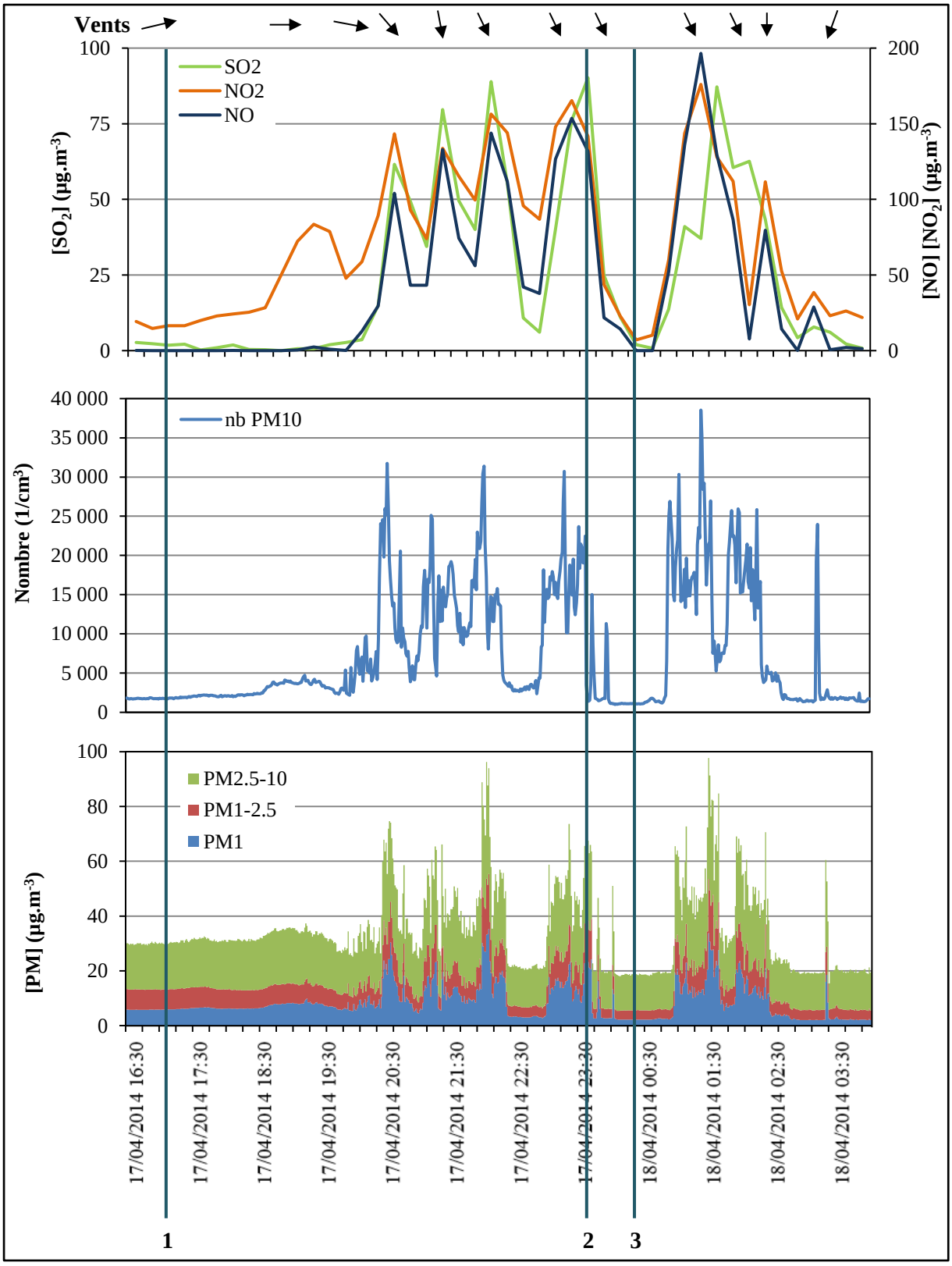



*Figure 3-7 : Evolution des concentrations en $SO_2$, NO et $NO_2$, $PM_1$, $PM_{1-2,5}$, $PM_{2,5-10}$, du nombre de $PM_{10}$ et de la direction de vent entre le 17 avril à 16h30 et le 18 avril à 3h45 sur le site du port de Calais*

En effet, entre 16h30 et 17h30, le 17 avril (situation 1), lorsque le vent vient d'une direction voisine de 250°, les concentrations de $SO_2$ (< 3 µg.m$^{-3}$) et de $NO_2$ (< 10 µg.m$^{-3}$) sont faibles et relativement stables, de même que le nombre de particules (≈ 2000 cm$^{-3}$). La répartition granulométrique en nombre (Figure 3-8 (1)) montre deux fractions majoritaires : la plus fine entre 0,03 et 0,06 µm (37% du total) et celle comprise entre 0,17 et 0,27 µm (14%).

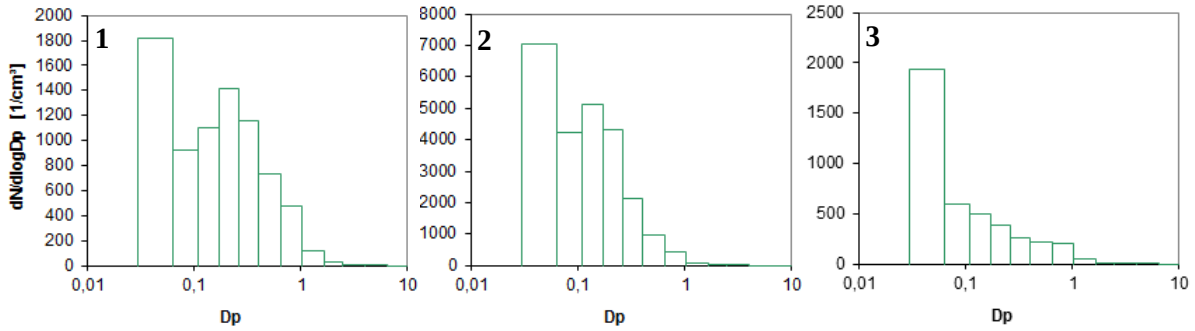



*Figure 3-8 : Répartition granulométrique en nombre des PM le 17 avril à 17h (1), à 23h30 (2) et le 18 avril à 0h15 (3)*

Lorsque le vent vient du NO-N (340°) entre 20h le 17 avril et 2h le 18 avril, un enchaînement de concentrations élevées et basses de $SO_2$, NO et $NO_2$ est observé. Cette alternance donne l'impression d'une succession d'émissions distinctes, suggérant des émissions par "bouffées". Une succession de pics a également été observée concernant les particules, avec une plus grande différence entre maximum et minimum pour les $PM_1$. Quatre pics sont observés à des intervalles d'environ une heure, puis deux autres, également séparés d'une heure. Ces pics d'émissions peuvent être mis en parallèle avec la rotation des entrées et sorties des ferries du port environ toutes les heures avec une pause un peu plus longue au milieu de la nuit. De ces observations, il a été possible d'estimer des rapports caractéristiques à l'émission. Pour cela, nous avons considéré les concentrations maximales pour les différents pics de NO, $NO_2$ et $SO_2$ observés et pour chacun des composés, nous avons retranché préalablement la concentration de fond avant de calculer les ratios. Ainsi, les rapports obtenus sous les émissions des navires sont :

-$[NO_2]/[SO_2]$ compris entre 1,4 et 2,2

-$[NO_2]/[NOx]$ compris entre 0,45 et 0,55.

En parallèle, les données ELPI de concentration en nombre des particules montrent également cette alternance de maxima et de minima, comme dans le cas de $SO_2$ et $NO_2$. La répartition granulométrique des particules a été examinée au niveau de chaque maximum et de chaque minimum. Les maxima étant similaires, nous avons choisi de présenter seulement celui de 23h30 (Figure 3-8 (2)). Le nombre total de particules est alors élevé, > 20 000 cm$^{-3}$, soit dix fois plus que sous le secteur SO-O (Figure 3-7). Les particules les plus fines (0,03-0,06 µm) représentent 39% des $PM_{10}$ en nombre. Parmi

les autres fractions, celle comprise entre 0,11 et 0,17 µm est la plus importante avant celle entre 0,17 et 0,27 µm, ce qui constitue également une différence par rapport aux observations sous le secteur SO-O.

Enfin, les minima étant également similaires, nous présentons ici la répartition granulométrique enregistrée à 0h15 (Figure 3-8 (3)). Le nombre de particules a fortement diminué (≈ 2000 $cm^{-3}$) et est revenu au même niveau que sous le secteur SO-O. Cependant, la répartition de ces particules est différente. En effet, la fraction granulométrique la plus fine est, cette fois, beaucoup plus importante que les autres fractions, elle représente ainsi 54% en nombre du total des $PM_{10}$. .

L'augmentation ponctuelle des $PM_{10}$ est de 25 $\mu g.m^{-3}$, expliquée à 40% par les $PM_1$, à 21% par les $PM_{1\text{-}2,5}$ et à 39% par les $PM_{2,5\text{-}10}$.

La différence entre les situations 2 et 3 est liée aux émissions des bateaux qui se font dans les modes 0,03-0,06 et 0,11-0,17 µm.

Cette situation de vent originaire du nord a été très peu rencontrée sur la période d'étude. Nous avons néanmoins pu observer un comportement similaire le 21 avril (voir Annexe I). Dans le même sens que les observations décrites pour les 17-18 avril, nous observons une orientation du vent de secteur NNO entre 11h et 15h et parallèlement des augmentations de concentration de $SO_2$ et NO. Le nombre et la concentration massique de $PM_{10}$ montrent également des niveaux plus élevés.

Ces observations nous permettent de conclure que les émissions des bateaux entrainent des élévations très marquées des concentrations de NOx, $SO_2$ et du nombre de particules, qui ne sont pas continues mais surviennent au moment des arrivées et départs des bateaux dans le port. Sous l'influence des émissions, le nombre de particules est plus de 10 fois plus élevé que celui rencontré en situation de fond. Les particules émises appartiennent essentiellement au mode ultrafin ainsi qu'au mode fin, vu la forte élévation du nombre de particules de taille (0,03-0,06 µm) et (0,11 et 0,17 µm).

## *2.4. Distribution granulométrique des particules en fonction de la direction du vent sur le site de Calais*

Au cours de l'étude, le suivi de concentration en nombre et de granulométrie des particules a été réalisé en continu entre le 11 mars et le 21 avril 2014 sur le site du port de Calais. Ces mesures nous permettent d'examiner si les différences du nombre de particules et de leur profil observées ponctuellement sous l'influence des émissions des bateaux sont confirmées sur une période plus longue (près de 40 jours). De plus, comme toutes les directions de vent possibles ont été rencontrées durant cette période, nous avons pu étudier la granulométrie moyenne des $PM_{10}$ en fonction de la direction locale des vents (

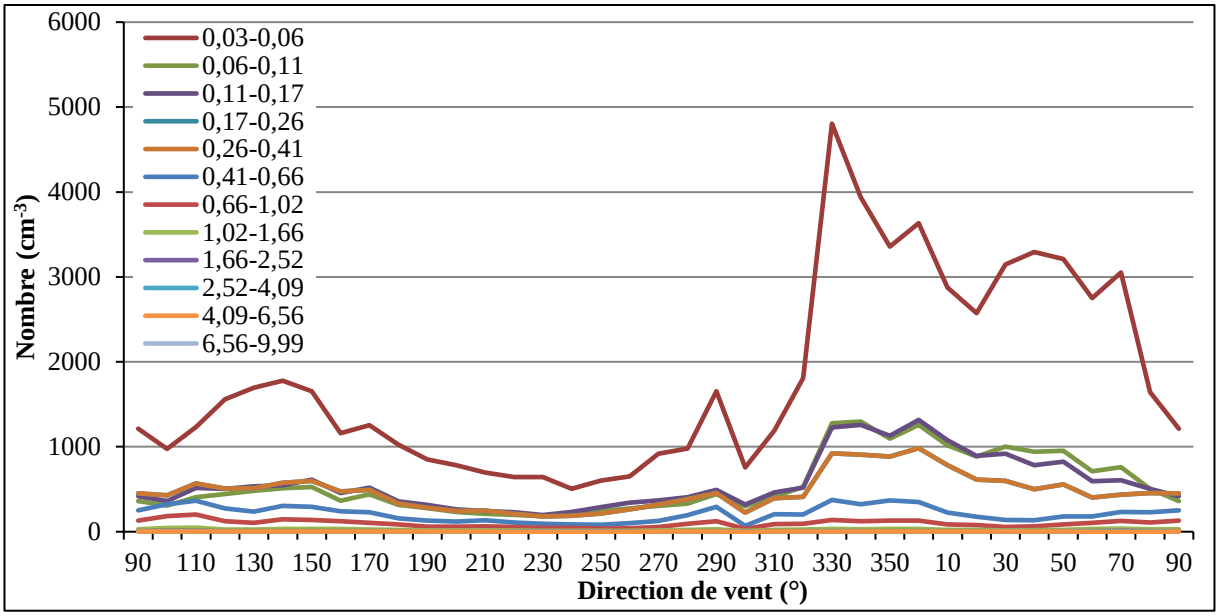



Figure *3-9)*.

Il apparait que la concentration en nombre de particules diffère fortement selon la direction du vent, et surtout sur les plus fines d'entre elles. En effet, une augmentation légère est à noter entre 90 et 160°, c'est-à-dire pour des vents venant du secteur continental. Entre 180 et 270°, c'est-à-dire pour des vents comprenant l'influence marine, le nombre de particules est faible. Entre 300 et 90°, on observe un large secteur sous lequel les concentrations de particules sont élevées. Ce dernier peut être séparé en deux sous-secteurs : de 300 à 20°, qui correspond à la direction du chenal ; puis de 20 à 90°, qui est le secteur NE-E sous lequel les concentrations les plus élevées de $PM_{10}$, en $\mu g.m^{-3}$, sont généralement mesurées.

Il apparait aussi que les plus fines particules (taille comprise entre 0,03 et 0,06 µm) présentent toujours des valeurs de concentration plus grandes et ceci quelle que soit la direction du vent.

Ces observations moyennes tendent donc à confirmer celles relatées dans la partie 2.3 pour un épisode ponctuel. En moyenne, en considérant le cumul des concentrations de chaque classe granulométrique, nous trouvons que la concentration de particules sous l'influence des émissions des bateaux (8700 $cm^{-3}$) est plus que 4 fois plus élevée que sous le secteur S-O (2000 $cm^{-3}$). Nous pouvons également indiquer que cette concentration est aussi près de 1,5 fois plus élevée que sous le secteur NE, pour lequel les concentrations de $PM_{10}$ (en $\mu g.m^{-3}$) les plus grandes sont généralement mesurées.

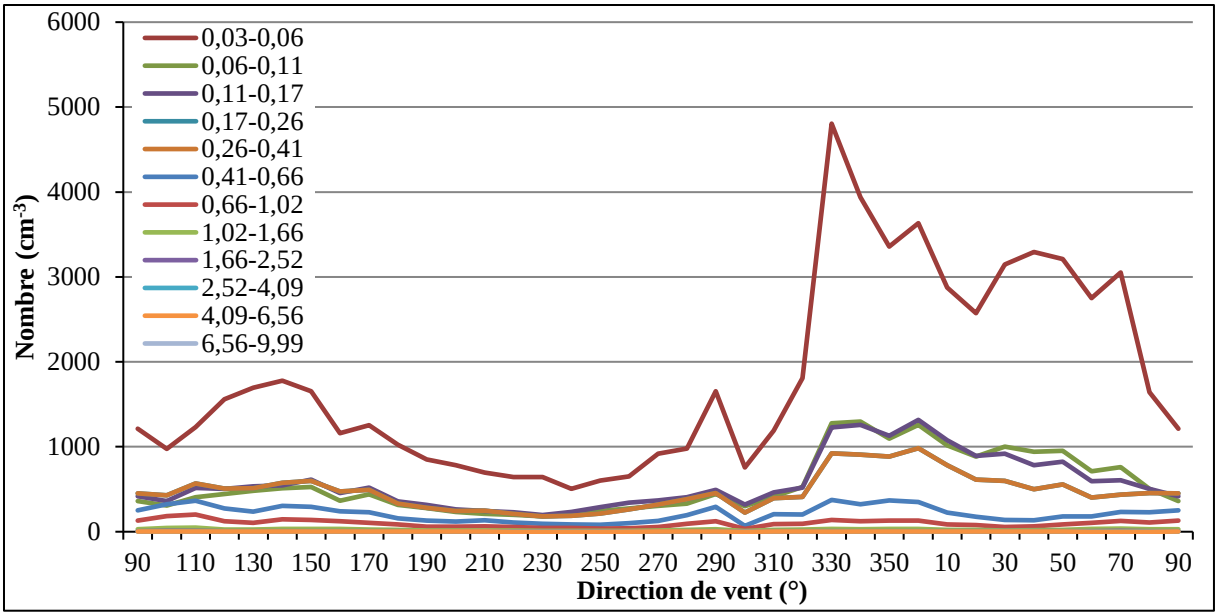



*Figure 3-9 : Evolution de la concentration de chaque classe granulométrique en fonction de la direction du vent (en nombre de particules) sur le site du port de Calais*

Nous avons enfin considéré les quatre mêmes secteurs de vent et examiné pour chacun d'eux la distribution granulométrique des particules (Figure 3-10). Ces granulométries ne montrent pas de différence très importante, cependant, deux répartitions sont tout de même visibles. La première, pour le secteur de vent 90-180° (continental), et la seconde pour tous les autres secteurs. Deux modes prépondérants sont remarqués : le premier concerne les particules ultrafines, entre 0,03 et 0,06 µm et le second comprend les particules de diamètre compris entre 0,1 et 0,4 µm. La différence entre le secteur continental et les autres secteurs se situe surtout au niveau des quantités relatives de particules selon des classes 0,1-0,17, 0,17-0,27 et 0,27-0,4 µm.

Le port est situé dans le secteur 300-20°, et aucune différence notable en terme de distribution n'est remarquée entre ce secteur et les autres secteurs non continentaux, mais rappelons que la concentration en nombre de particules est la plus élevée sous l'influence des émissions du chenal.

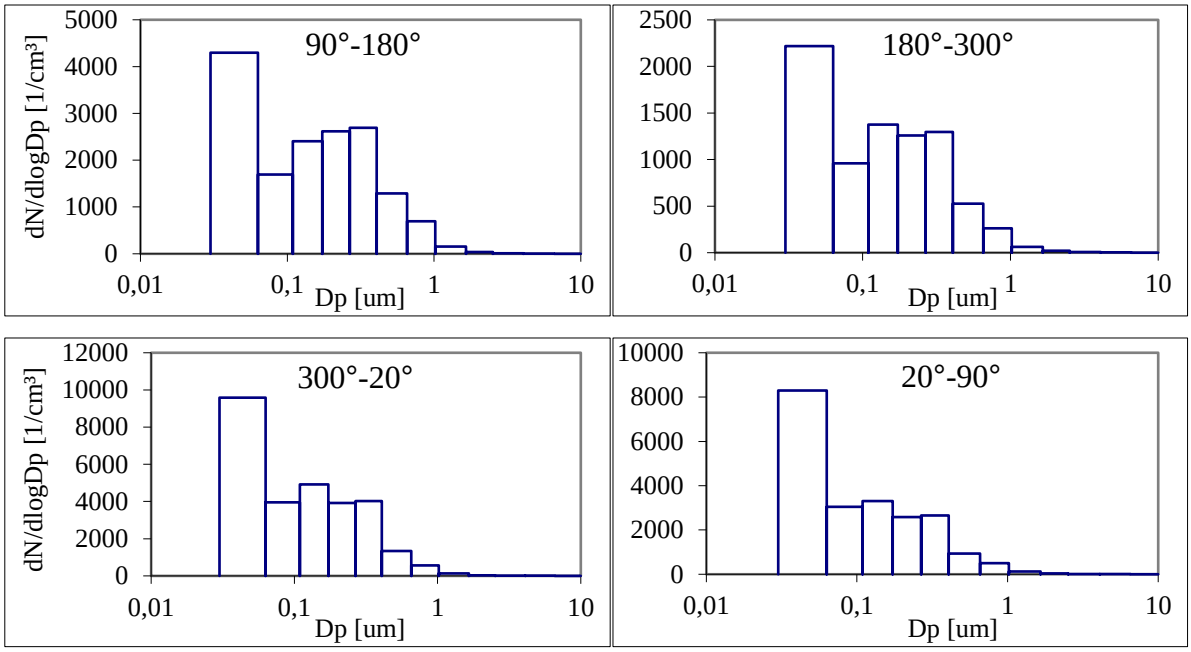



*Figure 3-10 : Répartition granulométrique par secteur de vent*

## 2.5. Distribution granulométrique des éléments

Après avoir examiné la granulométrie des particules, nous nous intéressons maintenant aux répartitions des éléments au sein des différentes classes granulométriques (Figure 3-12). Celles-ci ont été tracées à partir de l'analyse de deux prélèvements par impacteur à cascade DEKATI 3 étages PM 10/2,5/1. Le premier a été collecté le 21 avril sous des vents en provenance de la zone portuaire, et le second, le 17 mars, par des vents de direction opposée (Figure 3-11).

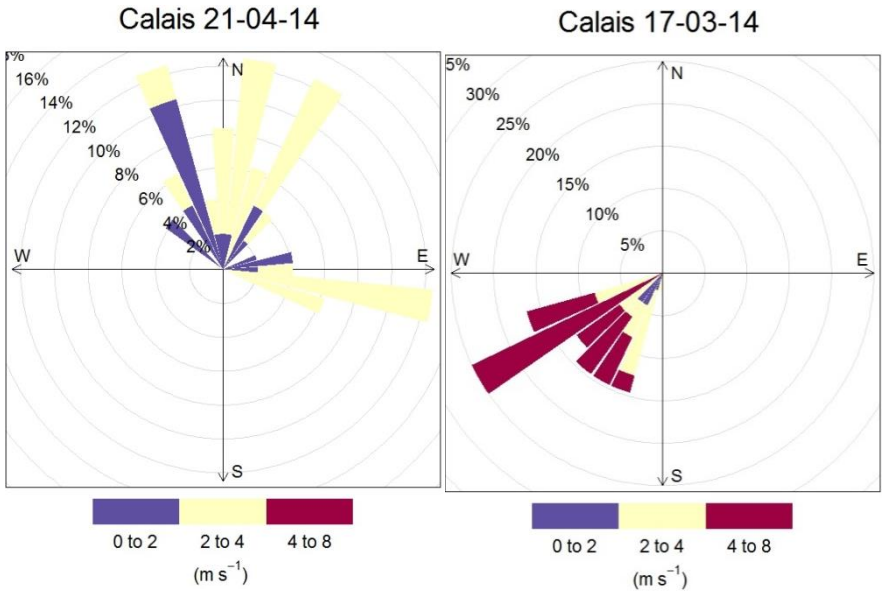
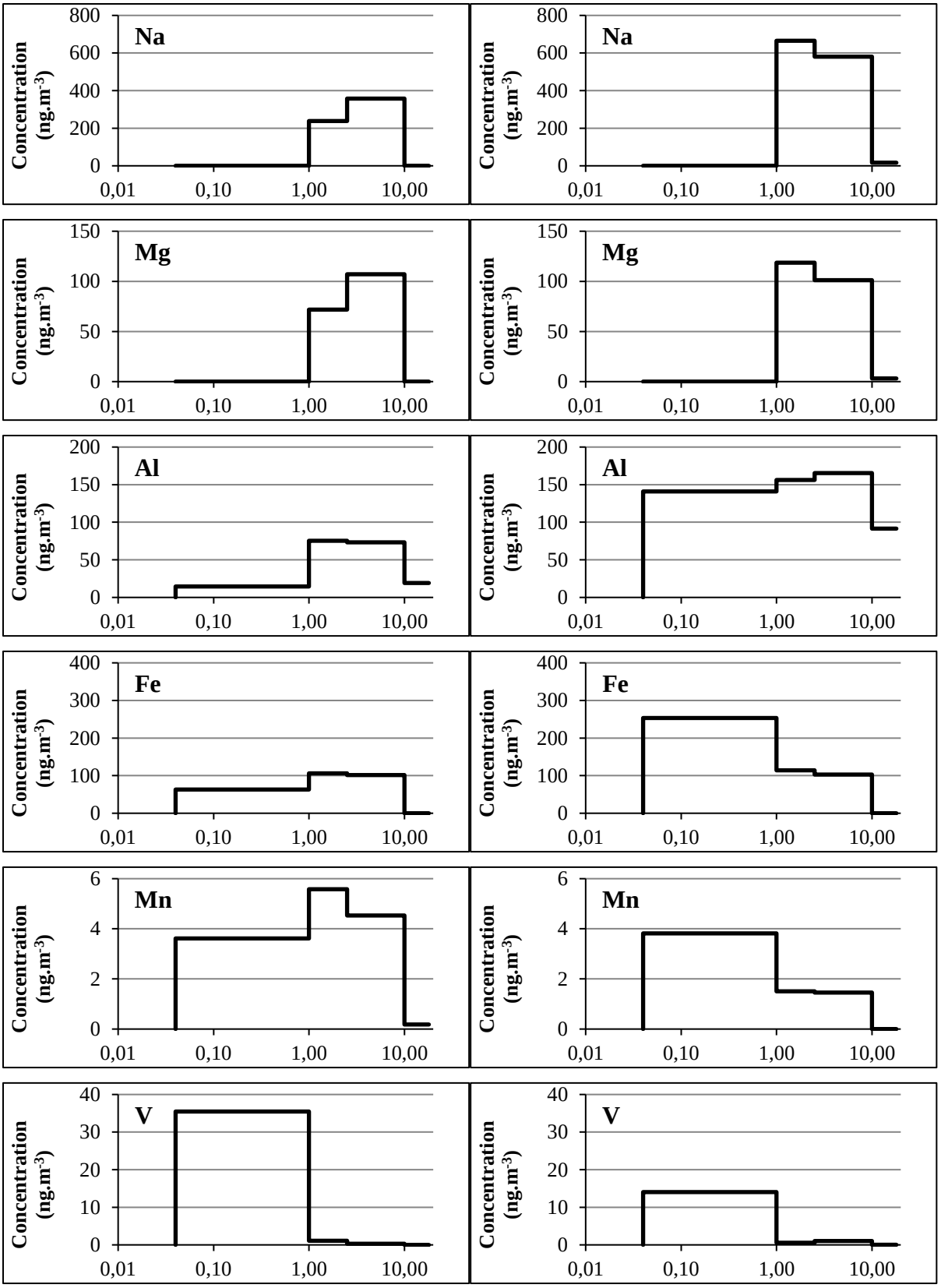



*Figure 3-11 : Roses des vents correspondant aux échantillons de Calais des 21 avril et 17 mars 2014*

Sous l'influence du port (21-04-14) Sous l'influence urbaine (17-03-14)


Na
Concentration (ng.m-3)
800
600
400
200
0
0,01
0,10
1,00
10,00
Mg
150
100
50
Al
Fe
Mn
6
4
2
V
40
30
20
10

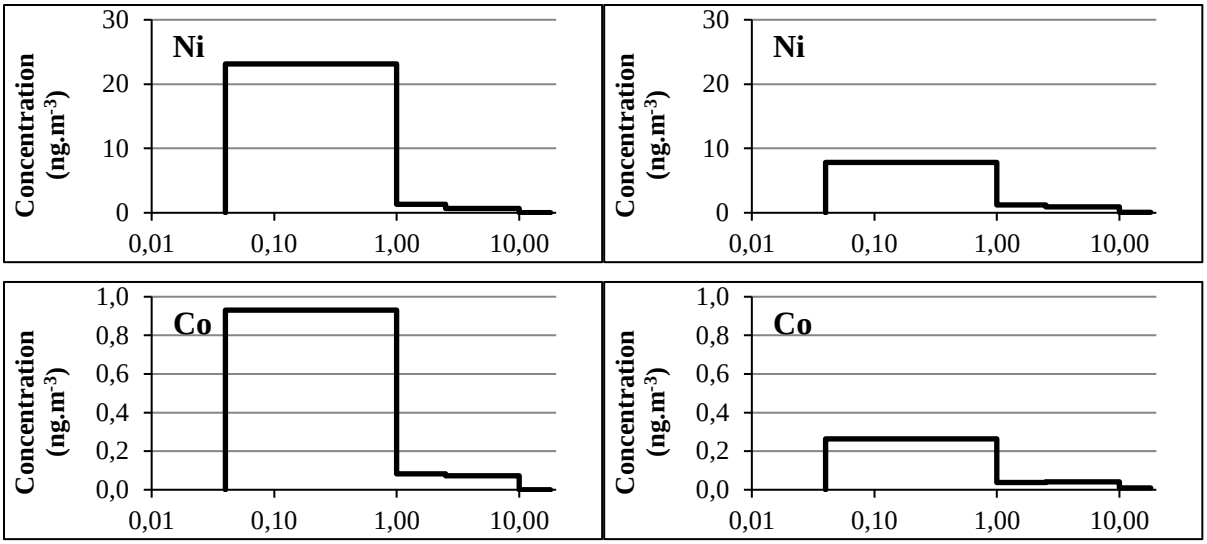



*Figure 3-12 : Répartitions granulométriques des éléments à Calais (à gauche les analyses du 21/04/14, impactées par le secteur de vent du port et à droite les analyses du 17/03/2014, non influencées)*

Les répartitions granulométriques présentent certaines similitudes pour les deux influences. En effet, les éléments Na et Mg se trouvent exclusivement dans les particules de taille > 1µm dans les deux échantillons. Toutefois, on distingue que le mode principal est le mode grossier (2,5-10 µm) dans l'échantillon sous le vent du chenal, qui correspond aussi aux influences marines. En revanche, on dénombre presque autant de Na et Mg dans le mode grossier et le mode fin sous le secteur S-O. D'autres éléments montrent des différences plus nettes d'un échantillon à l'autre. C'est le cas de Fe, Al et Mn, autant voire plus concentrés dans le mode fin que le mode grossier dans l'échantillon collecté sous le secteur S-O. Ce comportement est inattendu étant donné que ces éléments présentent plutôt une origine crustale et que cette fraction est davantage observée dans le mode grossier. Cependant, dans des sites de typologie trafic, Slezakova et al. (2008) ont observé des niveaux d'éléments crustaux relativement élevés dans la fraction fine. Ces observations peuvent révéler que les éléments crustaux remis en suspension sous l'effet du trafic se retrouvent en partie dans un mode fin suite à l'abrasion de particules qui précède leur remise en suspension. Enfin, les concentrations de V, Ni et Co sont plus élevées sous l'influence des émissions des bateaux. De plus, on distingue que ces éléments appartiennent quasi-exclusivement au mode fin (< 1µm) et une différence légère est observée sous le secteur S-O, avec une proportion significative des éléments Ni et Co dans le mode grossier (> 2,5 µm). Cette observation est en accord le fait que V et Ni, émis par la combustion du fioul lourd, appartiennent majoritairement au mode fin et ultrafin des particules (Becagli et al., 2012).

## 3. Composition chimique des particules

Après avoir mis en évidence un effet des émissions liées à la combustion de fioul lourd par les bateaux, qui se traduit au niveau des concentrations de $SO_2$, NOx, du nombre de particules et de leur composition, la suite de ce chapitre porte sur les résultats de composition chimique des prélèvements

journaliers de $PM_{10}$ dans le port de Calais et au Cap Gris-Nez. L'objectif est de rechercher des spécificités de composition chimique des particules afin de pouvoir identifier une influence des émissions des bateaux.

## *3.1. Moyenne au Cap Gris-Nez et dans le port de Calais*

Au cours de la campagne d'étude 2014 (entre le 29 janvier et le 17 avril), pendant laquelle la comparaison entre nos deux sites est réalisée, 27 échantillons prélevés sur chacun des sites ont été analysés, selon la sélection systématique de 1 jour sur 3. La moyenne des concentrations en $PM_{10}$ relative aux échantillons sélectionnés à Calais est de 23,7 $\mu g.m^{-3}$, ce qui est très légèrement inférieur (6%) à la concentration moyenne en $PM_{10}$ calculée pour l'ensemble de la période (25,1 $\mu g.m^{-3}$). Au Cap Gris-Nez, la valeur moyenne associée aux échantillons sélectionnés est de 22,0 $\mu g.m^{-3}$ contre 22,5 $\mu g.m^{-3}$ pour la période complète, soit une différence de 2%.

Les concentrations moyennes de chaque espèce chimique sur la période de mesures sont indiquées dans le Tableau 3-3. La majeure partie de la masse totale des $PM_{10}$ (67% à Calais, 66% au Cap Gris-Nez) est expliquée par seulement 6 espèces : $NO_3^-$, $Cl^-$, OC, $SO_4^{2-}$, $NH_4^+$ et $Na^+$. La septième espèce qui contribue le plus à la masse de particules est EC, dont la part est beaucoup plus importante à Calais qu'au Cap Gris-Nez (3,4% et 1,6% respectivement). Les autres espèces représentent une part assez faible (entre 0,5 et 1,9% sur les deux sites pour $Ca^{2+}$, $K^+$, $Mg^{2+}$, Al, Fe). Enfin, le cumul des éléments traces représente 0,25% et 0,48% au Cap Gris-Nez et à Calais respectivement.

*Tableau 3-3 : Concentrations moyennes des espèces dans les $PM_{10}$ collectées au Cap Gris-Nez (CGN) et à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014*

| Espèce | CGN | | | Calais | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Moyenne ($ng.m^{-3}$)** | **Ecart-type ($ng.m^{-3}$)** | **%$PM_{10}$** | **Moyenne ($ng.m^{-3}$)** | **Ecart-type ($ng.m^{-3}$)** | **%$PM_{10}$** |
| $Ca^{2+}$ | 353 | 927 | 1,60% | 458 | 562 | 1,90% |
| $Cl^-$ | 2572 | 2084 | 11,70% | 2251 | 1970 | 9,50% |
| $K^+$ | 115 | 49,6 | 0,50% | 134 | 66,3 | 0,60% |
| $Mg^{2+}$ | 225 | 134 | 1,00% | 192 | 115 | 0,80% |
| $Na^+$ | 1861 | 1135 | 8,50% | 1640 | 1095 | 6,90% |
| $NH_4^+$ | 1624 | 2465 | 7,40% | 1676 | 2482 | 7,10% |
| $NO_3^-$ | 5134 | 6519 | 23,40% | 5400 | 6581 | 22,80% |
| $SO_4^{2-}$ | 1698 | 1126 | 7,70% | 1859 | 1292 | 7,80% |
| EC | 362 | 277 | 1,60% | 809 | 486 | 3,40% |
| OC | 1640 | 1354 | 7,50% | 3048 | 2386 | 12,90% |
| Ag | 0,02 | 0,03 | < 0,001% | 0,02 | 0,03 | < 0,001% |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | 93,1 | 202 | 0,40% | 120 | 224 | 0,50% |
| As | 0,21 | 0,31 | 0,00% | 0,35 | 0,49 | 0,00% |
| Ba | 1,77 | 2,15 | 0,01% | 3,6 | 3,53 | 0,02% |
| Bi | 0,03 | 0,07 | < 0,001% | 0,06 | 0,12 | < 0,001% |
| Cd | 0,11 | 0,17 | < 0,001% | 0,16 | 0,22 | 0,00% |
| Co | 0,11 | 0,12 | 0,00% | 0,21 | 0,26 | 0,00% |
| Cr | 1,32 | 1,32 | 0,01% | 2,49 | 1,88 | 0,01% |
| Cu | 1,81 | 2,09 | 0,01% | 4,79 | 4,35 | 0,02% |
| Fe | 119 | 175 | 0,50% | 211 | 252 | 0,90% |
| La | 0,12 | 0,13 | 0,00% | 0,2 | 0,18 | 0,00% |
| Mn | 5,99 | 12,1 | 0,03% | 11,6 | 25,01 | 0,05% |
| Ni | 2,08 | 3,15 | 0,01% | 4,95 | 6,78 | 0,02% |
| P | 6,57 | 6,4 | 0,03% | 8,37 | 8,75 | 0,04% |
| Pb | 3,43 | 3,65 | 0,02% | 5,45 | 5,56 | 0,02% |
| Rb | 0,24 | 0,28 | 0,00% | 0,37 | 0,44 | 0,00% |
| Sb | 0,55 | 0,48 | 0,00% | 1,29 | 1,96 | 0,01% |
| Sn | 0,67 | 0,75 | 0,00% | 1,32 | 1,68 | 0,01% |
| Sr | 1,95 | 1,51 | 0,01% | 2,13 | 1,61 | 0,01% |
| Ti | 7,73 | 13,9 | 0,04% | 32,6 | 97,1 | 0,14% |
| V | 3,91 | 4,66 | 0,02% | 7,7 | 11,1 | 0,03% |
| Zn | 14,4 | 20,3 | 0,07% | 23,9 | 33,9 | 0,10% |

Les concentrations enregistrées à Calais (site urbain et portuaire) sont presque toutes supérieures à celles du Cap Gris-Nez (site rural proche de la mer). Seules les espèces majeures présentes dans les sels marins, $Na^+$, $Cl^-$ et $Mg^{2+}$, apparaissent en plus grande quantité au Cap Gris-Nez, et la différence n'est pas très marquée.

Parmi les espèces majoritaires, les ions inorganiques secondaires ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $NH_4^+$) ont des concentrations moyennes assez proches sur nos deux sites. Cette observation est en accord avec une étude précédente, dans laquelle un site rural et un urbain ont été comparés sur le littoral de la région Nord-Pas-de-Calais (Ledoux, 2003).

Les espèces carbonées (OC, EC) montrent des concentrations environ deux fois supérieures sur le site urbain par rapport au site rural. Cela peut s'expliquer par le fait que ces espèces sont émises en grande partie par les processus de combustion, bien plus présents en zone urbaine que rurale tels que le trafic routier ou encore le chauffage domestique. On ne peut exclure également une influence des émissions des bateaux, plus conséquente dans le port de Calais, pour expliquer ces teneurs en OC et EC plus élevées.

Les éléments majeurs et traces sont également plus concentrés à Calais qu'au Cap Gris-Nez, mais dans des proportions variables. Ainsi, Al et Sr ont des concentrations assez proches sur les deux sites. Ces deux éléments sont surtout issus des poussières crustales et des sels marins, respectivement. D'autres éléments sont retrouvés en plus grande quantité à Calais, comme le Ti, par exemple. A Calais, une usine de production de dioxyde de titane est présente et pourrait expliquer la forte concentration en

Ti dans les particules. Les éléments V, Ni et Co montrent également des concentrations plus élevées à Calais.

### *3.2. Impact portuaire et urbain*

Afin d'affiner l'interprétation sur les différences de concentration entre les deux sites, nous avons calculé l'impact portuaire et urbain. Ce paramètre a été utilisé sous le nom d'impact industriel dans différentes études pour estimer l'impact de sources industrielles sur la composition chimique des particules (Arruti et al. (2011); Kfoury (2013); Puxbaum et al. (2004)). Deux jeux de données avaient alors été utilisés : des données relatives au fond urbain et des données issues d'un site sous l'influence de la source d'intérêt.

Dans notre étude, nous avons appliqué une méthodologie similaire afin d'estimer l'impact de la zone portuaire sur la composition des $PM_{10}$. Ainsi, nous avons utilisé les données du Cap Gris-Nez comme données de fond et les celles de Calais comme données impactées. En effet, alors que les deux sites sont côtiers, le premier est un site plutôt rural et le second est situé en zone urbaine, en plus d'être à proximité du port. L'impact que nous pouvons calculer ici porte donc à la fois sur le caractère urbain et portuaire. IP&U est calculé pour chaque espèce chimique analysée et est exprimé en %. Il indique ici la part expliquée par des contributions locales dans la mesure réalisée sur le site de Calais,

L'impact portuaire et urbain (IP&U) est calculé par l'équation suivante :

$$\text{IP\&U}\ (\%) = ([\text{X}]_{\text{Calais}} - [\text{X}]_{\text{CGN}}) \times \frac{100}{[\text{X}]_{\text{Calais}}}$$

Où [X] est la concentration moyenne en élément X dans les échantillons de Calais et dans ceux du Cap Gris-Nez (CGN).

La Figure 3-13 représente l'impact portuaire et urbain pour la période de notre étude. Certains éléments sont présents en quantité plus importante sur le site rural (impact négatif) : $Na^+$, $Mg^{2+}$ et $Cl^-$. Ces trois dernières espèces sont les constituants principaux des sels marins et le site du Cap Gris-Nez apparait donc plus impacté par cette source que le port de Calais. Les ions inorganiques secondaires ($NH_4^+$, $NO_3^-$ et $SO_4^{2-}$) ne montrent pas de différence significative entre les deux sites. Ces espèces sont des constituants majoritaires des $PM_{10}$ dans notre zone d'étude et l'évolution de leur concentration est plutôt liée aux fluctuations de la concentration du fond régional comme nous le verrons dans le Chapitre 4. Il n'est donc pas surprenant qu'elles soient en quantité similaire sur l'ensemble du littoral. Sr et $K^+$ sont également dans ce cas (IP&U < 15%), partiellement en raison de leur origine marine. Tous les autres éléments sont présents en quantité plus importante à Calais. Les éléments Al, P et $Ca^{2+}$ présentent un comportement similaire (20 < IP&U < 25), qui peut s'expliquer par la même origine crustale de ces éléments ; la contribution de cette source pourrait donc être plus conséquente à Calais qu'au Cap Gris-

Nez. Enfin, l'impact urbano-portuaire est très marqué pour Ba, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Sn, Ti, V et les espèces carbonées EC et OC, avec des valeurs de IP&U ≥ 40.

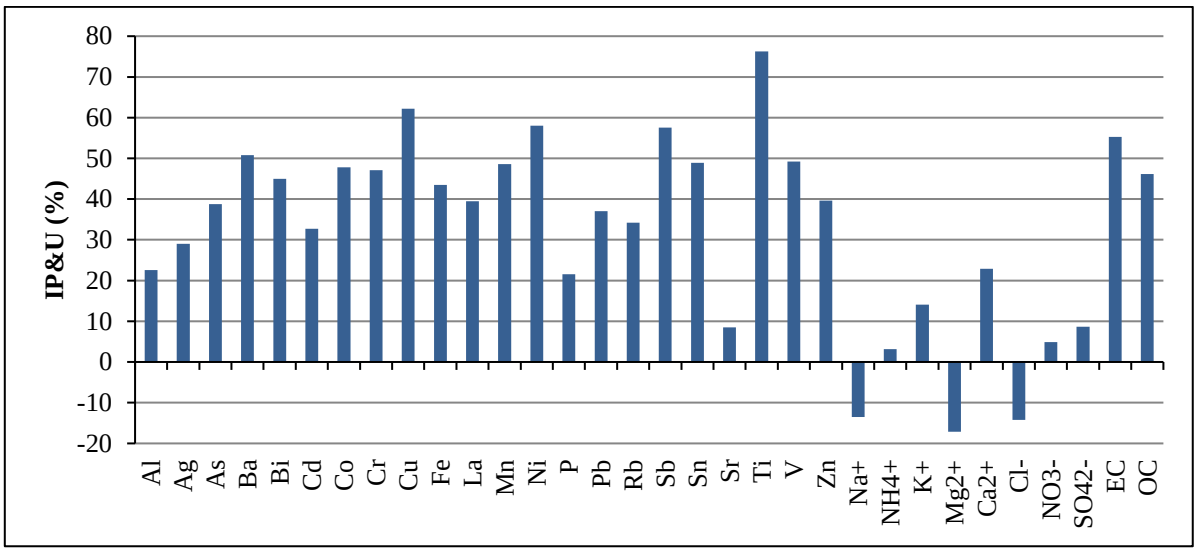



*Figure 3-13 : Impact portuaire et urbain (%) calculé sur le site de Calais (référence Cap Gris-Nez) entre le 29 janvier et le 21 avril 2014*

### *3.3. Facteur d'enrichissement*

Une autre manière de comparer les données de concentration des deux sites consiste à étudier les facteurs d'enrichissement (EF). Il s'agit d'un paramètre qui renseigne sur l'origine anthropique ou crustale d'un élément. Son utilisation est souvent rencontrée dans la littérature (Alleman et al., 2010; Kfoury, 2013; Saliba et al., 2007) et le facteur d'enrichissement se calcule de la manière suivante:

$$\mathrm{EF_X} = \frac{[\mathrm{X}]_{\text{éch}}/[\mathrm{Réf}]_{\text{éch}}}{[\mathrm{X}]_{\text{crustal}}/[\mathrm{Réf}]_{\text{crustal}}}$$

Où [X] est la concentration moyenne en élément X dans nos échantillons (éch) et dans la croute terrestre (crustal) et [Réf] est la concentration moyenne en élément de référence dans les échantillons et dans la croute terrestre. Les valeurs de concentrations en éléments dans la croute terrestre pris en référence sont issues de Wedepohl (1995).

Plusieurs éléments de référence peuvent être utilisés, parmi lesquels Ti, Al, Si, Sr et Ba, présentant chacun une origine crustale. Le principal critère pour le choix d'une référence réside dans le fait que l'élément ne doit pas être émis également par une source non crustale (ex : sels marins) ou par une activité anthropique. Dans notre étude, nous avons retenu l'aluminium Al ; cet élément fait partie de ceux les plus couramment utilisés dans la bibliographie.

Par ailleurs, à titre de complément, Si n'a pas été analysé dans cette étude, Sr ne pouvait pas être utilisé ici du fait de la proximité de la mer qui est une source de cet élément, Ti non plus en raison de la présence de la source industrielle qui produit des pigments de $TiO_2$ à Calais ; enfin l'élément Ba

n'était pas réellement adapté car les concentrations dans les échantillons sont fréquemment sous la limite de détection.

En règle générale, un élément est considéré comme enrichi s'il présente des valeurs de EF supérieures à 10.

Les facteurs d'enrichissement calculés pour les différentes espèces et lors des campagnes du Cap Gris-Nez et du port de Calais sont représentés sur la Figure 3-14. Les éléments Ba, Fe, La, Rb, Sr et Ti montrent des valeurs d'EF faibles indiquant une contribution négligeable des sources anthropiques par rapport à la source crustale.

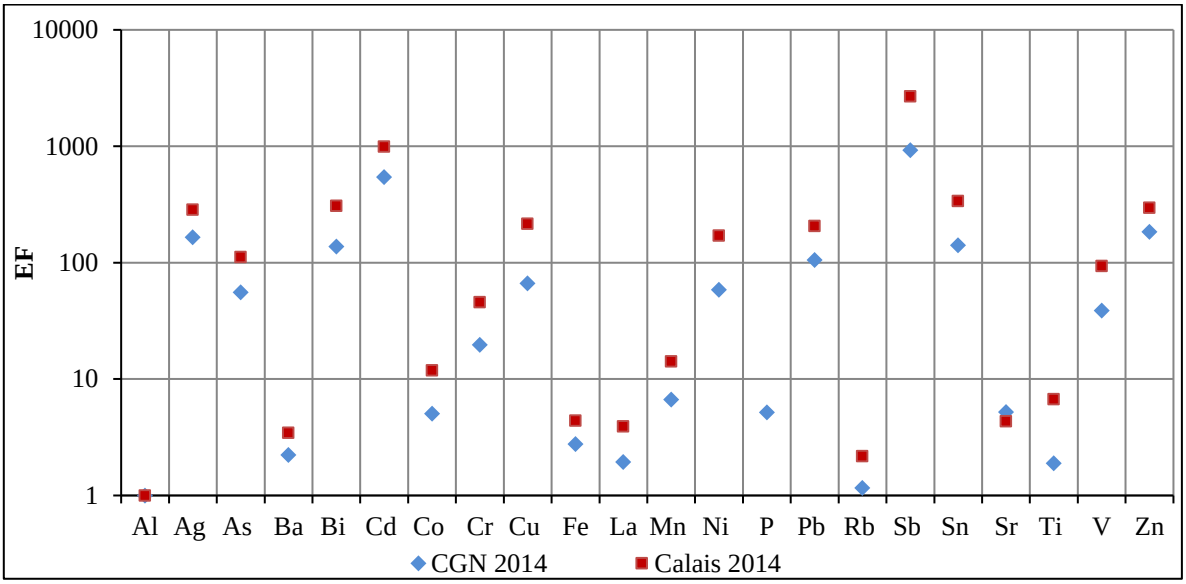



*Figure 3-14 : Facteurs d'enrichissement au Cap Gris-Nez et à Calais calculé entre le 29 janvier et le 21 avril 2014. L'élément de référence utilisé est Al.*

Avec des valeurs de EF > 10, les éléments Ag, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, V et Zn montrent clairement une origine anthropique. Nous avons montré, dans les parties précédentes, des éléments retrouvés en plus grande quantité à Calais par rapport au Cap Gris-Nez, il n'est donc pas surprenant d'observer des facteurs d'enrichissement supérieurs à Calais pour ces mêmes éléments. L'accent peut être mis sur Ni et V qui sont des traceurs potentiels des émissions de combustion de fioul lourd et ces derniers éléments montrent des différences importantes entre les deux sites. Ainsi, Ni et V montrent des valeurs de EF respectivement égales à 58 et 39 au Cap Gris-Nez, et beaucoup plus élevées sur le site de Calais : 171 et 93, respectivement. Il apparait également des différences significatives pour les éléments Cr, Cu, Sb et Zn, dont le point commun est d'être émis lors de l'usure des éléments roulants et mobiles des véhicules (freins, pneus) (Gietl et al., 2010). On ne peut enfin exclure la contribution d'activités domestiques et industrielles pour expliquer les valeurs d'EF des éléments As, Ag, Bi, Cd et Pb.

Les ions sodium, chlorure et magnésium sont les seules espèces présentes en plus grande quantité au Cap Gris-Nez que sur le site de Calais. Les concentrations des autres ions majeurs, sulfate, nitrate et ammonium sont similaires sur les deux sites. Le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC) sont bien plus concentrés à Calais. Des espèces métalliques telles que Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V sont présentes également en concentration plus grande à Calais qu'au Cap Gris-Nez. Les approches d'évaluation de l'impact portuaire et urbain (IP&U) et du facteur d'enrichissement (EF) montrent que les éléments étudiés sur les deux sites présentent majoritairement des contributions anthropiques.

## *3.4. Evolution des concentrations en fonction des secteurs de vent dans le port de Calais*

Après avoir observé les différences de concentration entre les deux sites considérés, l'étude des roses de concentration (méthodologie identique à celle de la partie 2.2) nous permet de préciser l'origine des différents constituants des $PM_{10}$. Ces roses ont été tracées à partir des résultats d'analyse de 39 échantillons journaliers à Calais (27 échantillons correspondant à la sélection systématique 1 jour sur 3, ajoutés aux échantillons associés aux jours de dépassement de valeur limite et sous l'influence du port). Précisons ici que ces résultats ne représentent pas la situation moyenne à l'échelle d'une année étant donné le nombre limité d'échantillons et la courte période de mesure.

Les roses des ions inorganiques secondaires ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $NH_4^+$), constituants majoritaires des $PM_{10}$ sont présentées sur la

Figure 3-15. Elles montrent toutes les trois, des concentrations importantes lorsque les masses d'air viennent du secteur NE-E. Cependant, la rose des sulfates montre une composante significative (entre 4000 et 5000 ng.m$^{-3}$) pour des vents faibles (< 4m/s) venant de la direction du chenal du port (nord-ouest) ; ceci est moins nettement observé sur la rose des nitrates. Il apparait de plus des concentrations de $SO_4^{2-}$ supérieures à 2000 ng.m$^{-3}$ sous un secteur NO à NE pour des vents de vitesse supérieure à 4 m/s. Nous avons vu dans le premier chapitre que des ions $SO_4^{2-}$ primaires peuvent être présents en sortie de cheminée des bateaux, contrairement aux ions $NO_3^-$ dont la formation intervient de manière prépondérante dans l'atmosphère à partir des NOx émis par la combustion du fioul lourd des bateaux (Agrawal et al., 2008).

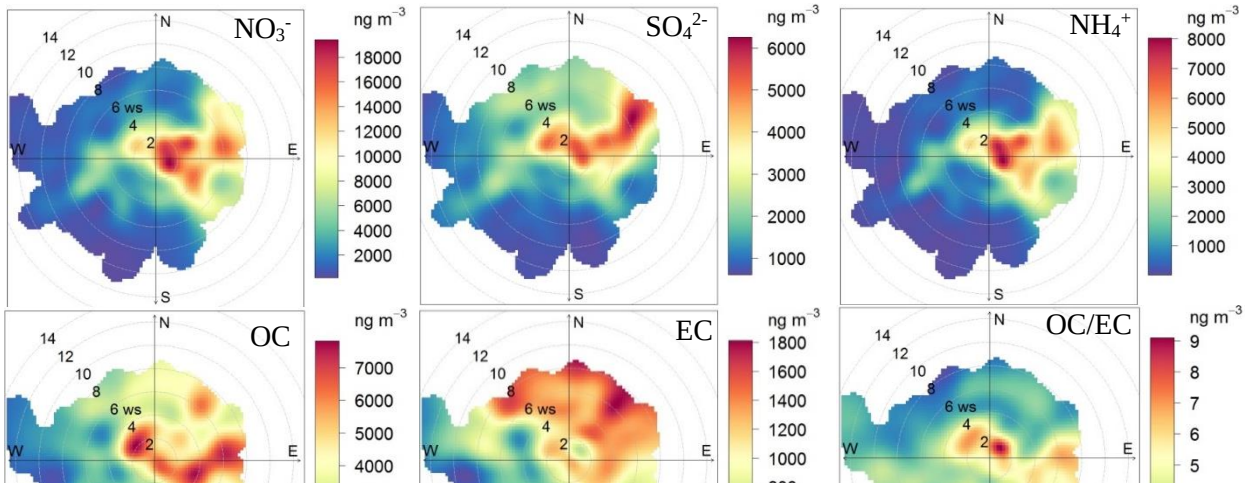
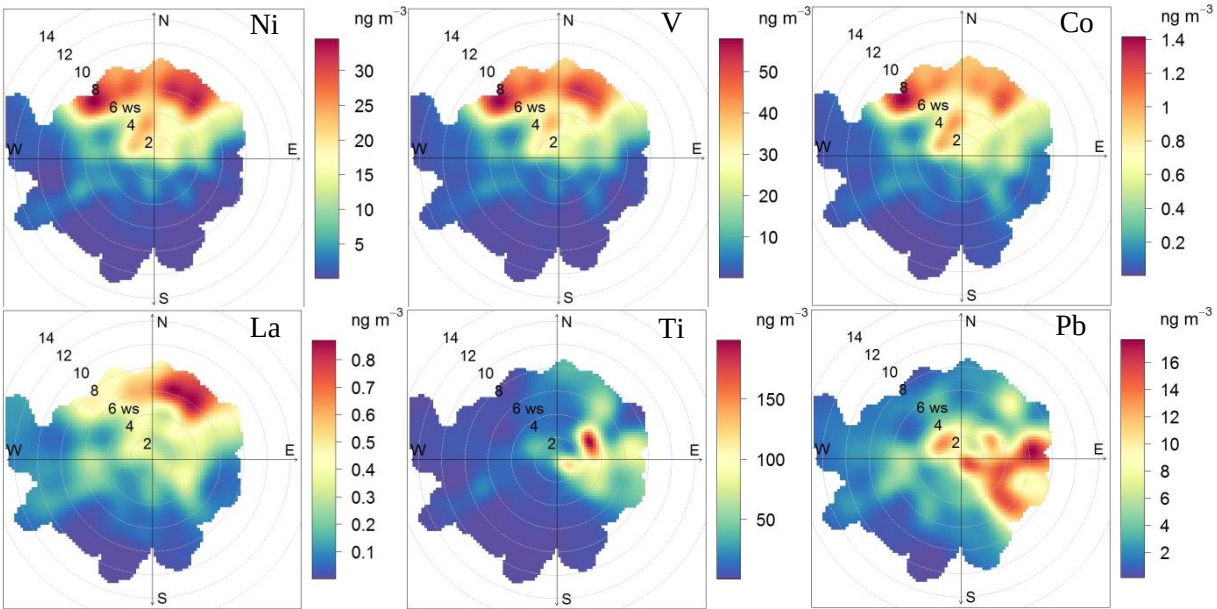


*Figure 3-15 : Roses de concentration des espèces $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $NH_4^+$, OC et EC et du ratio OC/EC à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 (ng.m$^{-3}$)*

En ce qui concerne la fraction carbonée (OC, EC), les roses obtenues présentent des différences marquées. Dans le cas de OC, les concentrations les plus élevées, jusque 7000 ng.m$^{-3}$, apparaissent sous le secteur NE à SE avec la distinction d'un spot de concentration par vent faible de NO. Dans le cas de EC, on distingue des concentrations élevées, jusque 1700 ng.m$^{-3}$ environ, principalement par NO à ENE. Ces observations montrent une influence des émissions des bateaux par secteur NO à NE, et afin de mieux caractériser ces émissions, la rose du rapport OC/EC a été tracée. Cette dernière indique l'obtention par secteur NO à NE de valeurs de ratio 6 < OC/EC < 8 pour des vitesses de vent faible et des valeurs de ratio proches de 3 pour des vents plus soutenus. Ces observations sont compatibles avec une influence des émissions de bateaux, caractérisées par des proportions de OC supérieures à celles de EC (Fridell et al., 2008). En effet, ce rapport dépend de la composition de carburant et de la motorisation utilisée pour la combustion qui sont différentes d'un véhicule à l'autre (Zhang et al., 2015).

La Figure 3-16 montre les roses de concentration de certains éléments traces constituants des $PM_{10}$. Les éléments Ti, Pb, Mn, Cu et Fe permettent de comparer les origines et de constater que la majorité des éléments métalliques ont des secteurs majoritaires variés. Ainsi, le Ti montre une seule origine bien définie à l'est nord-est, qui correspond à la direction de l'usine de production de dioxyde de titane. Les roses de Mn, Cu, Pb et Fe indiquent que ce sont les masses d'air originaires de l'est qui transportent majoritairement ces éléments.



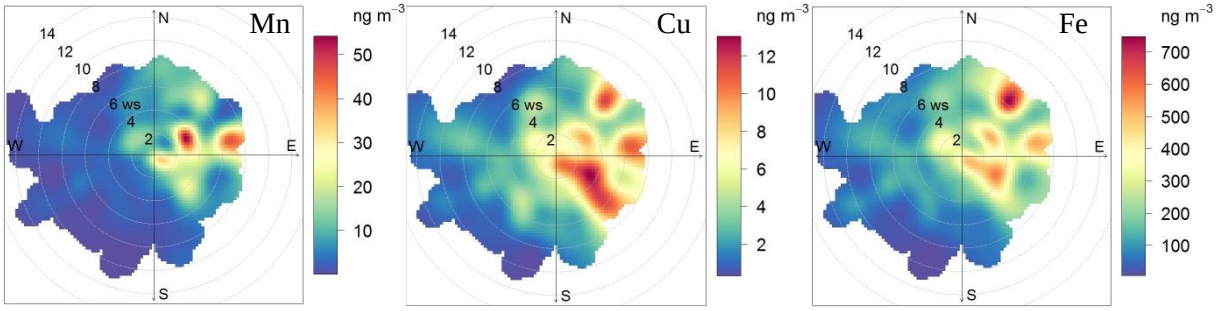



*Figure 3-16 : Roses de concentration des éléments Ni, V, Co, La, Ti, Pb, Mn, Cu et Fe à Calais entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 (ng.m$^{-3}$)*

Les éléments Ni et V sont couramment cités comme des traceurs des émissions du trafic maritime (Becagli et al., 2012; Pandolfi et al., 2011; Viana et al., 2014). Dans la partie 2 de ce chapitre, nous avons vu que ces éléments, ainsi que le cobalt, sont présents en concentrations plus élevées dans les particules prélevées à Calais en comparaison au Cap Gris-Nez et que ces éléments sont plus enrichis sur ce même site. Sur la

Figure 3-16, nous pouvons maintenant constater que ces trois éléments sont majoritairement apportés par des vents des secteurs NO et NE plutôt forts (vitesses > 4 m/s). Le premier secteur correspond à la direction du chenal emprunté par les ferries et le second secteur est celui des ferries à quai et de la direction de la Mer du Nord et sa forte densité de navires. Ce deuxième secteur est très proche de l'est nord-est qui apporte les plus fortes concentrations de $PM_{10}$ (Figure 3-6). Le lanthane montre des concentrations plus importante pour des vents de secteur nord nord-est et pourrait être associé aux trois premiers éléments liés au trafic maritime. Pour ces éléments Ni, V, Co, La, les roses de concentration tracées de la même manière au Cap Gris-Nez (Figure 3-17) pointent toutes vers la direction NE, prouvant que les observations sur le site de Calais sont spécifiques à ce site.

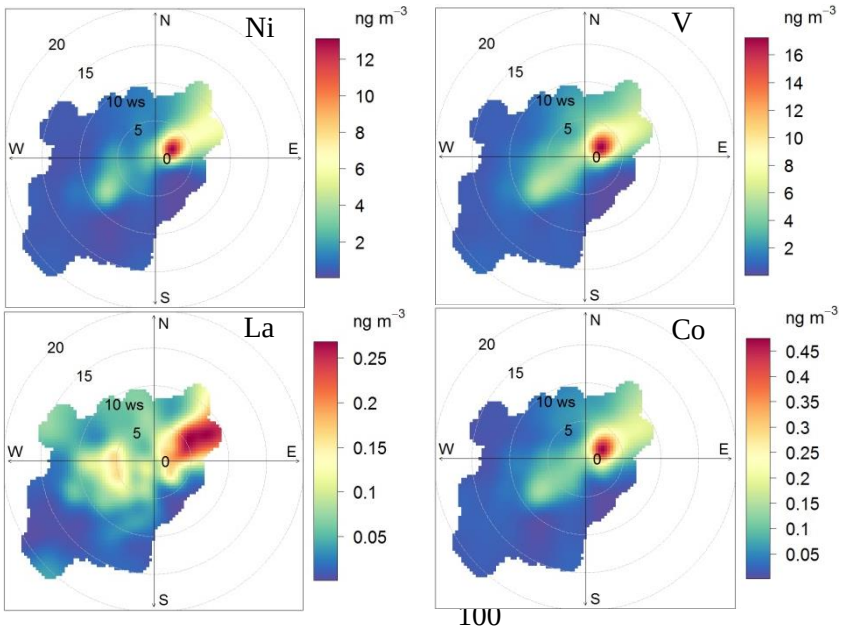


*Figure 3-17 : Roses de concentration des éléments Ni, V, Co et La au Cap Gris-Nez entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 (ng.m$^{-3}$)*

Afin de valider l'origine commune (ou non) de ces éléments, nous avons représenté sur la Figure 3-18 les corrélations entre les concentrations de ces quatre éléments. Cela nous permet d'observer que les éléments Ni, Co et V sont corrélés ($R^2 > 0,9$) mais que le lanthane possède des origines diverses et n'est pas uniquement lié à la combustion du fioul lourd ($R^2 \leq 0,5$). Le rapport entre V et Ni est V/Ni = 1,5, ce qui est faible par rapport à la littérature où un rapport de 3 est couramment rencontré (Becagli et al. (2012); Pandolfi et al. (2011); Viana et al. (2009)). Co est retrouvé avec des rapports V/Co = 37 et Ni/Co = 25.

Ces éléments confirment que Ni et V sont émis par la combustion du fioul lourd, mais que le cobalt est également apporté par cette source. Cependant, le La ne peut pas en être considéré comme une espèce caractéristique.

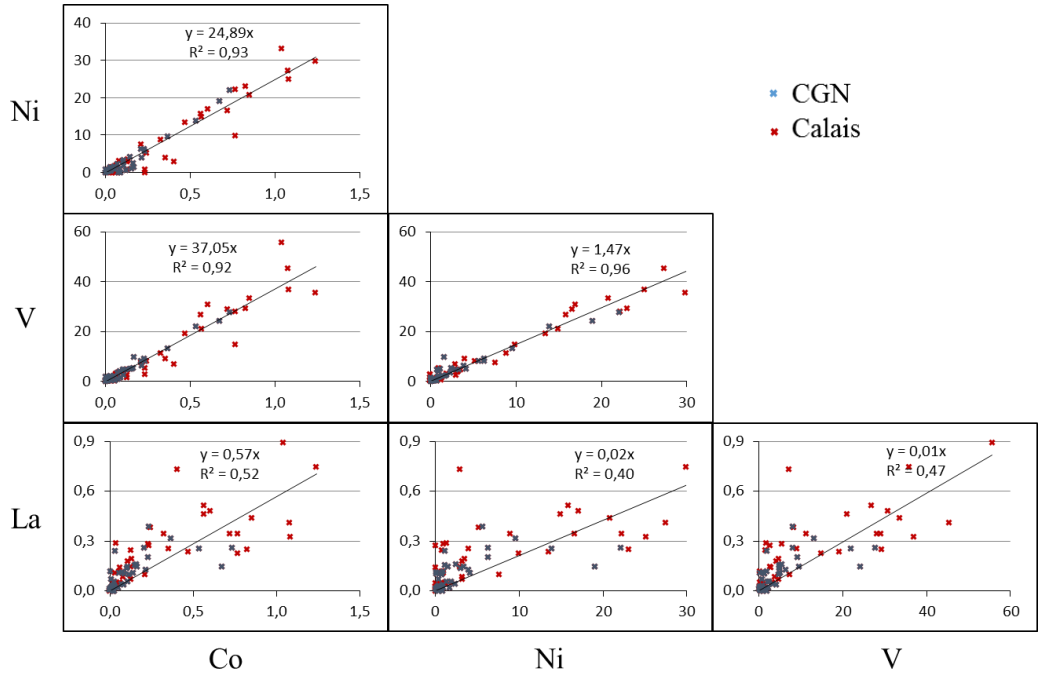



*Figure 3-18 : Corrélations entre les concentrations (en ng.m$^{-3}$) en Ni, V, Co et La à Calais (rouge) et au Cap Gris-Nez (bleu)*

Les roses de concentration du nitrate, sulfate et ammonium montrent des maxima pour des vents provenant du secteur est. Cependant, le sulfate enregistre également une concentration élevée lorsque le vent vient de la direction du port, comme dans le cas des espèces EC et OC.

La plupart des éléments majeurs et traces, comme Fe, Ti, Pb, Cu, Mn montrent également leur concentration la plus élevée pour des vents d'est. Toutefois, les roses de concentration de Ni, V, Co, La ont des formes similaires et présentent leur maximum pour des vents venant du port, sous un secteur entre nord-ouest et nord-est. Compte tenu du degré de corrélation entre ces éléments, seuls V, Ni et Co peuvent être proposés comme des traceurs du trafic maritime.

## Conclusion

L'étude de la concentration et de la composition des particules ainsi que des concentrations en oxydes d'azote et dioxyde de soufre a été menée entre le 29 janvier et le 21 avril 2014 en parallèle dans le port de Calais et au Cap Gris-Nez, deux sites côtiers distants de 20 km l'un de l'autre.

Dans un premier temps, la comparaison entre les concentrations moyennes sur l'ensemble de la période et leurs évolutions journalières nous montrent que si les concentrations en $PM_{10}$ sont assez homogènes entre les deux sites, ce n'est pas le cas pour les composés gazeux NOx et $SO_2$. Le site du Cap-Gris-Nez enregistre des concentrations plus faibles en NOx et $SO_2$. Cette différence s'explique en partie par le fait que les bateaux sont responsables des élévations très marquées des concentrations de NOx, $SO_2$ et du nombre de particules, qui ne sont pas continues mais surviennent au moment des arrivées et départs des navires dans le port. Sous l'influence des émissions des bateaux, le nombre de particules est plus de 10 fois plus élevé que celui rencontré en situation de fond. Les particules émises appartiennent essentiellement au mode ultrafin ainsi qu'au mode fin.

La comparaison des compositions chimiques des $PM_{10}$ prélevées sur les deux sites fait apparaitre des différences. La plupart des espèces analysées est retrouvée en plus grande quantité à Calais, exceptés les ions sodium, chlorure et magnésium. Les concentrations des autres ions majeurs, sulfate, nitrate et ammonium sont relativement similaires sur les deux sites. Des espèces métalliques telles que Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, dont l'origine anthropique a été confirmée par les approches d'impact portuaire et urbain (IP&U) et du facteur d'enrichissement (EF), et les espèces carbonées OC et EC sont présentes en concentration plus grande à Calais en comparaison au Cap Gris-Nez.

L'exploitation des roses de concentration et des corrélations entre éléments ont permis de montrer que les espèces $SO_4^{2-}$, OC, EC (avec OC > EC), les éléments métalliques V, Ni et Co sont des caractéristiques des émissions des bateaux.

A ce stade de l'étude, une influence des émissions des bateaux a donc été mise en évidence sur la concentration des NOx, de $SO_2$, sur la concentration en nombre et sur la composition des particules. Dans la suite de ce travail, ces connaissances seront prises en compte pour identifier l'impact du trafic au Cap Gris-Nez et son évolution temporelle à l'échelle d'une année.

# Chapitre 4. Etude de la concentration et de la composition des PM10 au Cap Gris-Nez sur l'année 2013

Ce chapitre rassemble les résultats de la campagne de mesures menée au cours de l'année 2013 au Cap Gris-Nez, situé sur la façade littorale de la Région Nord-Pas-de-Calais.

L'exploitation des mesures et analyses permet tout d'abord d'évaluer la qualité de l'air sur ce site côtier et de la comparer pour la même période, à celle d'autres stations régionales.

De plus, le travail de caractérisation physico-chimique permet d'estimer la proportion des différents types de particules à la concentration de $PM_{10}$, qu'il s'agisse de particules naturelles ou anthropiques, ou qu'elles résultent d'émissions primaires ou de processus secondaires. Ce chapitre aborde non seulement la situation annuelle mais aussi les évolutions saisonnières. Enfin, une attention particulière est portée sur les épisodes de pollution, avec l'examen de la composition chimique des particules et l'analyse des origines de masse d'air en plus des conditions météorologiques locales rencontrées au cours de ces périodes.

# 1. Conditions météorologiques

L'enregistrement des paramètres météorologiques (température, direction et vitesse de vent, pression) a été réalisé sur site pendant l'ensemble de la période de mesure (Chapitre 2).

Dans l'ensemble, l'année 2013 est caractérisée, en Nord-Pas-de-Calais, par des températures proches de la normale (moyenne sur la période 1981-2010) ainsi qu'une pluviométrie et un ensoleillement légèrement déficitaires (source : http://www.meteofrance.fr/climat-passe-et-futur/bilans-climatiques/bilan-2013/bilan-climatique-de-l-annee-2013). Les données moyennes mensuelles de température et de précipitation (

Figure 4-1) indique que l'année 2013 est caractérisée par :

- un hiver (premier trimestre) froid et neigeux, au cours duquel les températures moyennes des mois de janvier, février et mars ne dépassent pas 3°C ;

- un printemps qui arrive tardivement même si le mois d'avril présente quelques journées ensoleillées et clémentes. La hausse des températures n'est ressentie qu'à partir de la mi-mai. Le mois de mai est resté plutôt frais en moyenne (9°C) et a affiché 9 jours de vent fort sur le littoral de la région ;

- un été plutôt doux et peu contrasté. Le mois de juin a été relativement sec et a compté plusieurs périodes chaudes pour le littoral. Les mois de juillet, août et septembre ont été relativement conformes aux normales ;

- un automne doux et humide. Les normales mensuelles de précipitations ont été dépassées (de 110 à plus de 130 mm/mois ont été relevés en octobre et novembre). Une chute des températures moyennes a été observée entre octobre et décembre, mais ces dernières restent toutefois supérieures aux valeurs du début d'année.

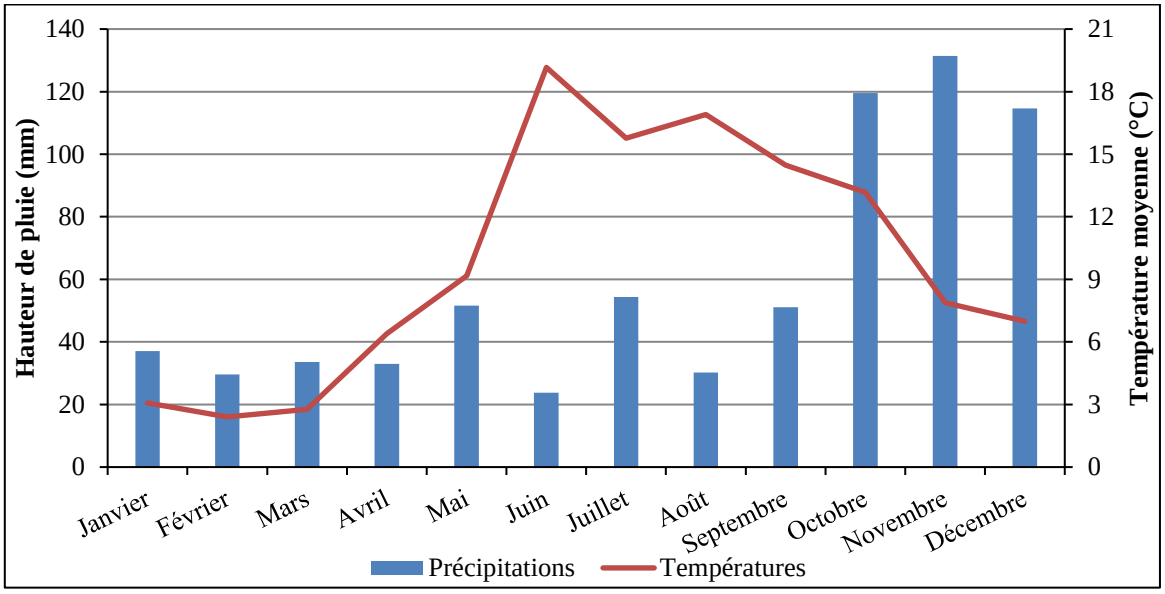



*Figure 4-1 : Cumul de précipitations et températures moyennes au Cap Gris-Nez pour l'année 2013*

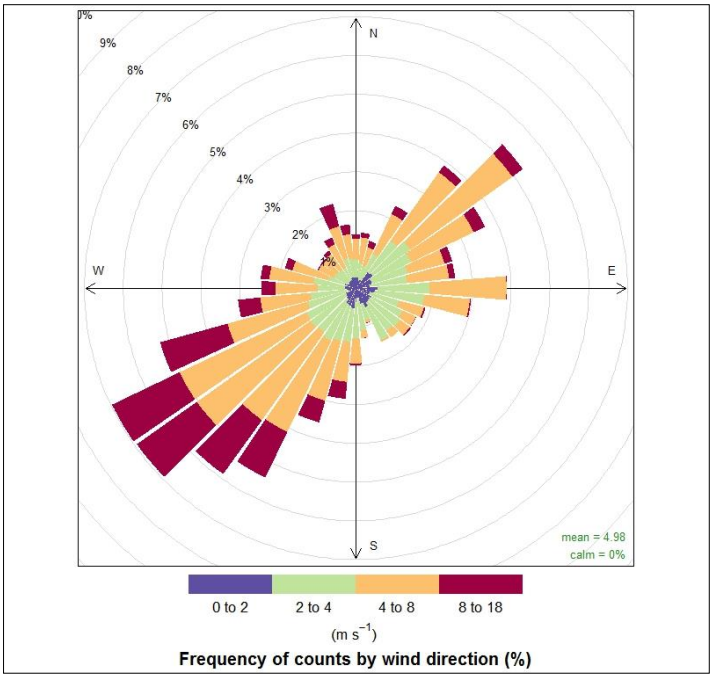



*Figure 4-2 : Rose des vents au Cap Gris-Nez pour l'année 2013*

La rose des vents de l'année 2013 au Cap Gris-Nez (Figure 4-2) montre une prédominance des vents de secteur sud-ouest, et si la plupart présentent des vitesses faibles à moyennes comprises entre 4 et 8 m/s (15 à 30 km/h), il faut noter que c'est également sous ce secteur que sont relevés les vents plus forts (> 30 km/h). En région Nord-Pas-de-Calais, cette situation se révèle être associée très fréquemment à des conditions dépressionnaires. Sous ce secteur de vent sud-ouest, le site est exposé à des entrées maritimes venant de la Manche, voire de l'Océan Atlantique. A l'inverse, la rose des vents permet de distinguer le secteur nord-est, comme deuxième secteur en termes de fréquence. Celui-ci coïncide le plus souvent à des conditions anticycloniques, stables et sans précipitation. Dans ce cas, les vents véhiculent des masses d'air majoritairement continentales, ayant traversé le nord du pays, et venant de pays européens voisins, dont la Belgique, les Pays-Bas, l'Allemagne, voire encore de pays plus distants de notre région situés en Europe de l'est.

## 2. Concentrations en $PM_{10}$

### *2.1. Situation moyenne*

Dans le cadre de cette étude, il a été proposé de comparer les mesures de concentration de $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez avec celles d'autres stations régionales plus ou moins distantes du littoral (Figure 4-3). Il s'agit de stations péri-urbaines ou urbaines (Calais, Saint-Omer, Lens, Salomé) et d'une station rurale (Cartignies). Cette dernière présente la valeur de concentration moyenne annuelle la plus basse en 2013 (20,3 $\mu g.m^{-3}$), alors que la station du Cap Gris-Nez a enregistré une valeur de 22,8 $\mu g.m^{-3}$, très proche de celle de stations urbaines et péri-urbaines comme Saint-Omer, Salomé ou Lens. Seule la station

urbaine de Calais Berthelot (26,5 µg.m$^{-3}$) se distingue par une valeur moyenne annuelle supérieure de 3,7 µg.m$^{-3}$ à celle du Cap Gris-Nez (Figure 4-4).




*Figure 4-3 : Stations de mesures régionales Atmo Nord-Pas-de-Calais retenues pour la comparaison des concentrations en $PM_{10}$*

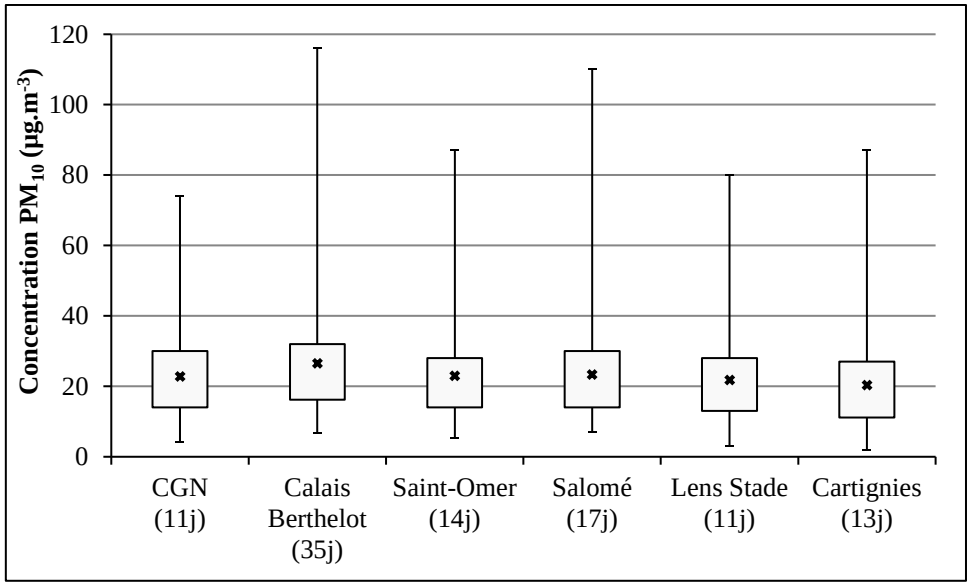



*Figure 4-4 : Concentrations minimum, 25$^{ème}$ percentile, moyenne, 75$^{ème}$ percentile et maximum (de bas en haut) des concentrations en $PM_{10}$ et nombre de jours de dépassement du seuil de 50 µg.m$^{-3}$ entre parenthèses au Cap Gris-Nez (CGN) et au niveau de 5 stations du réseau atmo Nord-Pas-de-Calais en 2013*

A l'échelle de notre région et au cours de ces dernières années, il a été observé des concentrations de 1 à 5 µg.m$^{-3}$ plus élevées au niveau des stations de proximité automobile qu'à celui des stations urbaines, péri-urbaines et industrielles, elles-mêmes présentant un niveau plus élevé que les stations rurales. En région Nord-Pas-de-Calais, les concentrations moyennes annuelles de $PM_{10}$ en 2013 étaient proches de celles relevées en 2012, mais légèrement inférieures à celles de 2011 (Chapitre 1, partie 2.3.1 et (Atmo, 2013)). Ainsi, les moyennes annuelles régionales de 2013 ont atteint 21 µg.m$^{-3}$ pour les stations rurales (cas de Cartignies), 24 µg.m$^{-3}$ tant pour les stations péri-urbaines, urbaines et celles de proximité industrielle et enfin 28,5 µg.m$^{-3}$ pour les stations de proximité automobile. Ces valeurs demeurent en dessous de la valeur réglementaire limite de 40 µg.m$^{-3}$ en moyenne annuelle. Les

deux stations rurales régionales (Cartignies et Campagne les Boulonnais) ont enregistré des concentrations moyennes similaires.

### *2.2. Evolution temporelle et saisonnière des concentrations de $PM_{10}$*

Les concentrations journalières de $PM_{10}$ relevées au niveau des 6 stations retenues montrent des évolutions relativement simultanées et monotones (Figure 4-5). Peu d'écarts de concentration sont observés d'une station à l'autre. Ainsi, les minima et les maxima de concentration sont très souvent relevés les mêmes jours sur les différentes stations. Sur le site du Cap Gris-Nez, 11 jours de dépassement de la valeur limite de 50 $\mu g.m^{-3}$ en $PM_{10}$ ont été observés pour l'année 2013.

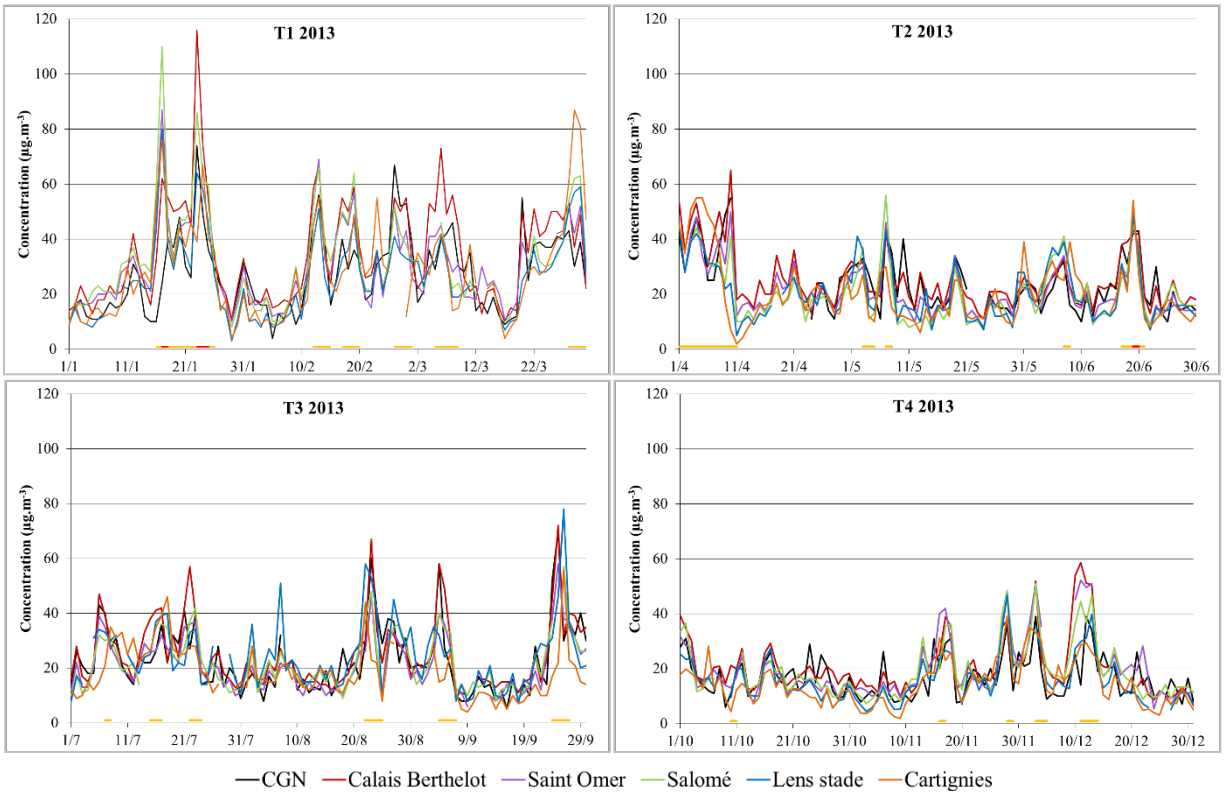



*Figure 4-5 : Evolution de la concentration en $PM_{10}$ au CGN et sur 5 stations atmo NPdC au cours de chacun des trimestres de l'année 2013. Les traits orange et en rouge sous les courbes représentent les périodes de dépassement des seuils d'information et de recommandation et d'alerte, respectivement.*

De même, les épisodes de pollution sont intervenus de manière assez simultanée sur l'ensemble des stations, ce qui reflète que ces phénomènes ne se limitent pas à certaines agglomérations mais s'étendent plutôt à l'échelle régionale. En 2013, 26 épisodes de pollution par les $PM_{10}$, représentant 85 jours de dépassement du seuil d'information et de recommandation, ont ainsi été observés, dont un seul était restreint à l'agglomération dunkerquoise, selon les mesures atmo NPdC. Ces jours de dépassement ont été enregistrés chaque mois, sous la forme de un ou plusieurs épisodes. (Figure 4-6).

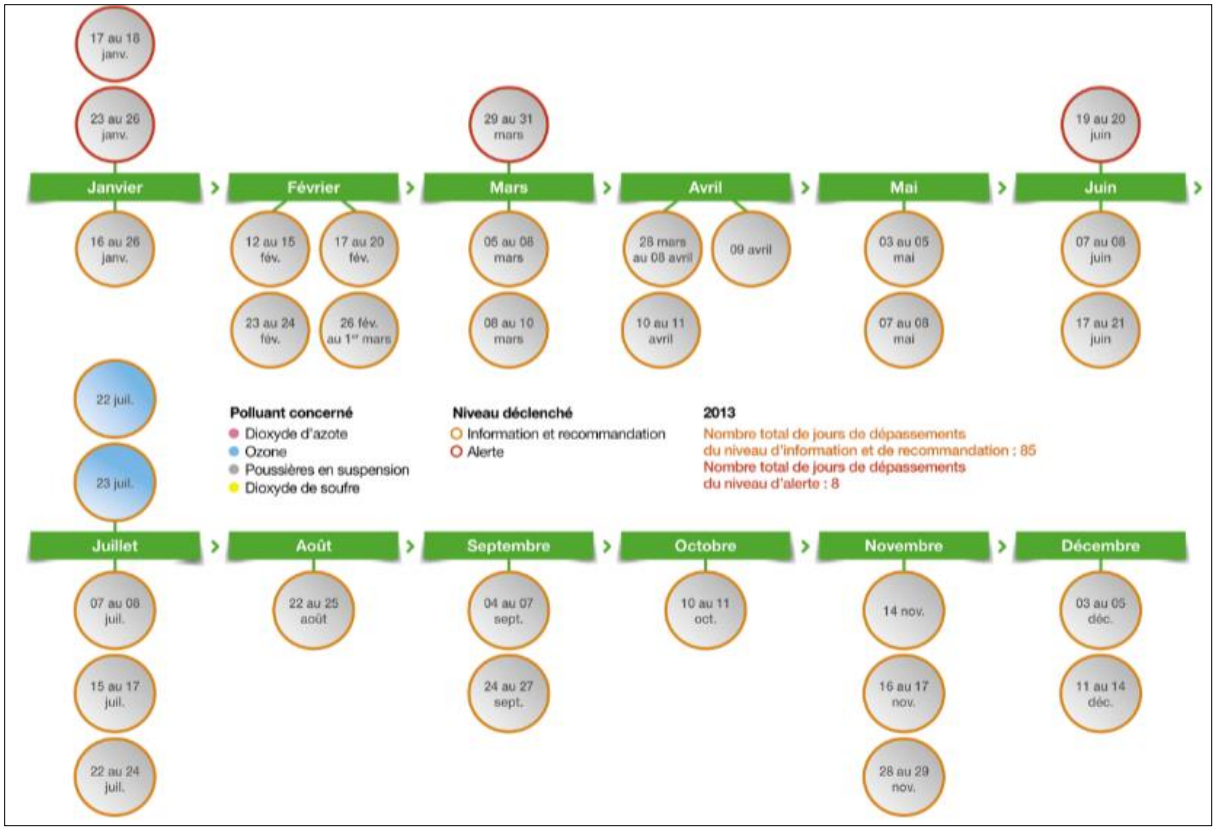



*Figure 4-6 : Episodes de pollution au cours de l'année 2013 en Région Nord-Pas-de-Calais (Atmo, 2013)*

Rappelons que le déclenchement de la procédure d'information et de recommandation intervient lorsque deux stations régionales mesurent des concentrations supérieures à 50 $\mu g.m^{-3}$ simultanément en moyenne glissante sur 24h (Chapitre 1 partie 1.5). Le déclenchement de la procédure d'alerte a lieu lorsque le seuil de 80 $\mu g.m^{-3}$ est franchi.

Le nombre total de jours de pollution aux particules fines, avec déclenchement du seuil d'information et de recommandation, a augmenté, de 77 jours à 85 jours de 2012 à 2013, avec toutefois une diminution notable du nombre de jours de pollution ayant atteint le seuil d'alerte passant de 21 jours en 2012 à 8 jours en 2013. Plus précisément, le seuil d'alerte a été atteint pour les particules $PM_{10}$ à 4 reprises en 2013, dont trois fois pour la région entière et une fois pour l'agglomération dunkerquoise. L'épisode de pollution le plus long de l'année s'est étendu du 16 au 26 janvier 2013 pour les $PM_{10}$ (avec le dépassement successif des deux niveaux). Cette situation a été favorisée par une absence de précipitation et des vents faibles. L'épisode a concerné la moitié nord de la France mais également des pays voisins (Belgique, Allemagne) qu'il a touché dans un premier temps (Prev'air). Dans le Nord-Pas-de-Calais, il a d'abord touché les agglomérations de Lens, Douai et Valenciennes, puis s'est étendu à toute la région. Au cours de cet épisode hivernal, le réseau atmo NPdC a constaté une part importante de la fraction des particules $PM_{2,5}$ dans les particules $PM_{10}$. On relève une succession de six épisodes de moindre ampleur entre le 12 février et le 10 mars (Figure 4-5 et Figure 4-6). (Atmo, 2013)

Un épisode avec déclenchement du seuil d'alerte est intervenu entre le 29 et le 31 mars 2013. Au cours des trimestres 2 et 3, les épisodes relevés restent très proches de la limite journalière de 50 $\mu g.m^{-3}$, à l'exception de ceux du 22 au 25 août, du 4 au 7 septembre et du 24 au 27 septembre. L'automne 2013 a été caractérisé par une succession de périodes dépressionnaires qui ont favorisé la dispersion et l'abattement des particules. Les épisodes de pollution relevés à la fin de l'automne ont été de durée relativement courte, sans déclenchement du seuil d'alerte dans la région Nord-Pas-de-Calais.

La concentration moyenne en $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez en 2013 est de 22,8 $\mu g.m^{-3}$. L'étude de la rose de concentration en $PM_{10}$ montre que les concentrations moyennes de particules mesurées diffèrent selon la direction et la vitesse des vents (Figure 4-7). Les valeurs de concentration les plus élevées sont enregistrées sous le secteur NE à SE, associées à des vitesses de vent comprises entre 0 et 12 m/s. Deux situations sont à distinguer lorsque les vents viennent de la Manche et de la Mer du Nord. Quelle que soit la vitesse de vent, la concentration de $PM_{10}$ demeure inférieure à 20 $\mu g.m^{-3}$ sous le secteur ouest à nord. A l'inverse, celle-ci semble dépendre de la vitesse du vent par secteur SO (concentration de 25 $\mu g. m^{-3}$ pour des vitesses de vent comprises entre 10 et 15 m/s), en raison probablement de la contribution des embruns marins dont la formation est facilitée par des vents forts. Nous pouvons constater ici que la concentration en $PM_{10}$ relevée sur la côte par vent provenant de la façade maritime est loin d'être négligeable.

Pour les sites de comparaison retenus pour la Figure 4-7, comme au Cap Gris-Nez, le secteur NE à SE présente les concentrations de $PM_{10}$ les plus élevées et les concentrations les plus faibles pour les autres secteurs de vent. Ainsi, Il faut noter qu'indépendamment de la typologie des stations, la distribution globale des concentrations en $PM_{10}$ en fonction de l'orientation de vent est similaire. Cependant certaines différences peuvent être relevées. Par secteur ouest à nord, la concentration moyenne de $PM_{10}$ atteint jusque 20 $\mu g.m^{-3}$ sur les sites de Saint-Omer, Lens et Cartignies, alors qu'elle est inférieure au Cap Gris-Nez. Les trois premiers sites sont situés à l'intérieur des terres et sont donc susceptibles de rencontrer des conditions différentes de circulation des masses d'air et d'être influencés par davantage de sources d'émissions locales sous ce secteur en comparaison au Cap Gris-Nez.

Il apparait enfin que par des vitesses de vent élevées de secteur sud-ouest, à mesure que l'on s'éloigne de la côte (CGN → Saint-Omer → Lens → Cartignies), les concentrations de $PM_{10}$ décroissent, pour finalement tomber sous 10 $\mu g.m^{-3}$. Cette évolution laisse suggérer une influence moindre de la contribution maritime directe à mesure que l'on rentre dans les terres.

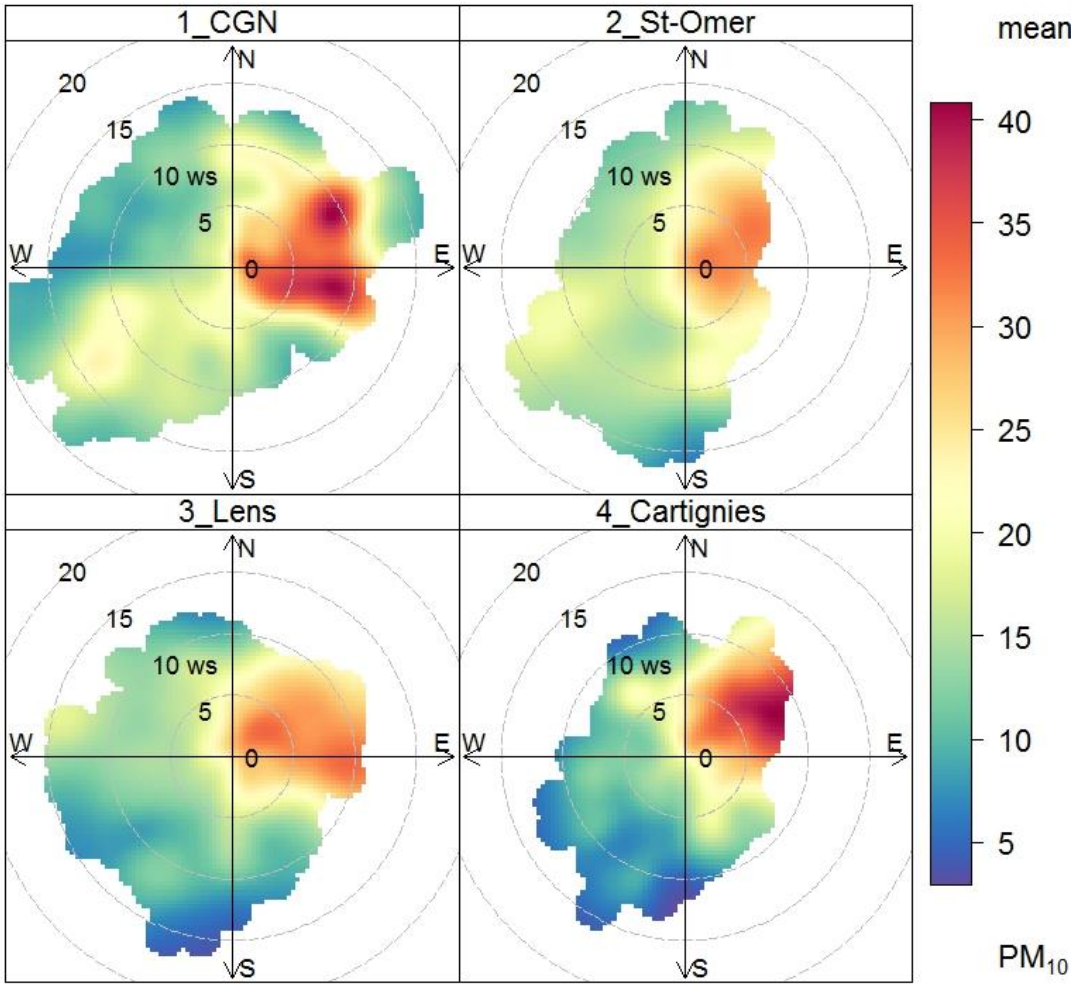



*Figure 4-7 : Rose de concentration en $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 ($\mu g.m^{-3}$) et comparaison avec les sites de Saint-Omer, Lens et Cartignies*

En 2013, la concentration moyenne annuelle de $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez a atteint 22,8 $\mu g.m^{-3}$. Ce niveau se situe entre la valeur relevée sur le site rural de Cartignies (20,3 $\mu g.m^{-3}$) et celles de sites urbains comme Saint-Omer (22,9 $\mu g.m^{-3}$) ou Calais Berthelot (26,5 $\mu g.m^{-3}$).

En 2013, 26 épisodes de pollution concernant les $PM_{10}$ ont été observés dans les stations du Nord-Pas-de-Calais, représentant au global 85 jours ayant entrainé un déclenchement de la procédure d'information et de recommandation. Les concentrations moyennes journalières y évoluent le plus souvent en suivant la même tendance, et le secteur de vent NE-SE est responsable des concentrations maximales indépendamment de la typologie des stations, ce qui illustre l'existence de phénomènes d'ampleur régionale.

Sur le site du Cap Gris-Nez, le seuil de 50 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne journalière a été dépassé à 11 reprises en 2013. Les concentrations de $PM_{10}$ relevées par des vents provenant de la façade maritime ne sont pas négligeables et peuvent atteindre 25 $\mu g.m^{-3}$.

# 3. Composition chimique

## *3.1. Moyenne annuelle*

Pour l'année 2013, 184 échantillons ont été analysés, parmi lesquels 122 représentent la sélection systématique de 1 jour sur 3. Rappelons que les autres échantillons correspondent aux jours de dépassement et à d'autres permettant de prendre en compte des secteurs de vent insuffisamment considérés en suivant les deux premiers critères. Une comparaison de la rose des vents pour la sous-série de 122 jours à celle obtenue pour l'année montre qu'elles sont similaires. La moyenne de concentration en $PM_{10}$ en considérant ces 122 jours est de 24,2 $\mu g.m^{-3}$, et apparaît légèrement supérieure (+7%) à la valeur moyenne annuelle de 22,8 $\mu g.m^{-3}$ calculée en considérant l'ensemble des mesures effectuées au cours de l'année 2013. Nous vérifions ainsi que la sous-série d'échantillons retenue pour analyse chimique est assez bien représentative des conditions relevées en moyenne sur l'ensemble de l'année.

Le tableau 4-1 présente les concentrations moyennes des espèces chimiques dans les $PM_{10}$ en ne considérant que les 122 échantillons (systématique de 1j/3). Ainsi, nous observons que la masse des $PM_{10}$ est expliquée à 68,6% en moyenne par 6 espèces uniquement : $NO_3^-$, OC, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $Na^+$ et $NH_4^+$. Les autres espèces analysées contribuent peu à la masse totale de particules en suspension : entre 0,2 et 1,3% pour Al, Fe, Mg, K, Ca et EC, entre 0,01% et 0,23% pour les traceurs de combustion de biomasse et moins de 0,1% pour les traceurs des émissions biogéniques primaires et les éléments traces métalliques. Néanmoins, leur suivi s'avère important car certaines de ces espèces chimiques sont spécifiques à des sources d'émission en particulier, et l'exploitation de ce type de données est essentielle pour l'identification ainsi qu'à la quantification de leur contribution. De plus, certains éléments, à savoir Pb, Ni, As et Cd font l'objet d'une réglementation et nécessitent un intérêt tout particulier en dépit de leur faible contribution à la masse de $PM_{10}$. Pour le Cap Gris-Nez en 2013, les valeurs de concentration de ces éléments apparaissent bien inférieures aux valeurs limites annuelles fixées à 250 $ng.m^{-3}$, 20 $ng.m^{-3}$, 6 $ng.m^{-3}$ et 5 $ng.m^{-3}$ respectivement pour les éléments Pb, Ni, As et Cd.

Lors de la combustion du bois, des émissions atmosphériques très spécifiques se produisent sous la forme de sucres, comme le lévoglucosan, le mannosan et le galactosan. Ces derniers se forment principalement au moment de la dégradation thermique de la cellulose et de l'hémicellulose (Fraser and Lakshmanan, 2000; Fuller et al., 2014; Puxbaum et al., 2007; Schauer et al., 2001; Schmidl et al., 2008; Simoneit, 2002). De manière générale, on relève en ordre décroissant de concentration : lévoglucosan > mannosan > galactosan, avec des concentrations en moyenne annuelle au Cap Gris-Nez de 55,2 $ng.m^{-3}$, 7,6 $ng.m^{-3}$ et 3,2 $ng.m^{-3}$ respectivement. A titre de repère, ces niveaux de concentration sont supérieurs à ceux d'éléments traces métalliques, en particulier dans le cas du lévoglucosan.

*Tableau 4-1 : Concentrations moyennes (arithmétiques et géométriques), médianes, écart-types ($\mu g.m^{-3}$) et contributions moyennes (%) des espèces chimiques dans les $PM_{10}$ collectées 1j/3 au CGN en 2013 (122 échantillons) ; $[PM_{10}]moy = 24,2\ \mu g.m^{-3}$*

| Espèce | Moyenne arithmétique ($ng.m^{-3}$) | Moyenne géométrique ($ng.m^{-3}$) | Médiane ($ng.m^{-3}$) | Ecart-type ($ng.m^{-3}$) | %$PM_{10}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ca^{2+}$ | 210 | 155 | 138 | 258 | 0,9% |
| $Cl^-$ | 2482 | 1148 | 1442 | 2558 | 10,3% |
| $K^+$ | 140 | 118 | 119 | 89,7 | 0,6% |
| $Mg^{2+}$ | 245 | 182 | 179 | 185 | 1,0% |
| $Na^+$ | 2105 | 1594 | 1613 | 1517 | 8,7% |
| $NH_4^+$ | 1937 | 777 | 876 | 2539 | 8,0% |
| $NO_3^-$ | 5155 | 2829 | 2390 | 5922 | 21,3% |
| $SO_4^{2-}$ | 3009 | 2396 | 2216 | 2467 | 12,4% |
| EC | 317 | 219 | 243 | 282 | 1,3% |
| OC | 2140 | 1529 | 1440 | 2046 | 8,8% |
| Ag | 0,04 | 0,02 | 0,03 | 0,06 | < 0,001% |
| Al | 74,6 | 42,9 | 51,53 | 85,8 | 0,3% |
| As | 0,29 | 0,10 | 0,14 | 0,38 | 0,001% |
| Ba | 1,85 | 0,50 | 0,58 | 3,13 | 0,008% |
| Bi | 0,21 | 0,01 | 0,01 | 0,44 | 0,001% |
| Cd | 0,11 | 0,04 | 0,04 | 0,15 | < 0,001% |
| Ce | 0,12 | 0,05 | 0,07 | 0,12 | < 0,001% |
| Co | 0,18 | 0,11 | 0,12 | 0,20 | 0,001% |
| Cr | 1,06 | 0,73 | 0,97 | 1,06 | 0,004% |
| Cu | 2,22 | 1,01 | 1,13 | 3,08 | 0,009% |
| Fe | 104 | 50,9 | 48,6 | 130 | 0,4% |
| La | 0,17 | 0,11 | 0,13 | 0,13 | 0,001% |
| Mn | 4,31 | 1,39 | 1,37 | 7,03 | 0,018% |
| Ni | 4,69 | 2,49 | 3,11 | 5,12 | 0,019% |
| Nb | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | < 0,001% |
| P | 11,0 | 7,42 | 7,39 | 12,8 | 0,045% |
| Pb | 4,67 | 2,51 | 2,52 | 5,62 | 0,019% |
| Rb | 0,29 | 0,17 | 0,14 | 0,34 | 0,001% |
| Sb | 0,59 | 0,32 | 0,40 | 0,61 | 0,002% |
| Sc | 2,77 | 1,48 | 2,93 | 2,76 | 0,011% |
| Sn | 0,69 | 0,30 | 0,35 | 0,88 | 0,003% |
| Sr | 1,75 | 1,45 | 1,60 | 1,05 | 0,007% |
| Te | 0,21 | 0,05 | 0,13 | 0,30 | 0,001% |
| Ti | 4,61 | 2,05 | 2,48 | 6,23 | 0,019% |
| Tl | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,05 | < 0,001% |
| V | 5,68 | 3,35 | 3,30 | 6,19 | 0,023% |
| Zn | 14,6 | 5,58 | 5,98 | 21,6 | 0,060% |
| Lévoglucosan | 55,2 | 9,1 | 13,0 | 110 | 0,228% |
| Mannosan | 7,6 | 2,1 | 3,0 | 12,2 | 0,031% |
| Galactosan | 3,2 | 0,2 | 0,4 | 7,2 | 0,013% |
| Arabitol | 10,7 | 2,3 | 2,8 | 25,1 | 0,044% |
| Mannitol | 10,7 | 3,6 | 4,1 | 20,0 | 0,044% |
| Glucose | 6,7 | 1,3 | 3,1 | 9,9 | 0,028% |
| Mannose | 1,9 | 0,2 | 0,9 | 2,8 | 0,008% |

La contribution des émissions naturelles végétales à la teneur en particules dans l'air a été relativement peu étudiée jusqu'à présent. Comme dans le cas de l'impact de la combustion de la biomasse, des études relativement récentes ont permis de proposer des traceurs d'émissions biogéniques primaires. Ceux-ci ont été recherchés dans des particules issues de fragments de végétaux mais aussi dans les sols qui renferment une fraction biologique. Les principaux traceurs biogéniques primaires proposés sont l'arabitol, le mannitol, le mannose et le glucose.

L'arabitol et le mannitol apparaissent comme deux traceurs de la présence de spores fongiques dans l'air (Bauer et al., 2008), sans exclure leur émission par les sols. Le mannose et le glucose sont davantage associés à la présence de pollens et de débris de végétaux (écorce et feuilles) (Simoneit et al., 2004; Speranza et al., 1997).

Des concentrations moyennes équivalentes d'arabitol et mannitol (10,7 $ng.m^{-3}$), ont été observées au Cap Gris-Nez en 2013, tandis que celles de glucose et de mannose atteignent 6,7 et 1,9 $ng.m^{-3}$.

Pour l'ensemble des espèces chimiques analysées et présentées dans le Tableau 4-1, une interprétation plus approfondie des niveaux de concentration est proposée dans les parties consacrées à l'étude des évolutions mensuelles et saisonnières (parties 3.2 et 3.3), puis dans celle s'intéressant à leur origine par secteur de vent (partie 3.4).

## *3.2. Evolution des moyennes mensuelles des concentrations atmosphériques*

Cette partie a pour objet de comparer les concentrations moyennes mensuelles des espèces chimiques de manière à examiner leur comportement au cours de l'année.

### 3.2.1. Ions inorganiques secondaires $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$

Les évolutions mensuelles des concentrations des trois espèces ioniques majeures ($SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$) sont présentées sur la Figure 4-8.

Les différences saisonnières apparaissent très marquées pour les espèces $NO_3^-$ et $NH_4^+$ en particulier avec la distinction de deux périodes pour lesquelles les valeurs de concentrations sont plus élevées que celles observées au cours de l'année. La première s'étend de janvier à mai 2013, avec des maxima en mars et avril, puis la seconde ne concerne que le mois de septembre 2013.

En hiver et au début du printemps, les maxima mensuels sont le reflet de certains épisodes de dépassement des valeurs limites journalières de $PM_{10}$ (Figure 4-5), et de la contribution élevée du nitrate d'ammonium dans les concentrations relevées. On rappelle que les espèces inorganiques secondaires résultent essentiellement de phénomènes de conversion gaz-particules à partir des oxydes d'azote ($NO_X$), du dioxyde de soufre ($SO_2$) et de l'ammoniac ($NH_3$) pour former des composés stables dans l'état particulaire, à savoir le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium dans une moindre mesure.

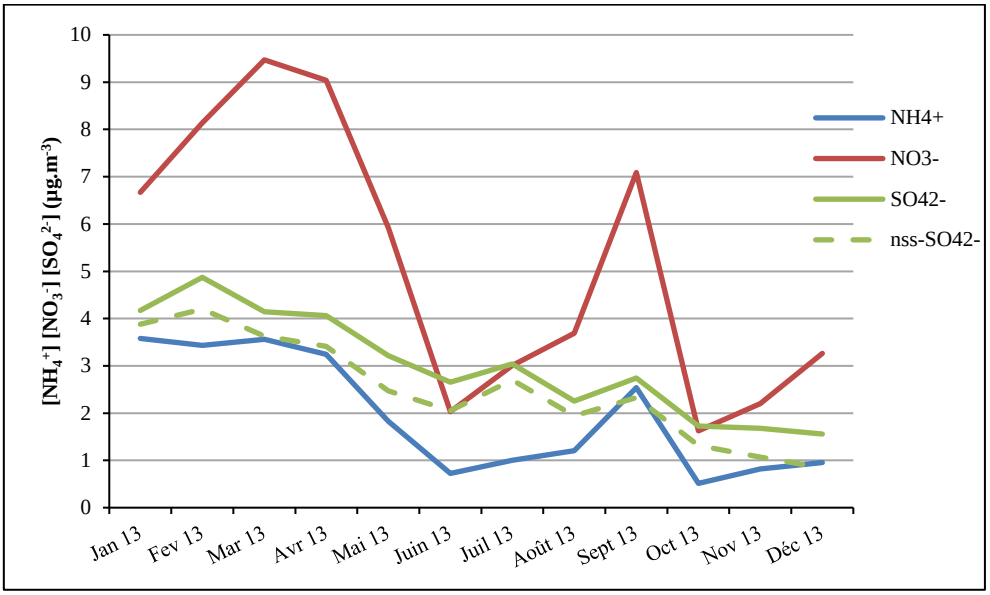



*Figure 4-8 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles en $NO_3^-$, $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$ et nss-$SO_4^{2-}$ ($SO_4^{2-}$ non marin, voir calcul partie 3.3.1.) dans les $PM_{10}$ ($\mu g.m^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013*

L'étude de la neutralisation de l'espèce $NH_4^+$ par les espèces $NO_3^-$ et $SO_4^{2-}$ montre un rapport proche de 1,05 (Figure 4-9) ; ceci montre que l'ammonium est majoritairement présent dans les particules sous les formes nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium. De plus, la comparaison des deux ratios considérant $SO_4^{2-}$ d'une part ou $SO_4^{2-}$ + $NO_3^-$ d'autre part permet d'estimer une distribution moyenne de l'ammonium entre les formes $NH_4NO_3$ et $(NH_4)_2SO_4$, d'environ 67% / 33%, respectivement. Exprimé en masse, ceci correspond à une répartition moyenne de 71% de $NH_4NO_3$ et 29% de $(NH4)_2SO_4$.

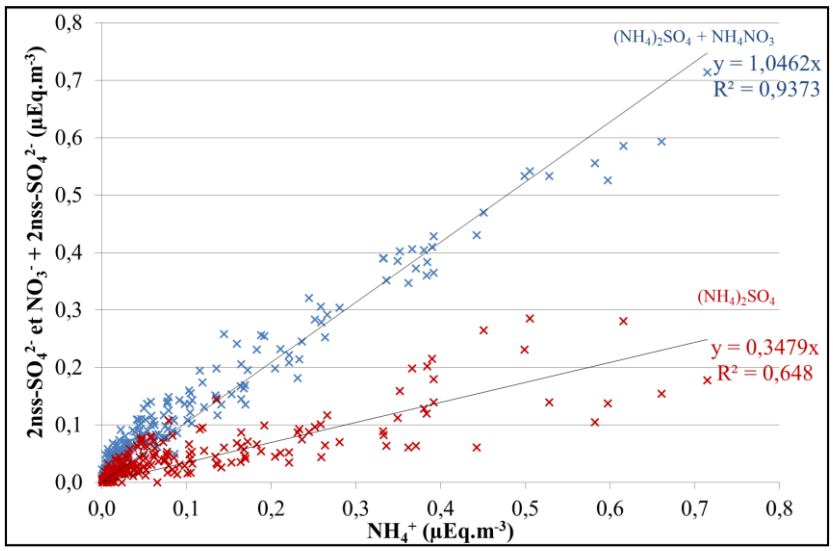



*Figure 4-9 : Neutralisation de $NH_4^+$ par les espèces $NO_3^-$ et nss-$SO_4^{2-}$ (sulfates non marins ; voir calcul partie 2.3.4) - site du Cap Gris-Nez, année 2013*

Les concentrations les plus élevées ont été relevées lors de périodes durablement sèches et pendant lesquelles la région a été soumise à des vents de nord-est à est ou a connu des périodes caractérisées par des vents faibles voire très faibles (cas du mois de septembre 2013) favorisant l'accumulation des polluants atmosphériques.

Il faut également souligner que le nitrate d'ammonium présente une stabilité dans l'état particulaire très dépendante de la température, ce qui tend à provoquer sa volatilisation en période chaude. Pour soutenir cette interprétation, mentionnons qu'une étude comparative des concentrations d'ions inorganiques secondaires a été menée sur des sites de même typologie au Royaume-Uni et en Espagne, sur une longue période (2005 - 2010). Les moyennes mensuelles des ions $NO_3^-$ diminuent plus nettement en période estivale en Espagne (concentration de $NO_3^- < 0,5$ µg.m$^{-3}$ pour le site urbain), où la température moyenne dépasse 25°C en juillet et août, alors que cette atténuation est moindre au Royaume-Uni (concentration de $NO_3^- \geq 1$ et 1,7 µg.m$^{-3}$ pour les sites rural et urbain, respectivement), où la température moyenne en été reste inférieure à 20°C (Revuelta et al., 2012). Cette dépendance de la stabilité du nitrate d'ammonium avec la température est donc proposée comme la raison principale de l'obtention de concentrations plus faibles en $NO_3^-$ et $NH_4^+$ entre juin et août 2013 au Cap Gris-Nez. Les valeurs plus faibles en novembre et décembre 2013 peuvent s'expliquer quant à elles par un nombre de jours de pluie plus nombreux favorisant l'abattement des particules.

L'évolution de la concentration moyenne mensuelle de l'espèce sulfate $SO_4^{2-}$ apparait plus monotone et montre une tendance décroissante au cours de l'année 2013. Les niveaux les plus élevés enregistrés lors de l'hiver 2013 coïncident avec les périodes de forte concentration de $PM_{10}$ et s'expliquent par l'influence de sources diverses, dont celle du chauffage, de la combustion de fiouls et des apports sur de longues distances.

Une comparaison de ces données avec celles disponibles pour des $PM_{2,5}$ prélevés dans des sites ruraux nationaux en 2013 (Jaffrezo et al., 2014) indique des tendances mensuelles identiques pour ces trois espèces. En particulier, les fortes concentrations relevées en mars 2013 sont du même ordre de grandeur que celles mesurées à Revin (Ardennes), Verneuil (Cher) et à Houdelaincourt (Meuse). Il apparait que les niveaux de concentration relevés au Cap Gris-Nez demeurent inférieurs à ceux du site de Revin, site également situé en moitié nord de la France. Cette différence pourrait être liée à la situation littorale du site du Cap Gris-Nez, davantage soumis à des périodes venteuses qui favorisent la dispersion des polluants. Toutefois, lors du mois de septembre 2013, de fortes concentrations des espèces $NO_3^-$ et $NH_4^+$ ne sont relevées qu'au Cap Gris-Nez et semblent correspondre à des jours de dépassement (24 au 27 septembre 2013), constatés de manière plus prononcée sur l'extrême nord de la France, et notamment en région Nord-Pas-de-Calais (Figure 4-5 et Figure 4-6). (atmo NPdC, 2013, 2014).

Le rapport $NO_3^-/SO_4^{2-}$ vaut en moyenne annuelle 1,71 (Tableau 4-1), cependant la proportion de $NO_3^-$ par rapport à $SO_4^{2-}$ n'apparait pas constante au cours de l'année (Figure 4-10). Nous constatons

que ce rapport passe par deux maxima proches de 2,3-2,5 (entre janvier et mai, puis en septembre), qui s'expliquent essentiellement par l'observation de concentrations élevées de $NO_3^-$ lors des épisodes de début de printemps et lors de celui survenu fin septembre (Figure 4-5). En revanche, il est observé une baisse significative du rapport en période estivale ($NO_3^-/SO_4^{2-}$ = 0,9-1). Comme cela a été discuté précédemment, ce comportement peut s'expliquer par l'instabilité du nitrate d'ammonium lors des mois de juin, juillet et août, caractérisés par des températures moyennes les plus élevées de l'année. Ces conditions de température affectent moins la concentration de sulfate en raison de la plus grande stabilité du sulfate d'ammonium dans l'état particulaire et la présence de sulfate dans certaines espèces primaires, comme les sels marins et le gypse. Des évolutions similaires ont été rapportées dans l'étude comparative menée en Espagne et en Angleterre entre 2005 et 2010, par (Revuelta et al., 2012).

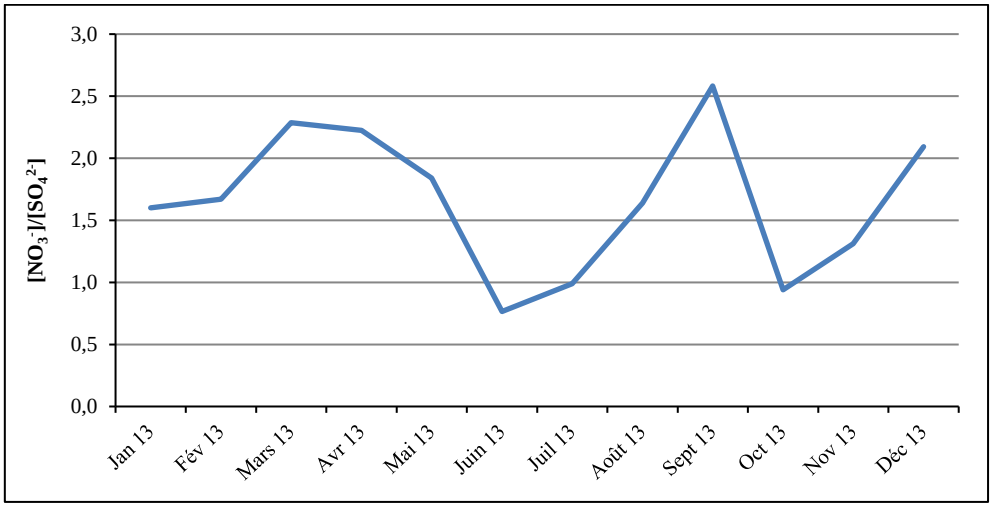



*Figure 4-10 : Evolution du rapport $NO_3^-/SO_4^{2-}$ au cours de l'année 2013 pour le site du Cap Gris-Nez*

### 3.2.2. Espèces caractéristiques des sels marins $Na^+$, $Cl^-$ et $Mg^{2+}$

Les évolutions mensuelles des concentrations des espèces $Na^+$, $Cl^-$ et $Mg^{2+}$, caractéristiques des sels marins, sont données sur la Figure 4-11. Cette représentation révèle une évolution synchrone des concentrations de ces trois espèces, avec la mise en évidence de maxima pour les mois de février et mai, d'un minimum en août, puis d'une forte élévation des concentrations sur la fin de l'année 2013.

Ces maxima de concentration de sels marins ne correspondent pas à ceux des ions inorganiques secondaires ($SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$) du fait que leurs origines sont bien différentes. Il semble également que l'évolution opposée entre sels marins et ions inorganiques secondaires puisse être reliée aux conditions météorologiques rencontrées (direction et vitesse de vent) qui sont favorables pour l'un quand elles sont défavorables pour l'autre.

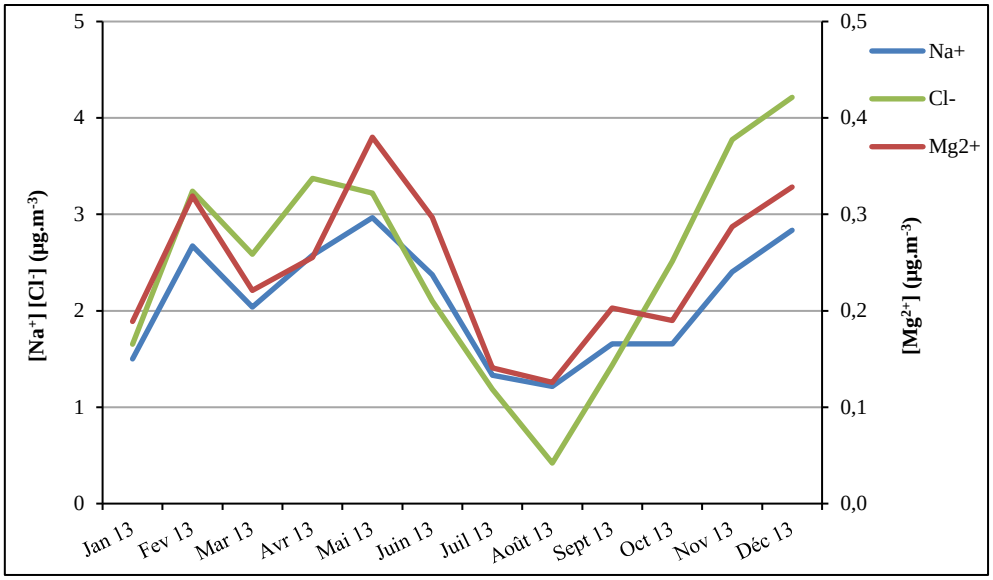



*Figure 4-11 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles en $Na^+$, $Cl^-$ et $Mg^{2+}$ ($\mu g.m^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013*

Les périodes de forte concentration de sels marins interviennent majoritairement au moment de périodes venteuses qui précèdent ou accompagnent parfois des périodes pluvieuses. Ainsi, il n'est pas surprenant que ces maxima de sels marins se situent en hiver et jusqu'au milieu du printemps, puis reprennent en automne.

Par ailleurs, il apparait nettement que les concentrations moyennes en $Cl^-$ sont supérieures à celles de $Na^+$ quand les concentrations des sels marins sont les plus élevées, alors que la situation s'inverse quand elles sont plus faibles, comme cela est observé en période estivale. Une situation où la concentration de $Cl^-$ est supérieure à celle de $Na^+$ correspond mieux à des sels marins fraichement émis dont la composition s'approche de celle de l'eau de mer, dans laquelle $Cl^-/Na^+ = 1,7$. Une évolution des sels marins dans l'atmosphère suite à une réaction chimique avec des espèces soufrées et/ou nitrées entraîne une diminution de ratio, en raison d'une perte de $Cl^-$ (Harkel, 1997; Ledoux, 2003; Zhao and Gao, 2008). Réagissant avec des espèces issues de sources anthropiques, le terme de « sels marins anthropisés » est souvent utilisé pour désigner ce type de particules. Comme le montre Figure 4-12, le rapport $Cl^-/Na^+$ est le plus bas en période estivale révélant que ces réactions interviennent aussi lorsque les procédés photochimiques sont les plus importants.

En comparaison avec les sites ruraux nationaux (Jaffrezo et al., 2014), des tendances similaires ont été observées au cours de l'année 2013, en mentionnant toutefois que les concentrations des sels marins sont plus élevées sur les sites les plus au nord (Revin, Verneuil et Houdelaincourt). Ceci s'expliquerait par une exposition plus fréquente de la moitié nord de la France aux dépressions atmosphériques venant d'ouest, notamment en automne et en hiver.

Il est également important de souligner que les valeurs de concentration moyennes des espèces $Na^+$, $Cl^-$ et $Mg^{2+}$ dans les $PM_{10}$ sont entre 3 et 8 fois supérieures par rapport à d'autres sites nationaux : trafic à Saclay et rural à Montagney (mesures effectuées en 2005 et 2006) (Gaudry et al., 2008). De même, l'étude Particul'air conduite en 2009 et 2010 avait mis en évidence l'existence d'un gradient de concentration en ion $Na^+$, de 1 à 1,5 $\mu g.m^{-3}$ à proximité des côtes, puis proche de 0,5 à 1 $\mu g.m^{-3}$ en s'éloignant de 300 km des côtes et en dessous de 0,5 $\mu g.m^{-3}$ pour les zones continentales plus retirées (Particul'air, 2011).

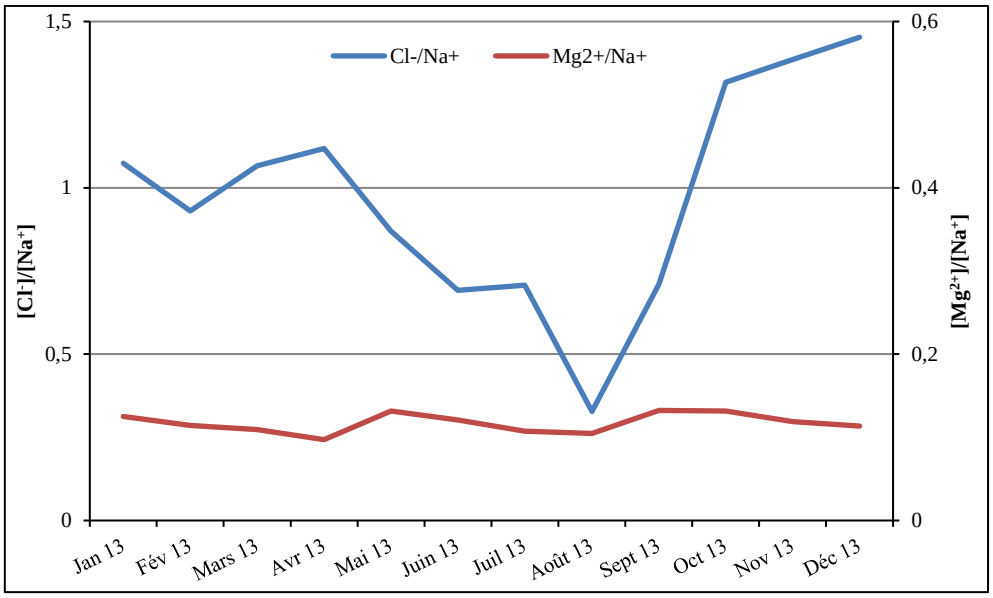



*Figure 4-12 : Evolution des rapports massiques $Cl^-/ Na^+$, $Mg^{2+}/ Na^+$ et écart-types dans les $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez pour l'année 2013*

Nos résultats montrent la forte influence des sels marins sur le site côtier du Cap Gris-Nez, sous l'influence d'apports de la Mer du Nord, de la Manche, voire de l'Océan Atlantique. De ce fait, contrairement aux sites implantés à l'intérieur des terres, l'origine marine de plusieurs espèces présentes dans l'eau de mer comme $Mg^{2+}$, $K^+$, $Ca^{2+}$ et $SO_4^{2-}$ y est plus conséquente. En effet, il a pu être déterminé qu'en moyenne au Cap Gris-Nez, le magnésium est exclusivement marin, à l'image de ce qui avait été observé en 2011 à Dunkerque ou Boulogne sur Mer (Kfoury, 2013). L'obtention d'un niveau constant du rapport $Mg^{2+}/ Na^+$, compris entre 0,09 et 0,12 (le rapport dans l'eau de mer vaut 0,12), corrobore cette observation (Figure 4-12). Dans le même sens, il a été possible d'estimer que 61% du potassium présente une origine marine, 41% dans le cas du calcium et enfin, 22% dans le cas du sulfate (voir le calcul des sels marins dans la partie 3.3.1.).

### 3.2.3. Espèces à dominante crustale Fe, Al et $Ca^{2+}$

Les évolutions mensuelles des concentrations des espèces Fe, Al et $Ca^{2+}$, sont données sur la Figure 4-13. Cette représentation révèle une évolution parfois synchrone pour ces espèces avec

l'observation de maxima pour les mois de février-mars et de septembre, tandis que des niveaux bas de concentration sont relevés en janvier, de la fin du printemps au milieu de l'été et en fin d'année 2013 (novembre et décembre). Les niveaux élevés sont enregistrés essentiellement sous des vents de secteur continental (nord-est à sud-est) et associés à des conditions anticycloniques. Ces cas de figure sont compatibles avec des phénomènes de remise en suspension et de transport des particules crustales. Un lien avec l'activité agricole en début de printemps et à l'automne pourrait en partie expliquer les élévations de concentrations en $Ca^{2+}$, Fe et Al.

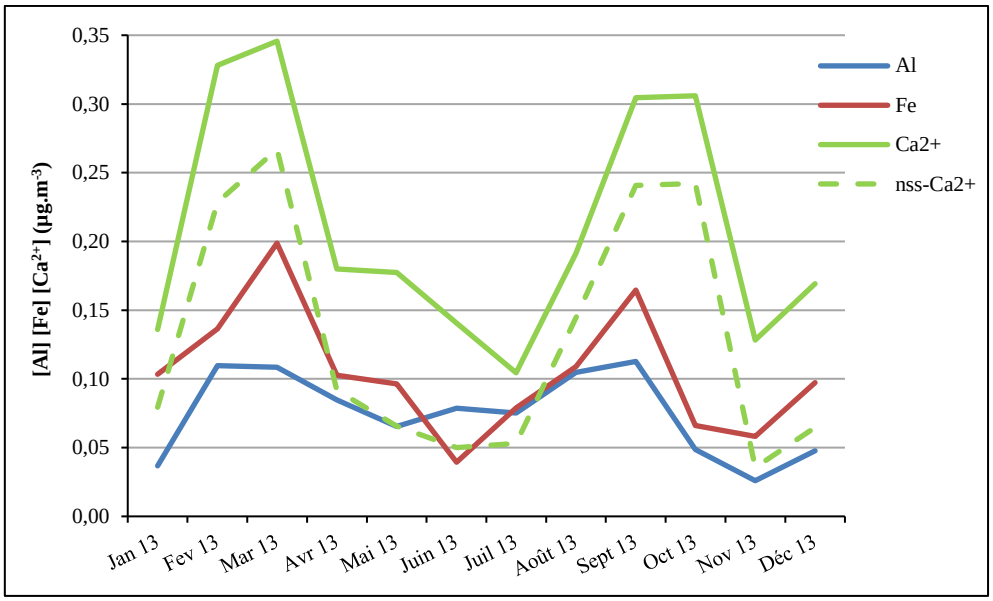



*Figure 4-13 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles (µg.m$^{-3}$) de Al, Fe, $Ca^{2+}$ et nss-$Ca^{2+}$ ($Ca^{2+}$ non marin, voir calcul partie 3.3.1.) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013*

L'élément calcium présente certaines particularités au niveau du profil temporel des concentrations, dans le sens où des concentrations élevées sont observées aux mois de février et mars, puis en septembre et octobre, après avoir enregistré des concentrations plus faibles en été. Outre une origine du calcium similaire à celle des éléments Al et Fe, ce comportement indique que d'autres sources sont également à prendre en compte pour expliquer ces concentrations. En effet, les sels marins contribuent à la concentration en calcium, avec une estimation de ss-$Ca^{2+}$ représentant 41% de $Ca^{2+}$ total (voir le calcul des sels marins dans la partie 3.3.1.). Par ailleurs, pour expliquer l'évolution de la concentration de nss-$Ca^{2+}$ (calcium non marin), on ne peut négliger une influence crustale locale en lien avec la position du site de mesures au cœur de la Côte d'Opale et où les sols sont parmi les plus calcaires en France (DREAL-NPdC, 2013).

### 3.2.4. Fraction carbonée OC et EC

Les évolutions mensuelles des concentrations de carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC) sont données sur la Figure 4-14, tandis que celles des traceurs organiques associés à

la combustion de biomasse (lévoglucosan, mannosan, galactosan) et d'origine biogénique primaire (arabitol, mannitol, mannose et glucose) apparaissent respectivement sur les Figure 4-15 et Figure 4-16.

Les évolutions des concentrations de OC et EC sont assez bien corrélées et font apparaitre des différences saisonnières très significatives. Des concentrations élevées de OC et EC sont observées jusque mars 2013. Après une baisse très nette au printemps, une élévation temporaire des niveaux de concentration de OC en particulier est observée en période estivale. Enfin, des valeurs sont à la hausse sur la fin de l'année 2013 (décembre).

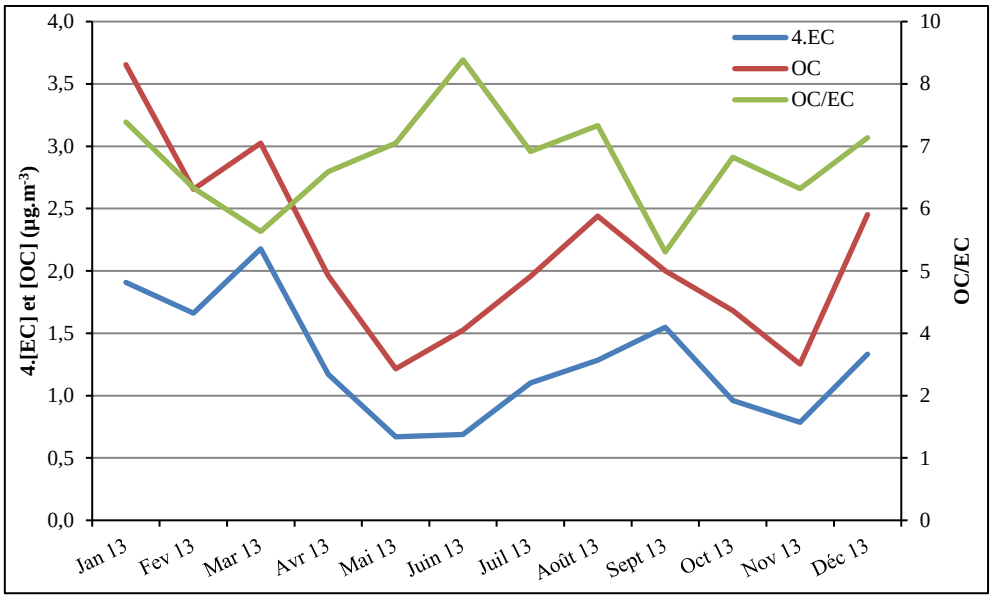



*Figure 4-14 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles de EC et OC et du rapport OC/EC au Cap Gris-Nez pour l'année 2013*

En parallèle, l'examen du rapport OC/EC permet de mettre évidence l'effet saisonnier de certains types de sources sur la composition de la fraction carbonée. Selon différents auteurs, il est connu que les émissions liées à la combustion des combustibles fossiles est plutôt caractérisé par un rapport OC/EC bas et proche de 0,5 (Fine et al., 2004), tandis que OC/EC tend vers 10 pour la combustion du bois (El Haddad, 2011). Dans le cas du transport maritime qui utilise des fiouls lourds, il est également rapporté des valeurs OC/EC élevées, (OC/EC >10) (Zhang et al., 2015). Notons enfin qu'un effet éventuel d'émissions biogéniques pourrait entrainer une élévation de la concentration de OC, notamment en période estivale, et de fait l'obtention de valeurs OC/EC élevées. La Figure 4-14 montre l'obtention de rapports OC/EC compris entre 5 et 8,5 au cours de l'année 2013. Plus précisément, le rapport OC/EC est supérieur à 7 en début d'année (janvier, février) puis en fin d'année, à partir d'octobre. Ce comportement pourrait être en partie lié à la combustion de biomasse en hiver, et l'analyse des traceurs comme le lévoglucosan permettra de soutenir cette hypothèse. Ce rapport apparait à des valeurs plus faibles, comprises entre 5 et 6 que pour les mois de mars et septembre. En fin de printemps et en été (mai à août), des valeurs élevées du rapport OC/EC sont à nouveau observées, pouvant

s'expliquer par une faible concentration de EC au printemps et une concentration de OC élevée en été en particulier en août. L'étude des traceurs comme le mannitol et l'arabitol sera menée par la suite de manière à évaluer l'effet des émissions biogéniques primaires sur la concentration de OC. Pour l'ensemble de l'année, l'obtention de valeurs OC/EC relativement élevées en comparaison de ce qui peut être relevé dans la littérature en milieu urbain ou à proximité d'axes routiers tendrait à montrer la faible contribution du trafic routier à la fraction carbonée sur le site du Cap Gris-Nez.

L'évolution mensuelle pour le Cap Gris-Nez (OC entre 1,2 et 3,7 $\mu g.m^{-3}$, EC entre 0,17 et 0,54 $\mu g.m^{-3}$) est globalement cohérente et comparable avec les tendances observées sur les autres sites ruraux nationaux (Jaffrezo et al., 2014) au cours de l'année 2013. Pour autant, le site du Cap Gris-Nez présente des valeurs du rapport OC/EC qui se situent toujours en limite haute en comparaison avec les données des autres sites ruraux nationaux. Cette situation pourrait être liée à la situation littorale de notre site d'étude et à sa forte exposition à des masses d'air issues de l'espace maritime, d'une part, avec une influence des émissions liées au trafic maritime et/ou d'autre part, une influence des émissions biogéniques marines (Gantt and Meskhidze, 2013).

### 3.2.5. Traceurs organiques de combustion de biomasse

Le lévoglucosan, le mannosan et le galactosan (Figure 4-15) montrent des concentrations plus élevées durant les saisons d'hiver, et particulièrement entre janvier et mars, puis en novembre et décembre 2013. A l'inverse, les niveaux de concentration sont très faibles l'été. Un comportement similaire a été observé dans quatre grandes villes françaises (Grenoble, Strasbourg, Paris et Lille) (Pissot et al., 2009) ou encore dans le cadre de l'étude menée sur le site CARA de Lens en 2011-2012 (Waked et al., 2014). Dans des pays voisins de la France, des évolutions saisonnières comparables ont été observées au Royaume-Uni (Harrison et al., 2012) et en Belgique (Maenhaut et al., 2012). De manière générale, on relève en ordre décroissant de concentration : lévoglucosan > mannosan > galactosan, en rappelant que leurs concentrations en moyenne annuelle atteignent au Cap Gris-Nez 55,2 $ng.m^{-3}$, 7,6 $ng.m^{-3}$ et 3,2 $ng.m^{-3}$ respectivement. Ces valeurs sont toutes plus faibles que celles mesurées sur les sites ruraux nationaux en 2013 (entre 91 et 199 $ng.m^{-3}$ en lévoglucosan ; entre 8,2 et 13,2 $ng.m^{-3}$ en mannosan et entre 3,5 et 7,3 $ng.m^{-3}$ en galactosan) (Jaffrezo et al., 2014).

Durant la période hivernale de 2013, les composés lévoglucosan et mannosan apparaissent bien corrélés entre eux, en présentant un rapport lévoglucosan/mannosan compris entre 9 et 10. Cette valeur est proche et légèrement supérieure à celle mesurée dans l'agglomération de Londres (7,1 – 7,8) entre 2009 et 2011(Fuller et al., 2014), mais inférieure à celle des mesures obtenues en 2013 pour les sites ruraux nationaux (19-27) (Jaffrezo et al., 2014). Selon la littérature, la valeur de ce rapport est reliée au type de bois utilisé, avec l'obtention de rapports lévoglucosan/mannosan élevés (≈15) pour des bois durs (Schmidl et al., 2008), comme le chêne ou le hêtre, et plus faibles ( 2 < lévoglucosan/mannosan < 6, (Engling et al., 2006; Schmidl et al., 2008) si des bois tendres, comme l'épicéa, sont utilisés. De

même, ce rapport dépend des conditions de combustion et du type de foyer utilisé (Hedberg Larsson et al., 2006). Pour le site du Cap Gris-Nez en 2013, un rapport lévoglucosan/mannosan proche de 10 reflète probablement l'effet de mélange d'émissions de combustion utilisant des bois durs et bois tendres.

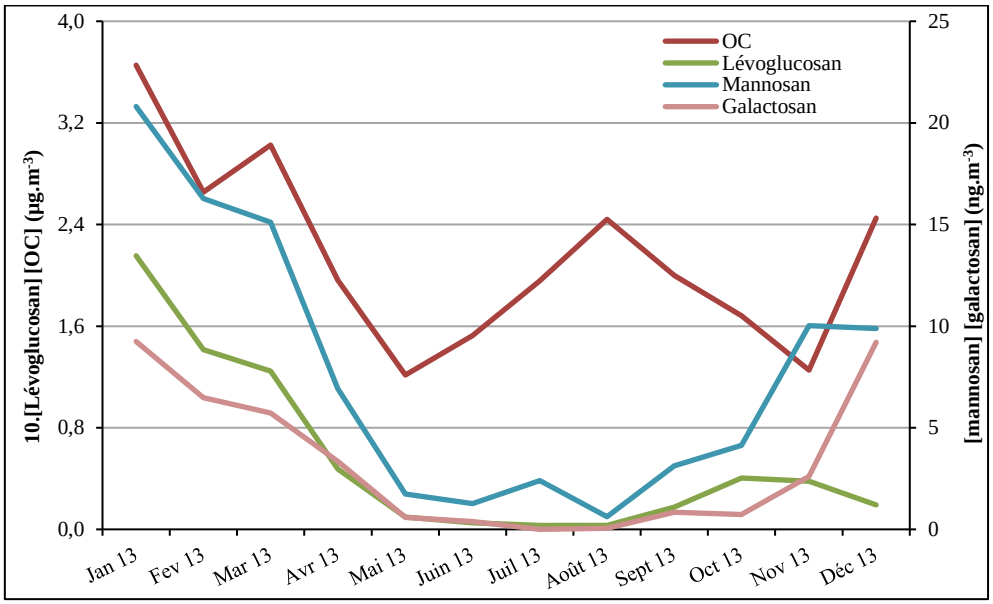



*Figure 4-15 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles de OC et des traceurs de combustion de biomasse (µg.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 – La concentration en lévoglucosan a été multipliée par 10 sur la figure*

Il apparait clairement que l'allure des concentrations de ces sucres suit celle de l'OC (à l'exception de la période estivale), ce qui montre que la combustion de la biomasse contribue de manière significative à la concentration en OC. Selon Fraser and Lakshmanan (2000), le lévoglucosan est stable dans l'atmosphère jusqu'à dix jours dans des conditions pourtant défavorables qui pourraient entrainer sa dégradation (conditions permettant l'hydrolyse en atmosphère acide et humide). Pour ces raisons, il est utilisé comme traceur de combustion de biomasse. De plus, différents travaux basés sur des mesures à l'émission ont proposé des relations pour déterminer la part de OC ou de $PM_{10}$ expliquée par la combustion de la biomasse, à partir de la concentration de lévoglucosan mesurée en air ambiant (Tableau 4-2).

Dans notre cas et en ne considérant que les estimations les plus proches les unes des autres, la part de OC attribuable à la combustion de biomasse représenterait ainsi entre 300 et 400 ng.m$^{-3}$, soit entre 15 et 20% du carbone organique. Le maximum de cette contribution est enregistré en janvier et représenterait entre 1185 et 1580 ng.m$^{-3}$, soit entre 32 et 43% du carbone organique.

*Tableau 4-2 : Part de OC ou $PM_{10}$ attribuable à la combustion de biomasse à partir de la concentration de lévoglucosan dans les $PM_{10}$ selon la bibliographie*

| **Référence** | **Relation** | **Estimation CGN 2013** |
|---|---|---|
| Puxbaum et al. (2007) | $[OC]_{comb\ biomasse}$ = [lévo] x 7,35 + 1,4. | 400 $ng.m^{-3}$ |
| Simoneit et al. (2004) | $[PM_{10}]_{comb\ biomasse}$ = [lévo] x 7,1 | 385 $ng.m^{-3}$ |
| Fine et al. (2004) | [lévo] x 7,1 < $[OC]_{comb\ biomasse}$ < [lévo] x 16,6 | entre 385 et 900 $ng.m^{-3}$ |
| Bauer et al. (2008) | $[OC]_{comb\ biomasse}$ = [lévo] x 5,52 (pin)<br>$[OC]_{comb\ biomasse}$ = [lévo] x 6,02 (chêne) | 300 $ng.m^{-3}$<br>326 $ng.m^{-3}$ |

3.2.6. Traceurs organiques biogéniques primaires

La Figure 4-16 montre que les niveaux de concentration d'arabitol, mannitol, glucose et mannose sont très faibles et ne fluctuent que très peu entre janvier et juin 2013. Une forte élévation de leurs concentrations en période estivale est observée notamment pour l'arabitol et le mannitol en août. Les composés présentent des niveaux de concentration très bas en novembre et décembre. Ces tendances illustrent clairement l'effet des émissions biogéniques primaires l'été et en période sèche.

Il est intéressant également de comparer ces évolutions avec celle de OC qui présente un maximum en période estivale qui ne s'expliquait pas par les émissions liées à la combustion de la biomasse. A cette période, la similitude des évolutions de concentration entre arabitol, mannitol et OC tend à révéler une contribution des espèces biogéniques primaires à la fraction organique OC.

En suivant l'approche suivie par Bauer et al. (2008), il est envisageable d'estimer la part des émissions biogéniques issues des spores fongiques sur la concentration en OC. A partir d'une analyse de spores fongiques et de leur composition, ces auteurs proposent d'accéder à cette estimation à partir de la relation $[OC]_{spores}$ = 4,5 x ([arabitol] + [mannitol]).

Ainsi, en moyenne annuelle, la part des spores fongiques ne représente que 4,5% du carbone organique OC. Lorsque la concentration de ces traceurs est la plus élevée, au mois d'août, il apparait que les spores fongiques permettent d'expliquer près de 17% de OC. Signalons ici que la source biogénique ne se limite pas aux seules spores fongiques et il est fort probable que celle-ci représente probablement plus que l'estimation donnée ci-dessus.

L'évolution temporelle des concentrations des composés biogéniques primaires au Cap Gris-Nez est similaire à celle du site de Houdelaincourt (Jaffrezo et al., 2014), avec l'obtention de concentrations identiques en mannitol en période estivale (août 2013). Pour ces deux sites, il n'est pas possible de préciser si ce phénomène s'explique par des apports régionaux, voire de plus longue distance, ou si des activités agricoles plus locales en sont à l'origine.

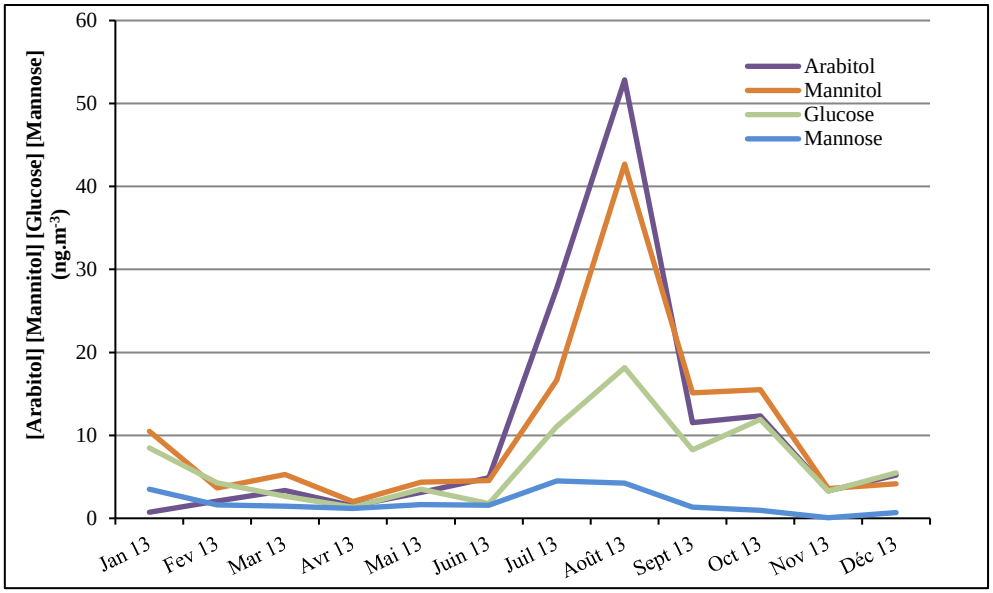



*Figure 4-16 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles en arabitol, mannitol, mannose et glucose (ng.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013*

### 3.2.7. Eléments issus de la combustion de fioul lourd utilisé pour le transport maritime : V, Ni et Co

Les évolutions mensuelles des concentrations des éléments V, Ni et Co proposés comme traceurs des émissions associées à la combustion de fioul lourd, utilisé notamment pour le transport maritime (Chapitre 3), sont données sur la Figure 4-17. Cette représentation révèle une évolution synchrone des concentrations des trois éléments V, Ni et Co avec l'enregistrement de valeurs les plus élevées entre avril et septembre et en particulier un pic pour le mois de juillet.

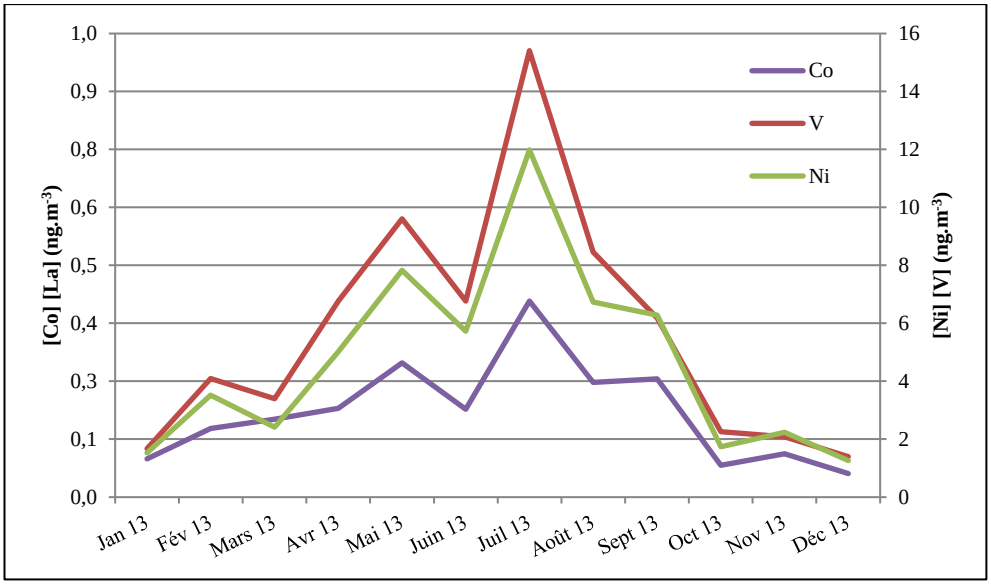



*Figure 4-17 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles en V, Ni et Co (ng.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez pour l'année 2013*

Ce profil temporel ne coïncide pas avec ceux précédemment décrits pour les ions inorganiques secondaires, les sels marins, les espèces crustales ou encore les espèces carbonées. Il apparait ainsi que l'on distingue nettement une influence plus marquée des émissions de la combustion de fioul lourd au printemps et en été. La concentration en V et Ni est ainsi près de 10 fois plus élevée en juillet qu'entre novembre et janvier. Cette observation ne s'explique que partiellement par une augmentation du trafic maritime en été par rapport à l'hiver. En effet, selon les données de l'organisation maritime britannique, le nombre de ferries n'est multiplié que par un facteur 1,5 entre janvier et juillet (MMO, 2014). Pour cette raison, il est suggéré que cet impact plus important des émissions liées au trafic maritime s'explique également par des conditions météorologiques moins propices à l'abattement ou à la dispersion des particules (peu de précipitations, vents de vitesse plus faible en été qu'en automne-hiver).

A notre connaissance et pour la première fois, il est mis en évidence une variation saisonnière de l'impact des émissions liées au trafic maritime en zone côtière de l'espace Manche-Mer du Nord.

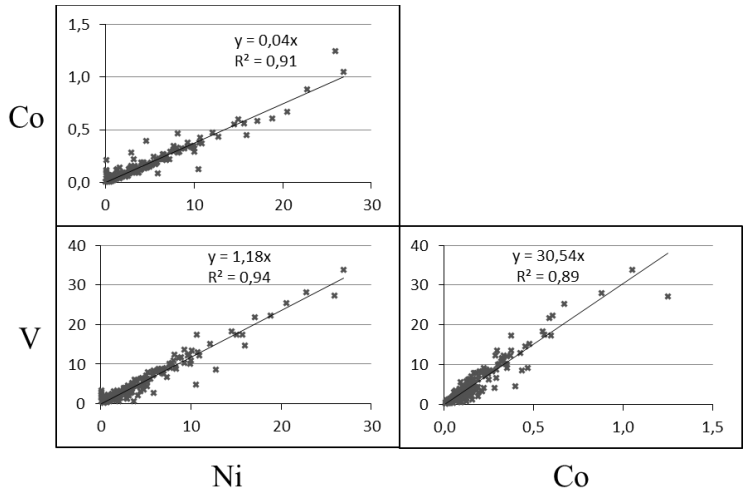



*Figure 4-18 : Corrélations entre les concentrations en Ni, V et Co (ng.m$^{-3}$)*

Afin de confirmer l'origine des éléments Ni, V et Co, nous avons voulu comparer le degré de corrélation entre ces éléments avec les observations faites dans le port de Calais, à proximité de la zone de départ et arrivée des ferries. Les corrélations entre ces trois éléments nickel, vanadium et cobalt sont quasiment identiques à celles obtenues dans le port de Calais (V/Ni = 1,2 ; Ni/Co = 25,7 et V/Co = 30,5) avec ($R^2 \geq 0,89$) (voir Figure 3-18). Ces observations confirment que les éléments V, Ni et Co sont caractéristiques des émissions liées à la combustion de fioul lourd utilisé par les bateaux et ces rapports entre éléments peuvent être considérés comme caractéristiques pour l'espace Manche-Mer du Nord.

Sur le site du Cap Gris-Nez en 2013, la masse des $PM_{10}$ est expliquée à 68,6% en moyenne par les 6 espèces chimiques : $NO_3^-$, OC, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $Na^+$ et $NH_4^+$. Hormis EC (1,3%), $Mg^{2+}$ (1%), $Ca^{2+}$ (0,9%), $K^+$ (0,6%), Al (0,3%), Fe (0,4%) et le lévoglucosan (0,2%), les autres espèces analysées représentent chacune moins de 0,1% de la masse de $PM_{10}$.

Les ions inorganiques secondaires ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $NH_4^+$) sont répartis en moyenne à raison de 69% en masse sous forme $NH_4NO_3$ et 31% sous forme $(NH_4)_2SO_4$ et leur contribution est plus importante en hiver et au printemps. Les périodes de forte concentration de sels marins ($Cl^-$, $Na^+$) ont été rencontrées en hiver, au printemps et à la fin de l'automne 2013, mais ne sont pas simultanées avec les épisodes de forte concentration en ions inorganiques secondaires. En période estivale, les sels marins sont retrouvés majoritairement dans leur forme anthropisée. Le carbone organique OC représente près de 9% de la masse des $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez. L'analyse des traceurs organiques a permis de montrer une contribution très significative de la combustion de la biomasse en hiver (par première approche, elle est estimée entre 32 et 43% de OC en janvier 2013, par rapport à 15-20 % en moyenne annuelle) et des émissions biogéniques primaires l'été (jusque 17% de OC en août 2013, par rapport à 4,5% en moyenne annuelle).

L'impact des émissions du trafic maritime, suivie par les espèces Ni, V et Co présente également un effet saisonnier avec un maximum pour la période estivale.

## *3.3. Répartition par groupe d'espèces chimiques*

L'exploitation des données de concentration montre que des espèces chimiques sont reliées entre elles selon leur origine. Il est possible d'en regrouper certaines en distinguant les sels marins, les poussières crustales, les aérosols inorganiques secondaires, les particules carbonées et les éléments traces. Cette approche nous permet d'estimer leur contribution à la masse de $PM_{10}$ (en comparant avec la quantité totale de $PM_{10}$ donnée par le MP101) et d'envisager une comparaison avec les observations disponibles pour d'autres sites d'études.

### 3.3.1. Méthodes de calcul

- **Les sels marins**

Les sels marins sont mis en suspension sous l'effet du vent sur la surface de la mer et par l'éclatement de bulles produites par les vagues (Blanchard and Woodcock, 1957). A l'émission, la composition chimique des sels marins est identique à celle de l'eau de mer (Seinfeld and Pandis, 2006). Le calcul de la concentration en sels marins (seasalt ou ss- en anglais) prend pour hypothèse que les ions $Na^+$, $Cl^-$ est $Mg^{2+}$ sont exclusivement associés à une origine marine. Les six ions majoritaires présent dans l'eau de mer ($Na^+$, $Cl^-$, $Mg^{2+}$, ss-$SO_4^{2-}$, ss-$K^+$, ss-$Ca^{2+}$) sont pris en compte dans le calcul de la concentration en sel marins. D'après (Bressi et al., 2013) :

$$[Seasalt] = [Na^+] + [Cl^-] + [Mg^{2+}] + [ss{-}K^+] + [ss{-}Ca^{2+}] + [ss{-}SO_4^{2-}]$$

Avec $[ss\text{-}K+] = 0{,}036[Na^+]$; $[ss\text{-}Ca^{2+}] = 0{,}038[Na^+]$ et $[ss{-}SO_4^{2-}] = 0{,}252[Na^+]$

Notons que ce type de relation considère les sels marins uniquement sous leur forme primaire et ne prend pas en compte leur forme anthropisée.

- **Les poussières crustales**

Le sol constitue une autre source naturelle importante de particules, ainsi de fines poussières peuvent être mises en suspension dans l'air par l'action du vent et/ou sous l'effet d'engins agricoles ou des véhicules.

La contribution de cette source est calculée d'après les constituants majoritaires de la croûte terrestre et leur abondance naturelle. Le silicium en est un des éléments majeurs. Cependant, dans notre étude, les filtres utilisés étant en fibres de quartz, il n'a pas été possible de déterminer la concentration en silicium dans les particules prélevées. La concentration en Si sera ici estimée indirectement à partir de l'aluminium et de l'abondance relative de ces éléments dans la croûte terrestre, en accord avec les travaux de Ghersi et al. (2012) :

$$[Poussières\ crustales] = 2{,}20[Al] + 2{,}49[Si] + 1{,}63[Ca^{2+}] + 2{,}42[Fe] + 1{,}94[Ti]$$

$$Avec\ [Si] = 3{,}92[Al]$$

- **Les aérosols inorganiques secondaires (AIS)**

Sont regroupés dans cette catégorie le nitrate, le sulfate non marin ($nss\text{-}SO_4^{2-}$) et l'ammonium qui leur est associé. Ces espèces sont formées principalement par conversion gaz-particules à partir du dioxyde d'azote, du dioxyde de soufre et de l'ammoniac.

$$[AIS] = [NO_3^-] + [nss\text{-}SO_4^{2-}] + [NH_4^+]$$

La concentration en sulfate non marin ($nss\text{-}SO_4^{2-}$) est donnée par :

$$[nss\text{-}SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [ss{-}SO_4^{2-}],$$

$$\text{soit} \quad [nss\text{-}SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0{,}252[Na^+]$$

- **Les espèces carbonées**

Le carbone est présent sous deux formes principales : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC) dont les proportions varient en fonction de l'origine. La combustion incomplète des combustibles fossiles et de la biomasse est notamment responsable des émissions de EC et OC. Leurs proportions dépendent de la nature des combustibles et des conditions de combustion. Les particules biogéniques primaires ou secondaires contribuent également à la teneur en OC.

La concentration en matière organique (OM) est calculée à partir de la concentration en carbone organique et d'un rapport OM/OC supérieur à 1 car la matière organique n'est pas constituée uniquement de carbone. Ce rapport varie en fonction de la distance entre les sources de matières organiques et le lieu de prélèvement. Ainsi, il s'élève avec l'éloignement des sources anthropiques et le vieillissement de l'aérosol organique dans l'atmosphère. D'après (Turpin and Lim, 2001), sa valeur est comprise entre 1,5 en zone urbaine, au plus près des émissions et 2,1 pour les aérosols collectés en zone rurale. Pour le site rural du Cap Gris-Nez, nous avons utilisé le ratio de 2,1.

### 3.3.2. Comparaison des répartitions et des concentrations

Ces calculs nous permettent d'avoir une estimation des concentrations des différents types de particules pour l'année 2013 (Figure 4-19) au cap Gris-Nez et de les comparer à celles obtenues dans d'autres études nationales et de pays voisins de la région Nord-Pas-de-Calais.

Pour 2013, au Cap Gris-Nez, les aérosols inorganiques secondaires (9,5 $\mu g.m^{-3}$) contribuent le plus à la concentration de $PM_{10}$, ils représentent 38% de leur masse. Les sels marins (5,5 $\mu g.m^{-3}$, 22%) et la matière organique (4,5 $\mu g.m^{-3}$, 18%) sont également deux constituants principaux des $PM_{10}$. Dans de moindres proportions, la part des poussières crustales s'élève à 1,5 $\mu g.m^{-3}$ (6%) et celle du carbone élémentaire EC à 0,3 $\mu g.m^{-3}$ (1%). Mentionnons que 15% de la masse des $PM_{10}$ en moyenne mesurée à partir de la technique de jauge béta (MP 101 M RST, Chapitre 2) ne sont pas expliqués par les analyses chimiques. Cette différence s'expliquerait essentiellement par la présence d'eau fortement liée aux particules (Harrison et al., 2003), sans ne pouvoir exclure une volatilisation partielle de composés organiques légers.

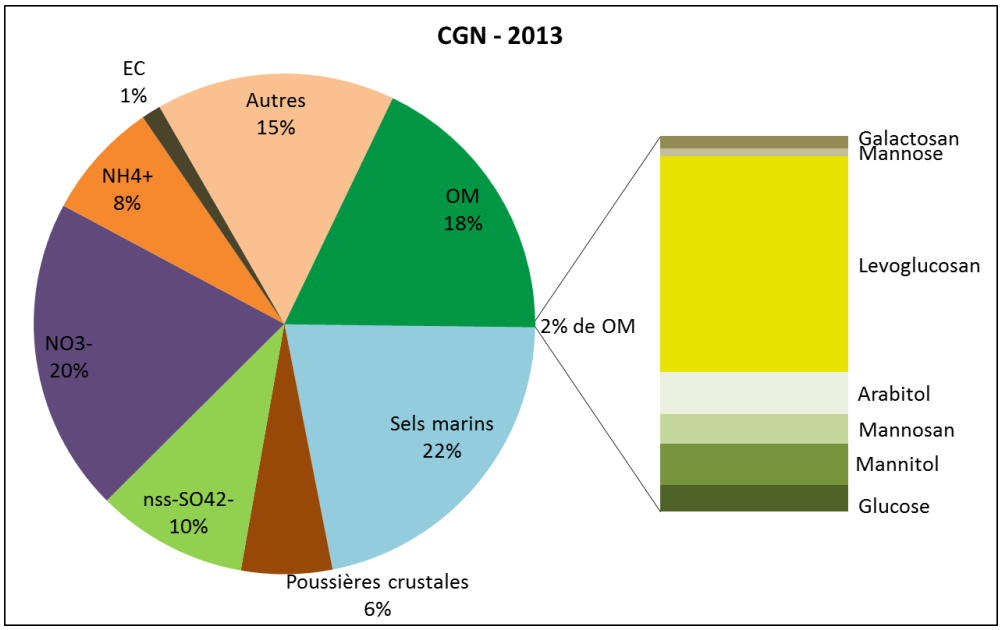



*Figure 4-19 : Répartition des $PM_{10}$ par type d'aérosol pour l'année 2013 au Cap Gris-Nez*

Nous avons voulu comparer ces résultats avec ceux obtenus dans le cadre d'études menées également sur de longues durées (Figure 4-20), non seulement dans la région Nord-Pas-de-Calais à Lens (site de fond urbain CARA, Waked et al. (2014)) mais aussi dans des régions ou pays voisins de notre site d'étude : Rouen (site de fond urbain CARA, (Favez et al., 2012a)), Flandre belge, (sites de typologies variées CHEMKAR, (Vercauteren et al., 2011)), Royaume Uni, site rural, 2005-2006 (Yin and Harrison, 2008).

Les aérosols inorganiques secondaires sont les constituants majoritaires des $PM_{10}$, quels que soient les sites considérés. La valeur la plus élevée est relevée sur le site belge et pourrait s'expliquer en partie par les conditions météorologiques rencontrées au cours de l'année 2007 qui ont été défavorables à l'abattement et la dispersion des PM. Pour les sites de comparaison, la matière organique apparait être le second contributeur à la masse des $PM_{10}$, ce qui constitue une différence avec les observations au Cap Gris-Nez. Il ressort nettement aussi que le carbone élémentaire est entre 3 et 4 fois plus concentré sur les sites de fond urbain, en comparaison avec le Cap Gris-Nez. Les principaux contributeurs à ces fractions particulaires sont des processus de combustion (trafic, chauffage domestique, industries). Il n'est donc pas surprenant d'enregistrer les concentrations les plus faibles d'OM et EC sur le site du Cap Gris-Nez.

Concernant les poussières crustales ou minérales, des concentrations plus élevées sur les sites de fond urbain (Rouen et Flandre belge) s'expliquent par la remise en suspension de particules notamment par le trafic, en accord avec des observations antérieures sur différents sites européens (Putaud et al., 2004). La valeur obtenue sur le site de Lens est relativement faible ; néanmoins, ceci est à rapprocher de la concentration moyenne de $PM_{10}$ de 21 $\mu g.m^{-3}$ mesurée en 2011-2012, contre 24,4 $\mu g.m^{-3}$ au Cap Gris-Nez en 2013.

Quant aux sels marins, leur niveau de concentration est généralement dépendant de la distance à la façade maritime des sites de mesure (Manders et al., 2010; Putaud et al., 2004). A titre de repère, une compilation de données sur les sels marins pour 89 sites européens et une modélisation à l'échelle de l'Europe de l'ouest, a permis d'estimer leur concentration à des valeurs comprises entre 0,3 et 13 $\mu g.m^{-3}$, avec en particulier des valeurs de l'ordre de 5 $\mu g.m^{-3}$ pour les côtes de la Mer du Nord (Manders et al., 2010). Des niveaux de concentration très proches sont enregistrés au niveau des sites de Rouen, Lens et en Flandres (entre 1,7 et 2,3 $\mu g.m^{-3}$) qui sont distants d'au moins 50 kilomètres de la côte tandis que la valeur de 5,5 $\mu g.m^{-3}$ observée au Cap Gris-Nez est directement liée au caractère très exposé aux entrées maritimes de ce site.

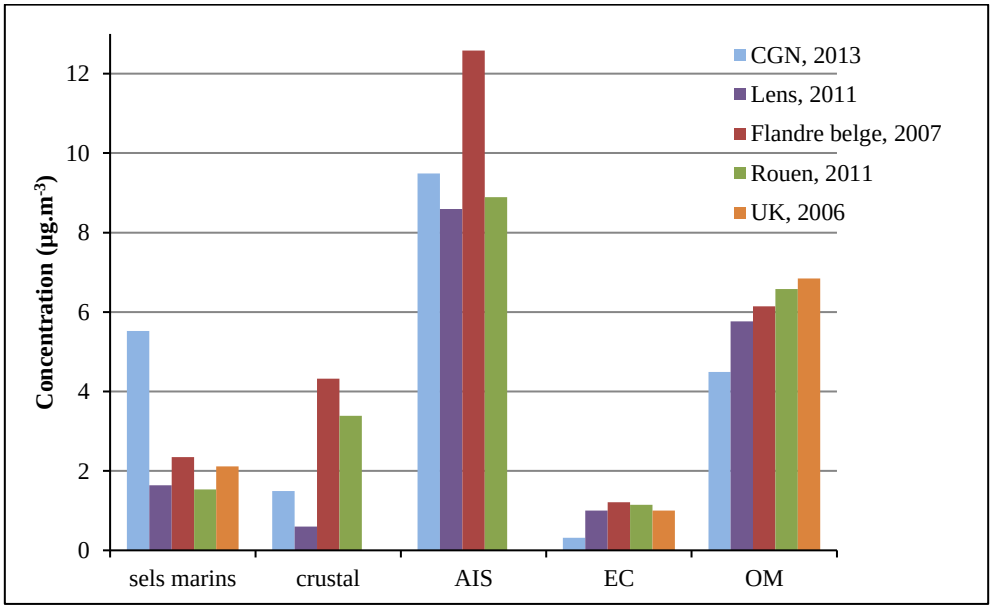



*Figure 4-20 : Comparaison de la concentration des différents groupes d'espèces chimiques (µg.m$^{-3}$) au Cap Gris-Nez avec d'autres sites*

- **Effets saisonniers**

Nous avons également calculé la répartition des groupes d'espèces chimiques au Cap Gris-Nez pour chaque trimestre 2013 (Figure 4-21). La part des sels marins est très variable : de 12% en été (T3) à 35% en automne (T4) pour une moyenne annuelle de 22%. La part des poussières crustales est, quant à elle, constante tout au long de l'année, proche de 6%. La part des ions inorganiques secondaires est très variable selon le trimestre. Elle va de 22% en automne (T4) à 49% en hiver (T1). Ceci est à mettre en relation avec la concentration totale en $PM_{10}$ qui va de 19 µg.m$^{-3}$ en automne (T4) à 28 µg.m$^{-3}$ en hiver (T1). Nous avons déjà vu que ces trois espèces chimiques représentent une grande part des $PM_{10}$.

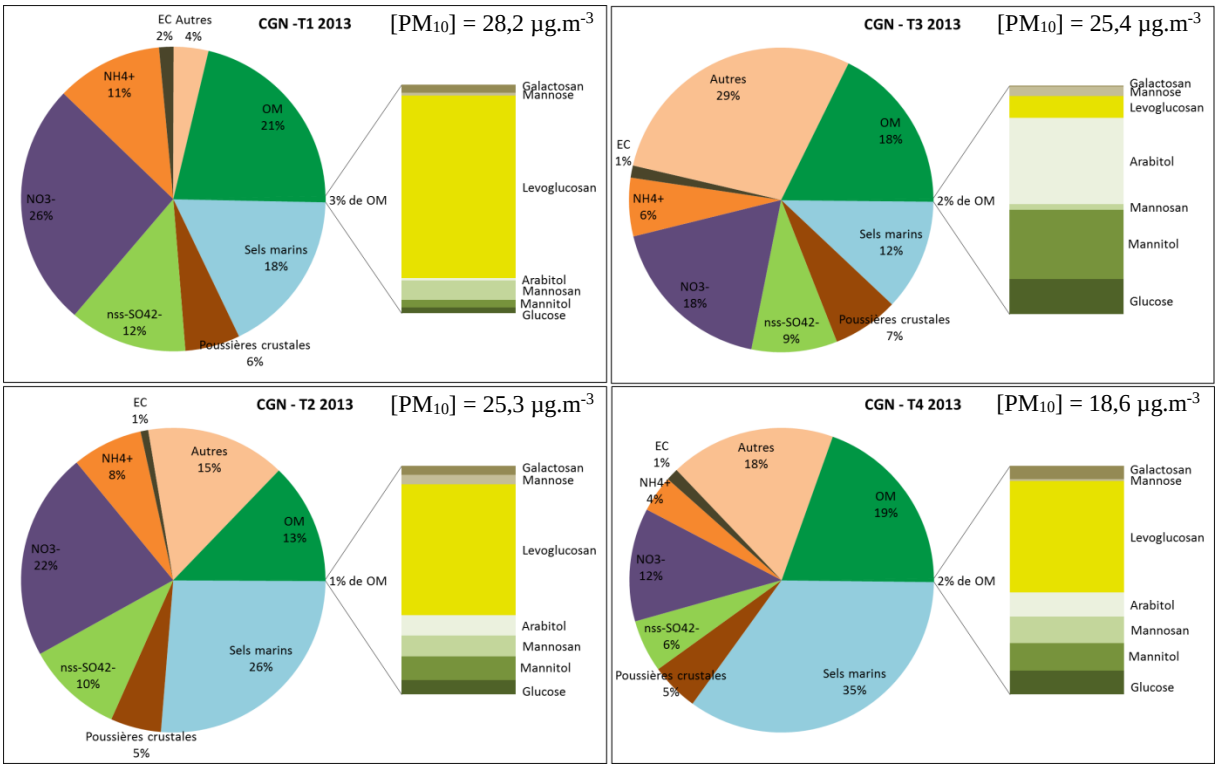



*Figure 4-21 : Répartition des espèces chimiques des $PM_{10}$ pour chaque trimestre de l'année 2013 au Cap Gris-Nez*

Le carbone élémentaire constitue une part quasi constante (proche 1%) des $PM_{10}$ dans notre étude. La matière organique varie faiblement avec une moyenne annuelle de 18%, en notant toutefois que la proportion de OC la plus faible a été observée au printemps (T2) (13%).

Les traceurs organiques dans leur globalité représentent une part à peu près constante de la matière organique. Cependant, leur distribution entre les différentes espèces varie selon les saisons. Ainsi, la Figure 4-21 montre clairement que les traceurs de combustion de biomasse sont plus abondants que les traceurs de source biogénique en hiver (T1), au printemps (T2) et en automne (T4), alors que la situation contraire – majorité de composés biogéniques- est observée l'été (T3). Une observation similaire avait également été constatée pour le site CARA de Lens en 2011-2012 (Waked et al., 2014).

La composition des $PM_{10}$ présente une variation saisonnière, notamment au niveau :

- des ions inorganiques secondaires, représentant jusque 49% des $PM_{10}$ en hiver, contre 27 et 22%, en été et en automne respectivement ;
- de la matière organique, dont une fraction est associée à la combustion de la biomasse en hiver, alors que des contributions des émissions biogéniques primaires sont plus significatives en été ;
- des sels marins qui contribuent peu à la masse des $PM_{10}$ en été (12%) contrairement à la situation observée en automne (35%) ;
- la part des poussières crustales est relativement constante tout au long de l'année (6%).

- **Les éléments traces**

Les concentrations moyennes ont été comparées à celles obtenues au cours d'études précédentes portant sur les $PM_{10}$ en région Nord-Pas-de-Calais et sur d'autres sites nationaux et belges (Gaudry et al., 2008; Hleis, 2010; Lamaison, 2006; Vercauteren et al., 2011). Chaque étude ayant été réalisée sur des périodes différentes et au cours d'années différentes, ces comparaisons doivent donc être considérées avec précaution.

Parmi l'ensemble des sites de comparaison, les sites de Grande-Synthe et Dunkerque sont des sites urbains sous influence industrielle, le site de Saclay est proche d'une voie avec un trafic très important, le site de Montagney est rural et les sites belges sont de typologies variées.

Pour l'ensemble des éléments traces considérés (Figure 4-22), les concentrations relevées au Cap Gris-Nez sont inférieures (Ba, Cd, Co, La, Ni, Pb et V) à celles mesurées sur les autres sites non ruraux, voire très inférieures pour certains éléments (As, Cr, Cu, Pb, Mn et Zn). Les concentrations obtenues au Cap Gris-Nez sont assez proches de celles enregistrées sur le site rural de Montagney (proche de Besançon). Ba est un élément aux origines variées, terrigène et industrielle. Cela explique que les concentrations de notre site ne soient que peu inférieures à celles des autres sites d'étude. Cu est connu pour être émis par le trafic routier, plus précisément par l'usure des freins des véhicules (Adachi and Tainosho (2004); Gietl et al. (2010)). Il est donc émis en plus grande quantité en zone urbaine et à proximité des grands axes routiers. Sr est surtout émis par la mer et est ici mesuré à un niveau dit de fond atmosphérique. Les éléments Ni et V sont connus pour être des traceurs de la combustion de fioul lourd, ils sont trouvés en concentration légèrement inférieure au Cap Gris-Nez, par rapport à Dunkerque et à la Flandre. Cependant, les concentrations de ces éléments sont plus importantes au Cap Gris-Nez que sur le site proximité trafic de Saclay. Les observations concernant Co sont les mêmes que pour Ni et V.

Pb, Mn et Zn sont des éléments émis par les industries, en particulier les activités métallurgiques et sidérurgiques. Les concentrations plus élevées à Dunkerque par rapport au Cap Gris-Nez et aux autres sites s'expliquent par la proximité des sources émettrices à Dunkerque.

Concernant les deux autres éléments réglementés (en plus de Ni et Pb, déjà mentionnés plus haut), les concentrations en As et Cd sont les plus faibles dans cette étude. Toutefois, les différences ne sont pas les mêmes en fonction du site de comparaison. En effet, les concentrations au Cap Gris-Nez sont environ 10 fois plus faibles que celles mesurées à Dunkerque par Gaudry et al. (2008) mais seulement 2 fois plus faibles que les concentrations relevées à Saclay ou à Montagney dans la même étude.

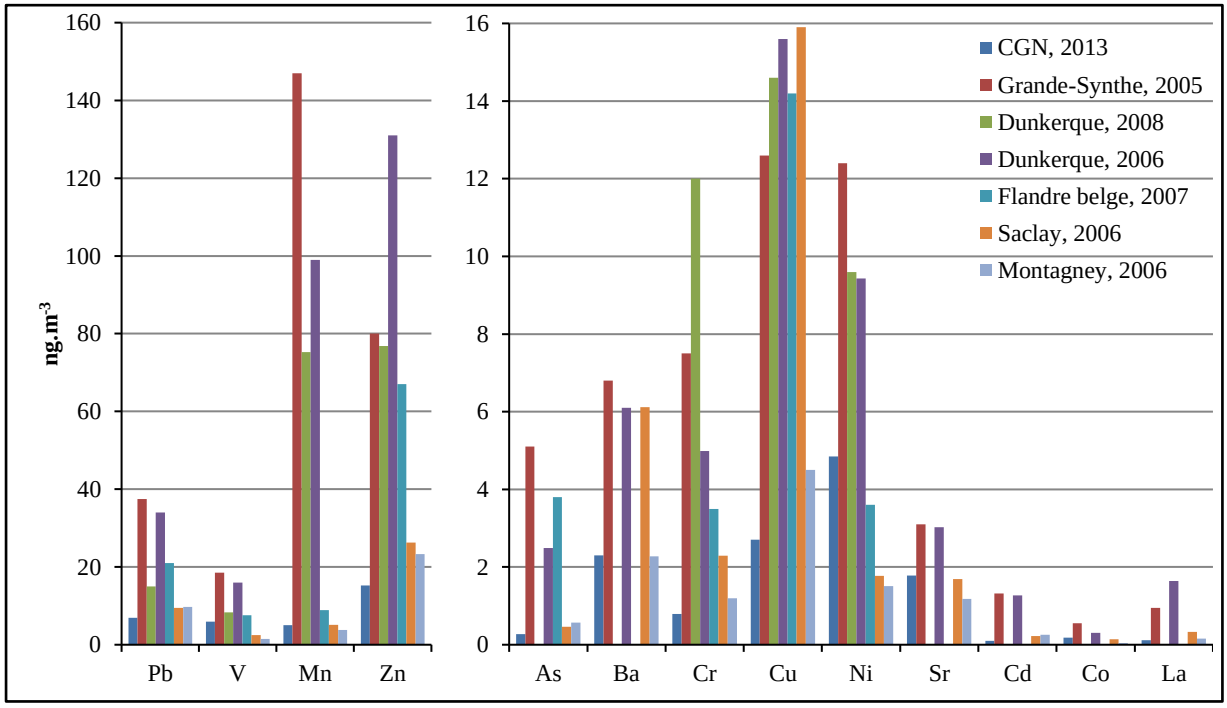



*Figure 4-22 : Comparaison des concentrations en éléments traces au Cap Gris-Nez avec celles observées en différents sites nationaux*

## *3.4. Evolution des constituants des $PM_{10}$ en fonction des directions de vent*

Les données journalières de composition chimique des particules ont permis de tracer les roses de concentration (voir Chapitre 3 partie 2.2). Ce traitement a permis de tracer des roses de concentration (Figure 4-23, Figure 4-24, Figure 4-25 et Figure 4-26).

$Na^+$, $Cl^-$, $Mg^{2+}$ et Sr, espèces associées dans les sels marins (Marelli, 2007), présentent des concentrations les plus élevées sous un grand secteur allant du sud-ouest au nord-est. Les concentrations maximales sont observées plus précisément par des vents de vitesse supérieure à 10 m/s, sous le secteur sud-ouest d'une part et nord-est d'autre part. Cette observation montre clairement que l'origine de ces espèces est liée à un phénomène mécanique où des gouttelettes d'eau de mer se retrouvent en suspension dans l'air sous l'effet de vent fort. Ces embruns marins en s'asséchant vont participer à la teneur en $Na^+$, $Cl^-$, $Mg^{2+}$ et Sr. En revanche, les concentrations les plus faibles sont mesurées sous le secteur est à sud

pour ces quatre espèces. L'allure des roses de concentration et la relation avec la vitesse de vent est ainsi très similaire, ce qui tend à confirmer l'origine marine prédominante pour ces 4 espèces (Figure 4-23).

Les concentrations de Al, Ti, Fe et $Ca^{2+}$ sont les plus élevées par des vents des secteurs est (NE-SE), représentatifs du secteur continental. Les roses de concentration (Figure 4-23) révèlent néanmoins des différences. Celles de Al et Ti sont assez similaires avec des concentrations élevées sous le secteur E-NE, par vent faible mais aussi par vent plus fort (> 15 m/s). Al et Ti présentent tous deux une origine crustale. L'observation des concentrations élevées par vent fort peut s'expliquer par une contribution liée à la remise en suspension des poussières de sol venant contribuer à la composition des $PM_{10}$. L'aspect de la rose de Fe montre clairement son origine continentale et l'enregistrement des valeurs les plus élevées de concentration pour des vents < 10 m/s. Enfin, la rose de $Ca^{2+}$ renferme deux informations : d'une part, elle présente des concentrations entre 200 et 400 $ng.m^{-3}$ sous les secteurs SO et NE par vent moyen-fort et d'autre part une concentration élevée (600 $ng.m^{-3}$) sous le secteur SE. Ces observations s'expliquent dans le premier cas par la contribution des sels marins (ss-$Ca^{2+}$) alors que dans le second, il est suggéré une influence des émissions de particules depuis une carrière située à 10 kilomètres du Cap Gris-Nez (1$^{er}$ site français d'extraction de roches calcaires). Notons également que la teneur en $Ca^{2+}$ mesurée dans la direction NE, a tendance également à augmenter avec la vitesse de vent, comme observé pour Al et Ti.

Les ions inorganiques secondaires ($NH_4^+$, $SO_4^{2-}$ et $NO_3^-$) présentent les concentrations les plus élevées sous le secteur NE-SE, qui correspond à des influences continentales (Figure 4-23). *A contrario*, leurs concentrations sont nettement plus faibles pour des vents d'ouest, majoritairement issus du secteur maritime. Plus précisément, il apparait une similitude plus grande entre $NH_4^+$ et $NO_3^-$, qu'avec $SO_4^{2-}$. Cette observation est cohérente avec la forte contribution du nitrate d'ammonium parmi les ions inorganiques secondaires. En revanche, il faut noter que la représentation de $SO_4^{2-}$ correspond aux $SO_4^{2-}$ totaux, comprenant une composante provenant des sels marins, ce qui explique les concentrations de fond de l'ordre de 2000 $ng.m^{-3}$ et 4000 $ng.m^{-3}$ tant par secteur SO que NE.

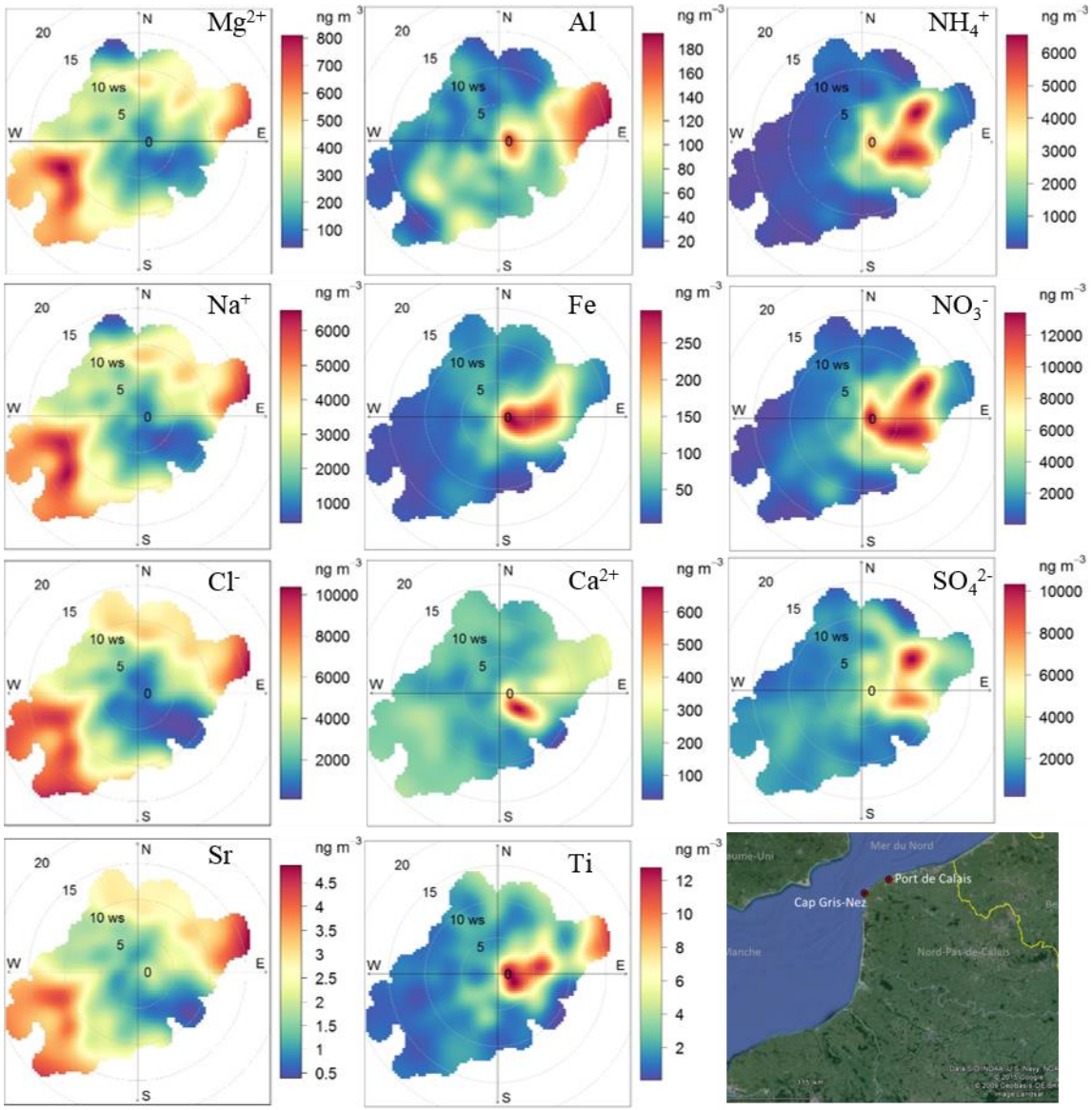



*Figure 4-23 : Concentration des éléments marins, crustaux et inorganiques secondaires en fonction de la direction et de la vitesse du vent au Cap Gris-Nez en 2013*

Les espèces carbonées (EC, OC) sont connues pour être majoritairement émises par des processus de combustion. Ces espèces sont principalement apportées par des vents de secteur NE à SE, soit par des vents continentaux. En complément, une rose du rapport OC/EC a été tracée afin d'examiner si des spécificités par secteur existaient (Figure 4-24). Sans considérer l'effet de la vitesse de vent, les rapports moyens OC/EC sont les plus élevés pour le secteur S-SO, avec des valeurs supérieures à 10 et des valeurs comprises entre 6 et 10 pour le secteur NE à SO. Plus précisément, en considérant l'effet de la vitesse de vent sur l'ensemble des échantillons, il est mis en évidence l'obtention de rapports OC/EC > 20 sous le secteur SO et par vent moyen à fort (> 10 m/s). Après un examen des données de concentration de OC et EC dans les échantillons concernés, ces derniers présentent des valeurs basses de EC (< 200 $ng.m^{-3}$), ce qui explique l'obtention de rapports OC/EC élevés sous les influences marines. Ces observations vont dans le sens des remarques précédentes : au Cap Gris-Nez, les valeurs de OC/EC

se situent dans la gamme haute par rapport à ce qui est mesuré sur d'autres sites nationaux, en raison de la position côtière de notre site d'étude (partie 3.2.4).

Dans un dernier temps, les échantillons avec les valeurs basses de concentration de EC n'ont pas été considérées dans le tracé de la rose. On observe globalement dans ce cas, des rapports OC/EC ≥ 6 sous le secteur NE à SO, secteurs sous lesquels des influences de la combustion de biomasse, d'émissions biogéniques primaires et d'influence des émissions du transport maritime ont été mises en évidence.

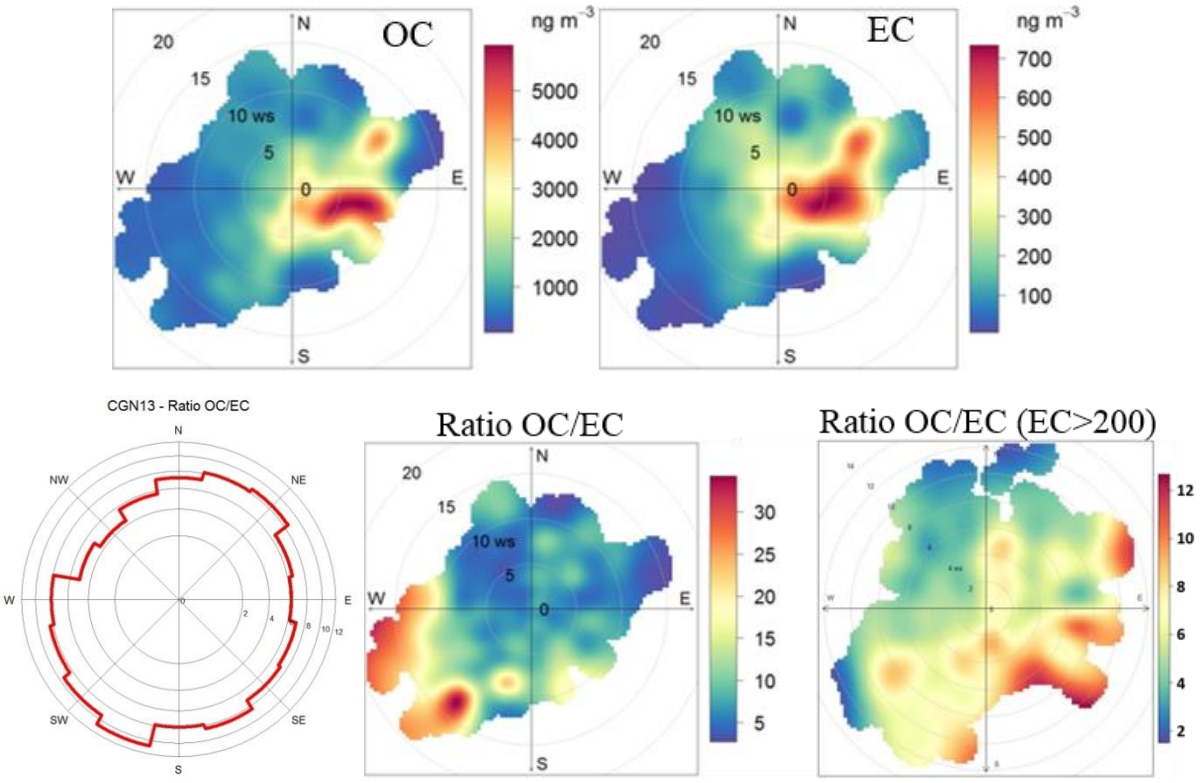



*Figure 4-24 : Concentration des espèces carbonées et du rapport OC/EC en fonction de la direction et de la vitesse du vent au Cap Gris-Nez en 2013*

Les roses de concentrations des éléments traces (Figure 4-25) montrent, pour certaines, des profils identiques et il est possible de les regrouper. Une majorité d'éléments traces comme Zn, Mn, Pb, Cd, Cu, As, Cd, Sb et Sn présentent les concentrations les plus élevées sous les vents de secteur est et pour des vitesses de vent < 10m/s. Pour l'ensemble des éléments dont les concentrations sont majoritaires sous les vents des secteurs E, il faut rappeler que les vents rencontrés dans ces conditions sont souvent de vitesse faible à moyenne et associés à un temps sec, soit des conditions propices à l'accumulation des polluants particulaires ou gazeux dans l'air.

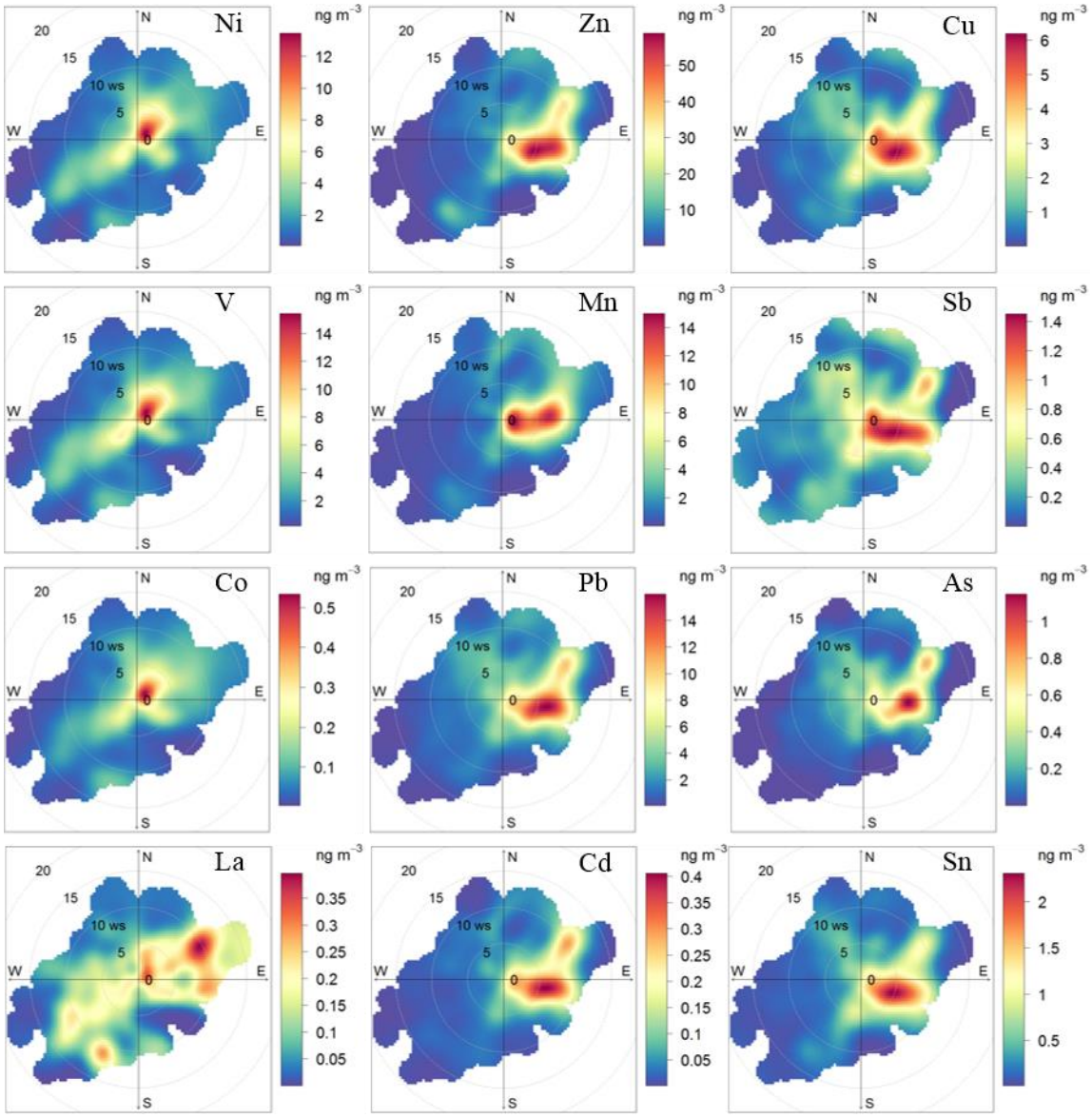



*Figure 4-25 : Concentration des éléments traces en fonction de la direction et de la vitesse du vent au Cap Gris-Nez en 2013 (ng.m$^{-3}$)*

Trois éléments se distinguent des autres en montrant des concentrations plus élevées par des vents de secteur NE : il s'agit de Ni, V et Co. Cette direction pointe vers l'espace maritime et en particulier vers une zone où la concentration des bateaux est la plus importante en Mer du Nord, mais également vers Calais. Ces observations sont ainsi en bon accord avec celles menées dans le port de Calais, qui avaient nettement permis de proposer V, Ni et Co comme traceur des émissions du transport maritime (Chapitre 3). De plus, différentes études sur l'influence des émissions des navires sur la qualité de l'air (Hellebust et al. (2010); Isakson et al. (2001)), ont attribué les niveaux de concentration de Ni et V sous ce secteur maritime aux émissions liées à la combustion du fioul utilisé par les navires, dont notamment ceux assurant le trafic transmanche entre Calais et Douvres. Il faut également relever que ces espèces montrent une contribution moindre dans la direction SO, pointant vers la Manche traversée

par un nombre conséquent de navires, mais enregistrant une densité moindre qu'en Mer du Nord. Toutefois, dans la direction SO (ensemble de la Manche) depuis le Cap Gris-Nez, la concentration de navires est plus importante que dans celle du détroit (NO) qui ne représente que 30km de mer. La direction SO cumule ainsi les émissions des bateaux qui se succèdent dans la Manche en direction SO.

Enfin, l'élément La a un profil qui se distingue des autres éléments traces. En effet, son maximum de concentration est atteint pour des vents de secteur E mais les vents de secteur O ont une composante qui est également à prendre en compte. Cet élément a des origines très variées. En effet, d'après Kulkarni et al. (2006), le lanthane est émis par l'industrie pétrochimique (présente dans notre cas à Dunkerque) et se retrouve également dans les émissions particulaires liée à la combustion du fioul lourd utilisé par le transport maritime. Il peut également être associé à la fraction crustale des particules.

Sur la Figure 4-26, les roses des traceurs de la combustion de biomasse (lévoglucosan, mannosan et galactosan) sont très semblables et montrent que les concentrations plus élevées sont rencontrées lors de vents de secteur NE à SE, avec une prédominance pour le secteur SE, en accord avec leur origine continentale. Il est difficile à ce stade d'expliquer l'apparition de différents spots de concentration. Néanmoins ces spots illustrent les directions et vitesses de vent lorsque l'impact de la combustion de la biomasse a été la plus prononcée.

Concernant les traceurs biogéniques primaires, les roses de l'arabitol, du mannitol, du mannose et du glucose présentent les maxima de concentration entre les secteurs N à SO, mais aussi certaines différences entre elles. Arabitol et mannitol, qui présentent une concentration moyenne annuelle identique (10,7 $ng.m^{-3}$, Tableau 4-1), diffèrent dans le sens où un spot de concentration est visualisé en SE, alors que l'arabitol présente en plus un apport en secteur N. Globalement les concentrations les plus élevées de ces espèces sont associées à des vitesses de vents très faibles. Les fortes concentrations apparaissent donc plus liées à des phénomènes d'accumulation.

Le glucose tend à présenter un apport en S-SO par vent < 10 m/s et pour le mannose par secteur E-SE pour des vents jusque 10 m/s. Ces observations révèlent ainsi une corrélation moindre des espèces biogéniques contrairement aux observations des sucres issus de la combustion de biomasse.

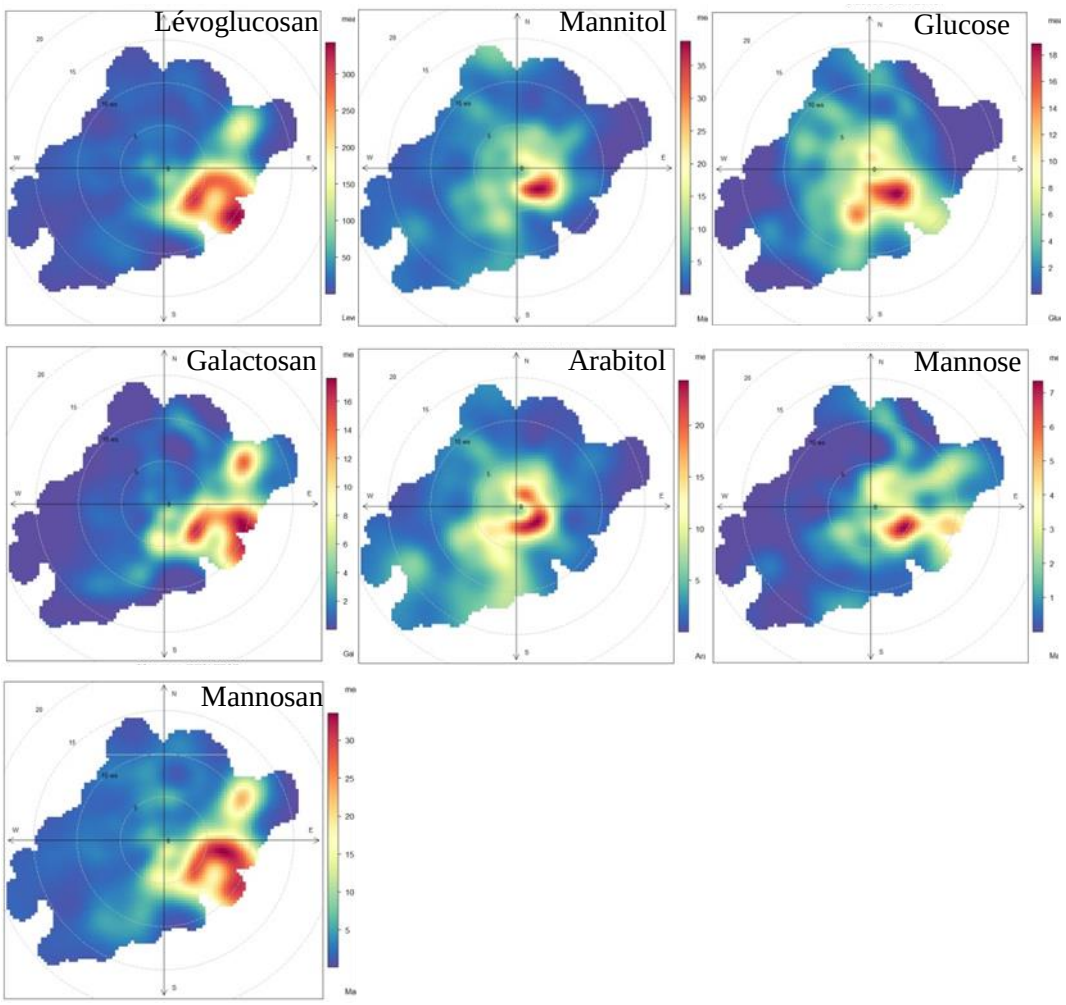



*Figure 4-26 : Concentration des traceurs organiques en fonction de la direction et de la vitesse du vent au Cap Gris-Nez en 2013 ($ng.m^{-3}$)*

Les roses de concentration en fonction des directions de vent présentent des allures similaires et très informatives pour différentes espèces chimiques. Les concentrations moyennes des espèces associées aux sels marins ($Na^+$, $Cl^-$, $Mg^{2+}$ et Sr) sont les plus élevées par vent de vitesse supérieure à 10 m/s sous les secteurs SO et NE, en accord avec les influences maritimes principales. Les ions inorganiques secondaires ($NH_4^+$, $SO_4^{2-}$ et $NO_3^-$), les éléments métalliques majeurs (Fe, Al, $Ca^{2+}$ et Ti) et les espèces carbonées (OC, EC) présentent les concentrations les plus élevées sous des secteurs NE à SSE, qui correspondent essentiellement à des influences continentales. Une augmentation de la concentration de Al, Ti et $Ca^{2+}$ avec la vitesse de vent est reliée à la remise en suspension de particules du sol par des vitesses de vents élevées. Les ratios OC/EC sont élevés au Cap Gris-Nez et sont compatibles avec les influences du trafic maritime, de la combustion de la biomasse et des émissions biogéniques primaires. Au niveau des éléments traces métalliques, il a été observé des concentrations moyennes en nickel (Ni), vanadium (V) et cobalt (Co) plus élevées sous un secteur N-NE, qui peuvent être attribuées à l'influence des émissions du transport maritime.

# 4. Etude des épisodes de dépassement de la valeur limite de concentration de $PM_{10}$

## *4.1. Bilan sur l'année 2013*

En 2013, 26 épisodes de pollution (répartis sur 85 jours) concernant les $PM_{10}$, dont un seul était restreint à l'agglomération dunkerquoise, ont ainsi été signalés par atmo Nord-Pas-de-Calais. Le déclenchement du niveau d'information et de recommandation a eu lieu chaque mois, à l'occasion d'un ou plusieurs épisodes (Figure 4-6). Le niveau d'alerte a été atteint pour les particules $PM_{10}$ à 4 reprises en 2013, dont trois fois pour la région et une fois pour l'agglomération dunkerquoise.

## *4.2. Variation de la composition chimique en fonction des teneurs en $PM_{10}$*

Nous avons souhaité examiner de quelle manière la composition chimique des particules pouvait varier en fonction de la gamme de concentration des $PM_{10}$ et notamment en situation de dépassement de la valeur limite journalière de 50 µg.m$^{-3}$. Pour ce faire, nous avons étudié la composition d'échantillons collectés en situation de "basses teneurs" (60 échantillons [$PM_{10}$] < 15 µg.m$^{-3}$), ainsi qu'en situation de "hautes teneurs" (11 échantillons [$PM_{10}$] > 50 µg.m$^{-3}$) en comparaison à la composition moyenne des 122 échantillons (1j/3) sur l'année 2013 (Figure 4-27).

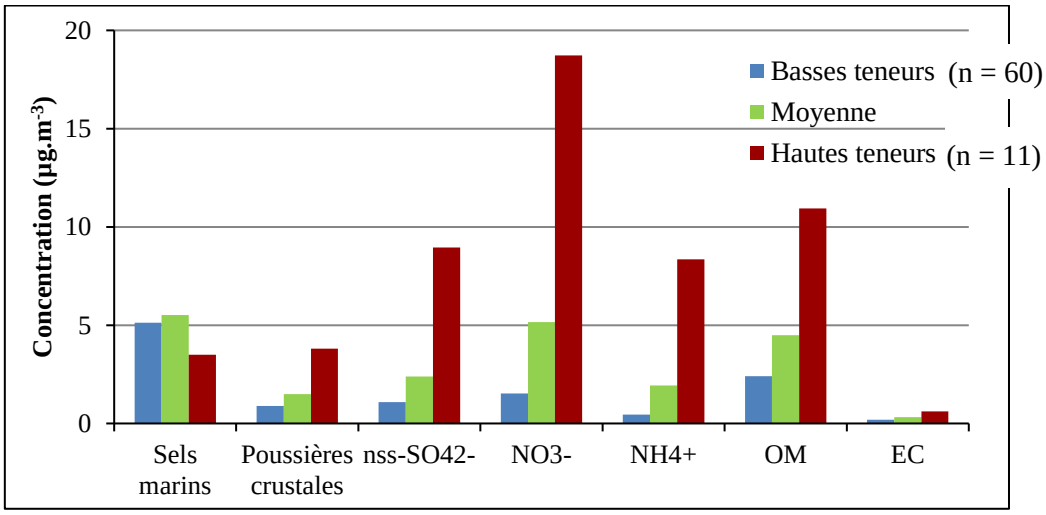



*Figure 4-27 : Concentrations des espèces chimiques au Cap Gris-Nez, pour l'année 2013, pour les épisodes de basses teneurs (<15µg.m$^{-3}$), hautes teneurs (>50µg.m$^{-3}$) - Comparaison avec la concentration moyenne*

Lors d'épisodes de faibles concentrations en $PM_{10}$, la concentration de sels marins s'élève à 5,2 µg.m$^{-3}$ contre 6,1 µg.m$^{-3}$ en moyenne sur l'année et 3,7 µg.m$^{-3}$ lors d'épisodes de fortes concentrations, ce qui représente 40%, 22% et 5% de la masse de $PM_{10}$ respectivement (Figure 4-28). La part des sels marins apparait donc majoritaire lors d'épisodes de faibles concentrations et minoritaire lors d'épisodes de forte teneur. A l'inverse, nous pouvons constater que les concentrations de poussières crustales, OM,

EC augmentent fortement (x 2 à 2,5), tandis que la concentration en espèces inorganiques secondaires $NO_3^-$, nss-$SO_4^{2-}$, $NH_4^+$ est multipliée d'un facteur entre 3,5 et 4 en situation de dépassement en comparaison avec la moyenne (Figure 4-27). Le rapport $NO_3^-$/nss-$SO_4^{2-}$ est quelque peu modifié avec la variation de la concentration en $PM_{10}$. En effet, il est de 1,4 lors des périodes où la concentration en $PM_{10}$ est inférieure à 15 µg.m$^{-3}$. Il augmente à 2,1 en situation moyenne ou au cours des épisodes de forte concentration. De plus, pour les jours hors dépassement, le rapport $NO_3^-$/nss-$SO_4^{2-}$ vaut 1,9. A Rouen en 2010-2011, Favez et al. (2012a) avaient observé un rapport de 1,5 pour les jours hors dépassement de 50 µg.m$^{-3}$ et de 3 pour les jours de dépassement. Dans notre zone d'étude, il apparaît ainsi un écart moindre du rapport $NO_3^-$/nss-$SO_4^{2-}$ entre la situation hors dépassement et celle de dépassement. Ceci pourrait être expliqué par une plus grande variabilité de ce rapport en situation de dépassement (entre 1 et 4,8), comme cela sera montré dans la partie 4.3.

Si l'on s'intéresse à l'évolution de la proportion de chacun des types de particules (Figure 4-28), il apparaît que les parts de poussières crustales (5,9 à 6,8%), de OM (17,8 à 18,2%) demeurent relativement constantes quelle que soit la situation considérée. En revanche, la proportion de nss-$SO_4^{2-}$ et surtout $NH_4^+$, $NO_3^-$ augmente fortement entre la situation "basses teneurs" et "fortes teneurs" passant respectivement de 8,2 à 14,8%, de 3,5 à 13,8%, et de 11,6 à 31,0%. La part de EC passe quant à elle de 1,5 à 1,0%, tandis que la proportion de sels marins diminue avec l'augmentation des teneurs en $PM_{10}$ (de près de 39 à 6%).

Les situations de fortes teneurs en $PM_{10}$ sont donc caractérisées par une forte augmentation des teneurs en espèces associées aux aérosols inorganiques secondaires. Parmi les 2 composés impliqués dans ce phénomène, nous avons montré que le nitrate d'ammonium présente une concentration moyenne plus de deux fois plus élevée que le sulfate d'ammonium (voir partie 3.2.1 et Figure 4-9). Ce phénomène bien connu illustre le poids du nitrate d'ammonium dans les AIS, lors des épisodes de dépassement (Favez et al., 2012b).

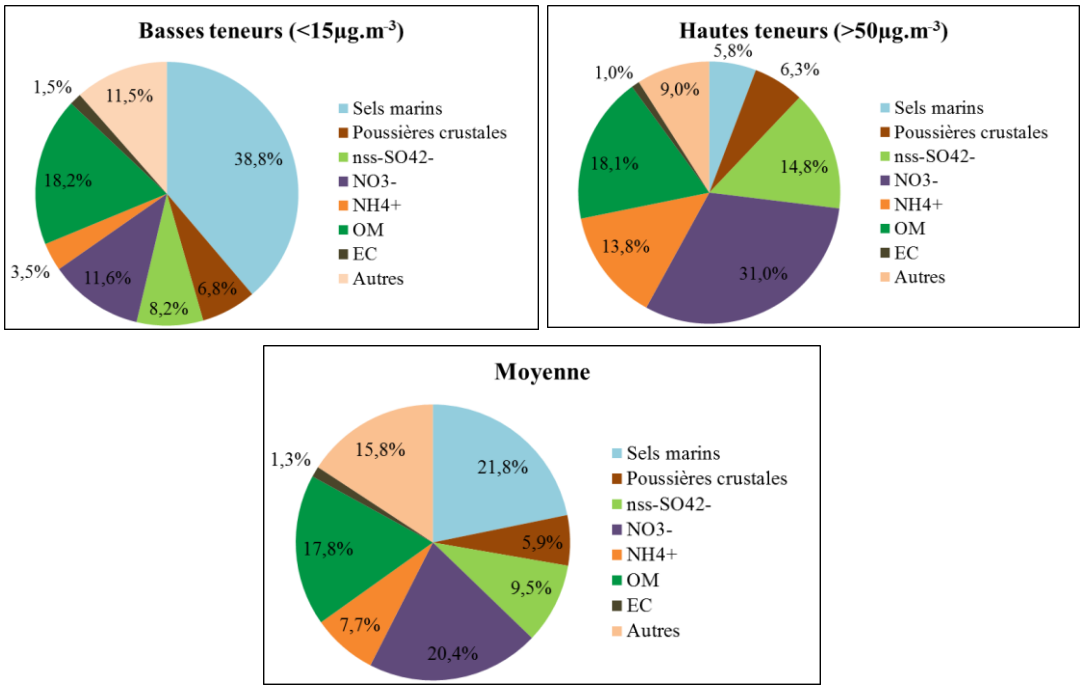



*Figure 4-28 : Répartition des différents groupes d'espèces chimiques au Cap Gris-Nez, pour l'année 2013, pour les épisodes de basses teneurs (>15µg.m$^{-3}$), hautes teneurs (> 50µg.m$^{-3}$) - Comparaison avec la répartition moyenne*

En situation de dépassement de la limite journalière de 50 µg.m$^{-3}$, la proportion en espèces inorganiques secondaires $(NH_4)_2SO_4$ et surtout $NH_4NO_3$ croît fortement pour atteindre près de 60% de la masse des $PM_{10}$. Les proportions de OM (18%) et particules crustales (6%) demeurent constantes, tandis que la part de sels marins diminue (6%).

## *4.3. Analyse des épisodes*

Nous avons voulu examiner quelles étaient les conditions météorologiques rencontrées lors des épisodes de dépassement ou de fortes concentrations et établir ainsi si certaines orientations de vent, conditions de température et/ou origines de masse d'air se présentaient comme des situations propices à une augmentation des niveaux de $PM_{10}$. Pour soutenir cette analyse, nous avons rassemblé sur les Figure 4-29, Figure 4-30, Figure 4-31 et Figure 4-32, pour chacun des trimestres de l'année 2013, les évolutions temporelles des teneurs en $PM_{10}$, des températures, pression atmosphérique, hauteur de pluie, direction et vitesse de vent.

En complément, nous avons illustré l'étude de certains évènements marquants en s'appuyant sur des rétrotrajectoires de masse d'air (Draxler and Rolph, 2012). Ces dernières peuvent contribuer à mieux comprendre l'origine de particules, et en particulier l'importance des phénomènes de transport sur de longues distances. Nous avons choisi de tracer les rétrotrajectoires à 72h et pour les 48h qui

précèdent la journée de l'épisode de concentrations élevées (Jpic) à raison d'une trajectoire tous les 12 heures ; ainsi pour chaque épisode étudié, 5 rétrotrajectoires seront considérées correspondant à l'origine de la masse d'air à Jpic , Jpic - 12h , Jpic - 24h, Jpic - 36h, Jpic - 48h.

En parallèle à l'examen des conditions météorologiques et des rétrotrajectoires caractérisant les épisodes de forte teneur, nous nous sommes intéressés à l'évolution des concentrations de certaines espèces chimiques sur ces périodes. Nous avons ainsi retenu $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, lévoglucosan, Al, V et parfois le $Na^+$. Les trois premiers caractérisent le transport longue distance et ont été choisis pour leur forte contribution à la concentration totale en $PM_{10}$. Le lévoglucosan permet d'estimer l'impact de la combustion de biomasse, Al est un marqueur des particules crustales et V nous informe sur la contribution de la combustion du fioul lourd pouvant être assimilé au trafic maritime et enfin les ions $Na^+$ sont caractéristiques des sels marins.

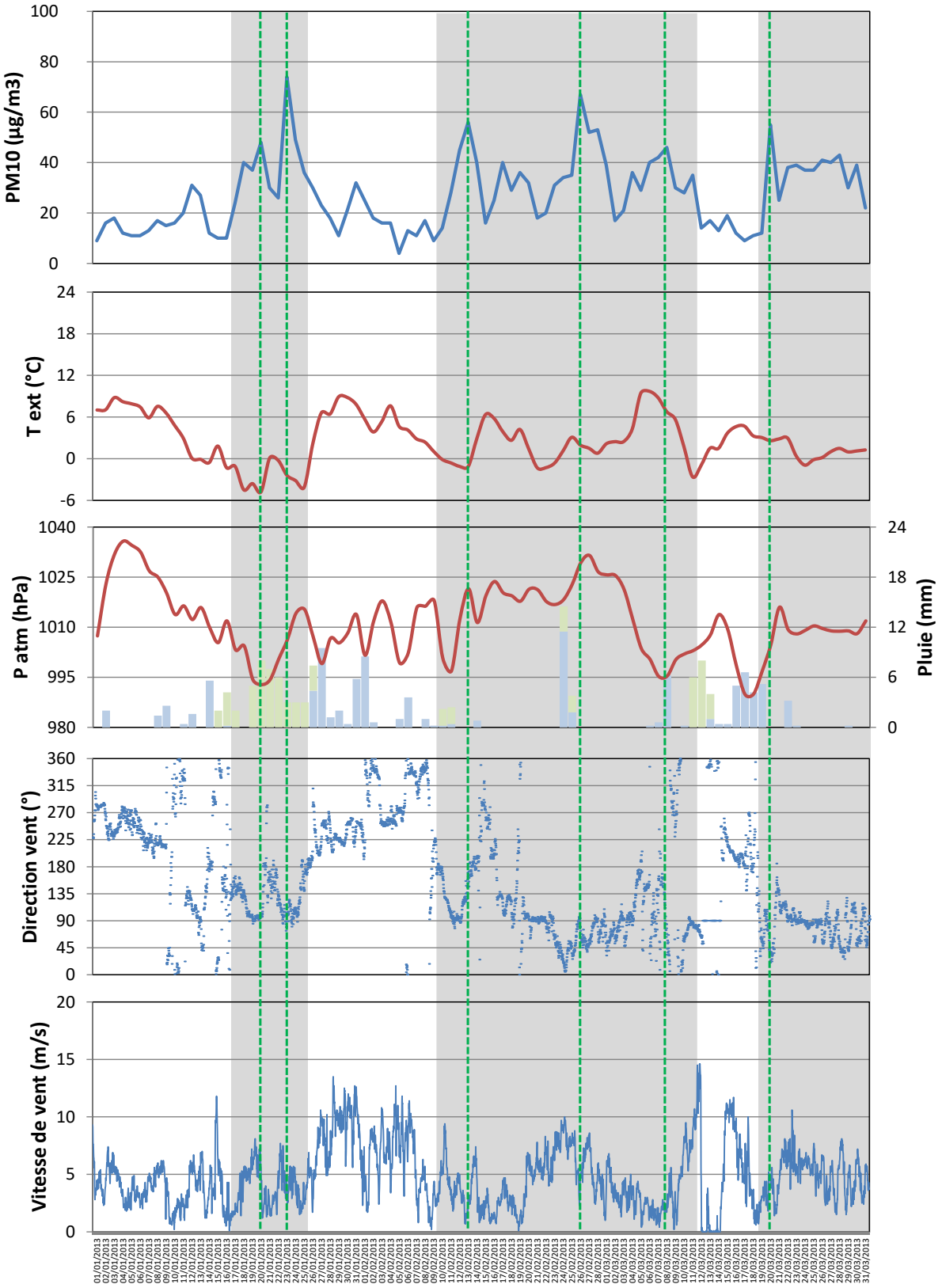



*Figure 4-29 : Evolution des teneurs en $PM_{10}$, Pression atmosphérique, Précipitations, direction et vitesse de vent lors du 1er trimestre 2013. Les pics de concentrations sont indiqués en pointillés vert et les périodes de fortes concentrations en zone grisée.*

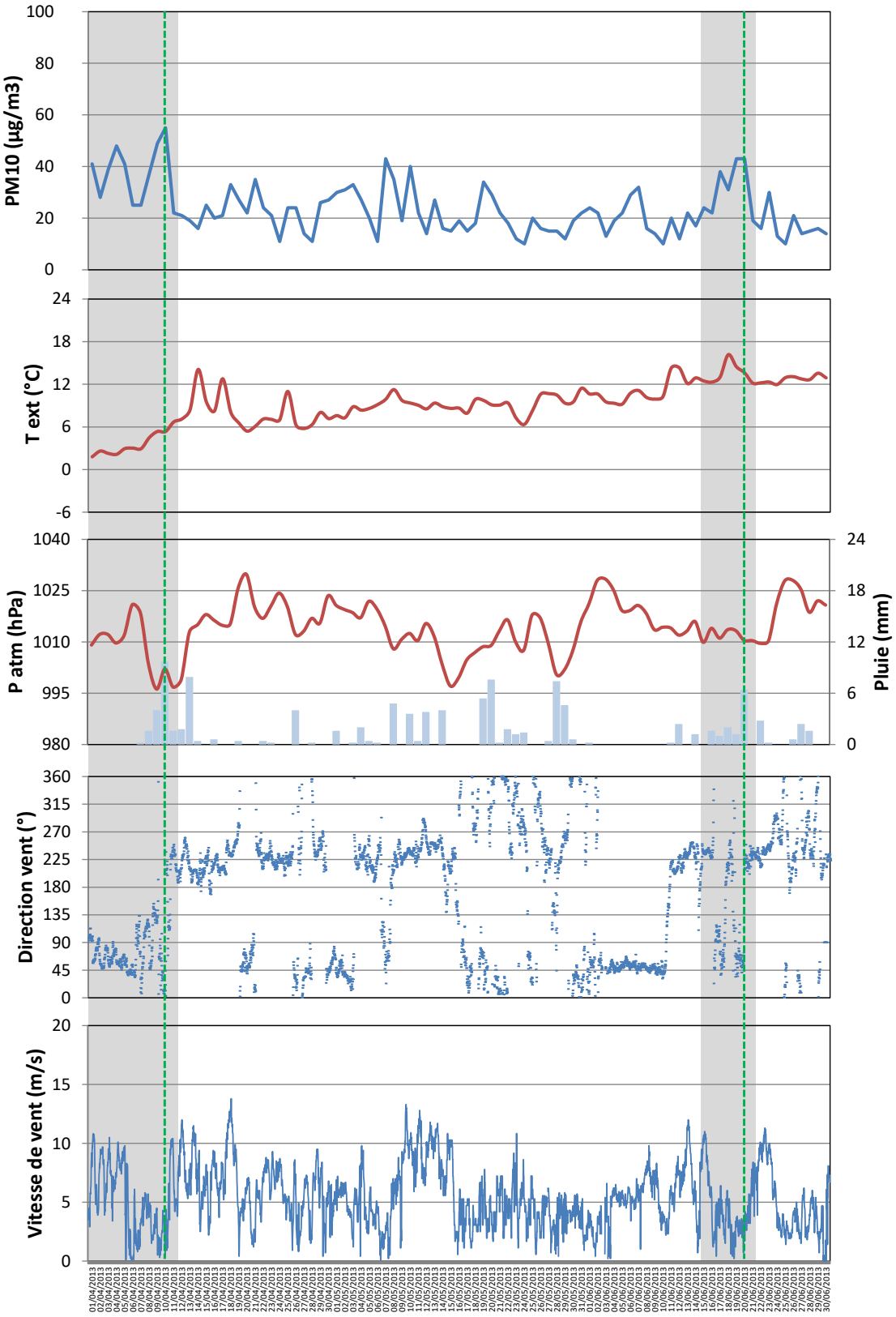



*Figure 4-30 : Evolution des teneurs en $PM_{10}$, pression atmosphérique, précipitations, direction et vitesse de vent lors du 2e trimestre 2013. Les pics de concentrations sont indiqués en pointillés vert et les périodes de fortes concentrations en zone grisée.*

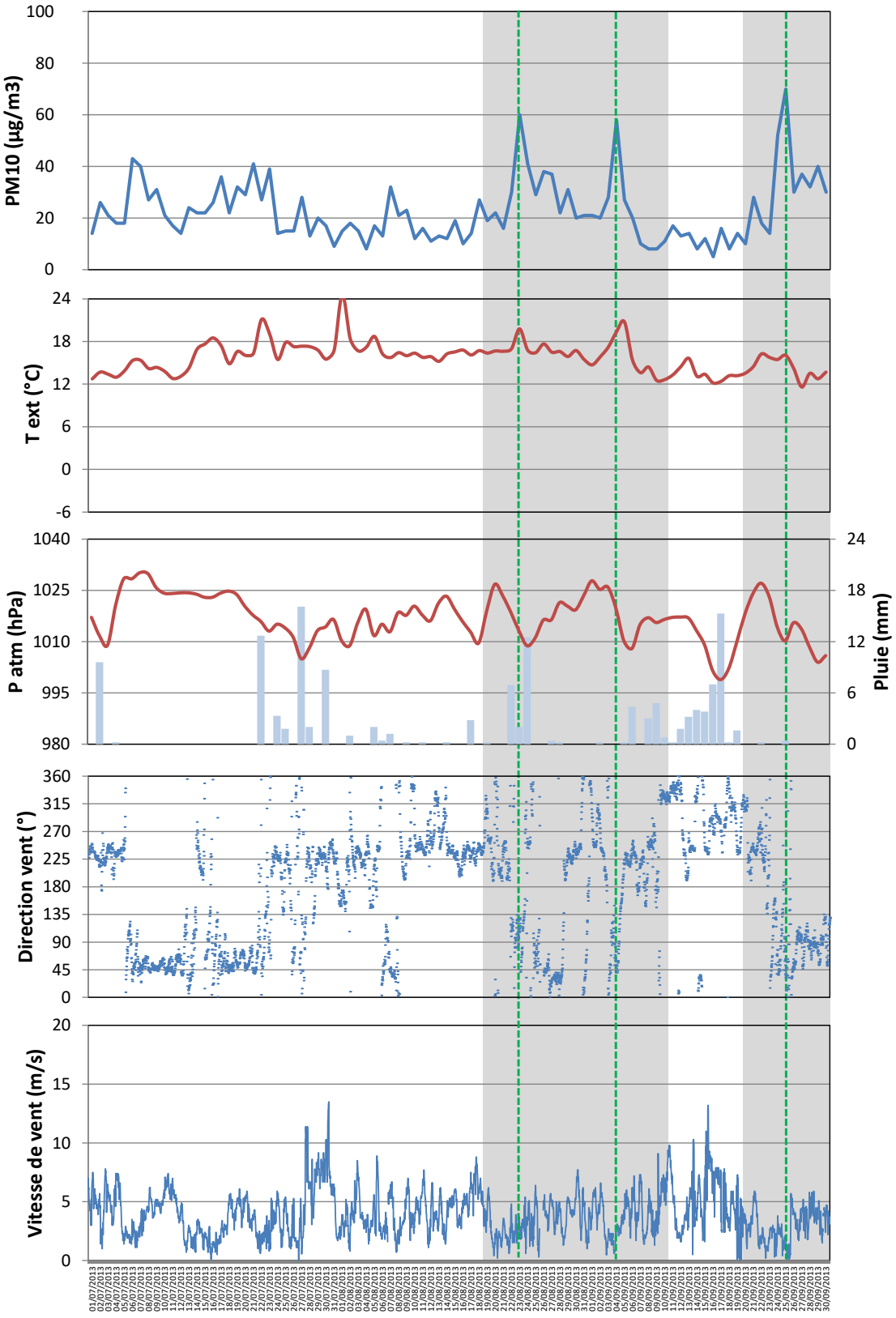



*Figure 4-31 : Evolution des teneurs en $PM_{10}$, pression atmosphérique, précipitations, direction et vitesse de vent lors du 3e trimestre 2013. Les pics de concentrations sont indiqués en pointillés vert et les périodes de fortes concentrations en zone grisée.*

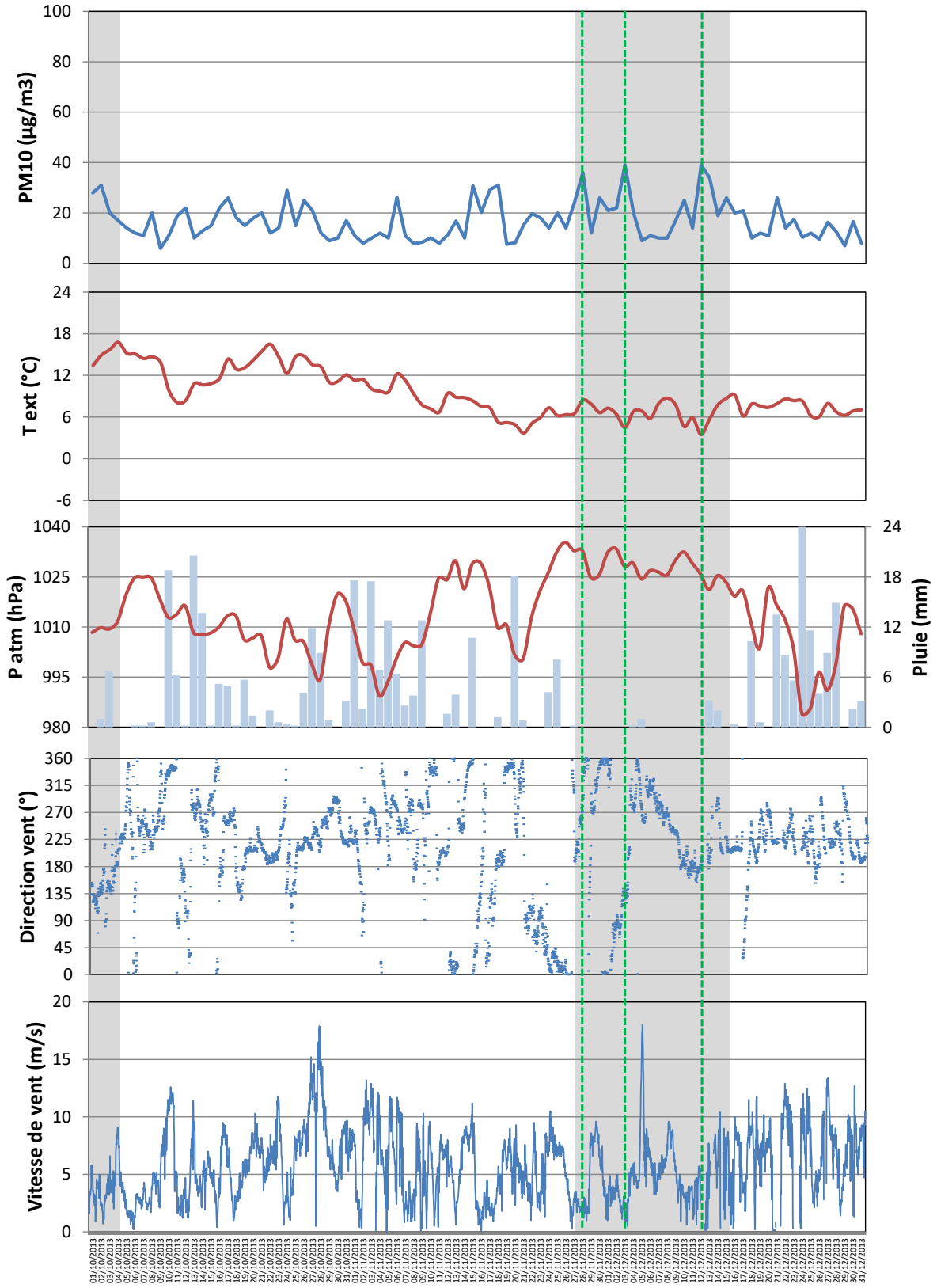



*Figure 4-32 : Evolution des teneurs en $PM_{10}$, pression atmosphérique, précipitations, direction et vitesse de vent lors du 4e trimestre 2013. Les pics de concentrations sont indiqués en pointillés vert et les périodes de fortes concentrations en zone grisée.*

### 4.3.1. Période du 17 au 25/01/2013

Sur la période du 17 au 25/01/2013 marquée par un temps plutôt froid (T<0°C), deux journées où des valeurs de concentrations en $PM_{10}$ élevées sont relevées au Cap Gris-Nez : les 20 et 23 janvier 2013.

L'examen des directions de vent local montre que celui-ci, initialement orienté de secteur nord-ouest avant cette période, vient s'établir à l'est sud-est en début de période, pour se stabiliser au secteur est. Le premier maximum de concentration est alors observé après 3 jours de vent dans ces conditions de secteur est. Après une légère remontée des températures, associée à un vent changeant de direction (passage au S puis NO) et à un épisode neigeux entrainant une légère baisse des teneurs en $PM_{10}$, les valeurs de ces dernières repartent à la hausse pour atteindre, le 23 janvier, un maximum de 74 $\mu g.m^{-3}$. Ce phénomène est associé à un retour des vents de secteur est et à des températures devenues à nouveau plus froides (Figure 4-29).

L'examen des rétrotrajectoires de masse d'air (Figure 4-33) montre clairement l'implication des transports longue distance : les jours précédant les deux pics observés, les masses d'air avaient connu un parcours majoritairement continental, traversant l'est de l'Europe dans le premier cas puis davantage le territoire français dans le second cas.

Au niveau de la composition chimique des particules (Figure 4-34), le premier maximum de concentration de $PM_{10}$ (18 janvier) est caractérisé par une présence majoritaire de $NO_3^-$ et de OC expliquée en partie par la combustion de biomasse comme le montre l'élévation de la concentration de lévoglucosan. Ces mêmes espèces chimiques expliquent majoritairement le deuxième pic (23 janvier), mais il apparait nettement que l'impact de la combustion de la biomasse y est moindre que lors du premier pic. On y relève à l'inverse des concentrations plus élevées en $SO_4^{2-}$ et Al, constituant ainsi une différence avec le premier pic. On relève ainsi un rapport $NO_3^-/SO_4^{2-}$ = 2,5 puis 1,4 aux premier et deuxième pics respectivement Dans le premier cas, la masse d'air provenait de l'est de l'Europe alors que dans le second cas, elle traverse le territoire français.

Un épisode pluvieux associé à une montée des températures et à un vent s'orientant au S-SO met fin à cet épisode. Il est constaté une baisse des concentrations de $NO_3^-$ et OC, mais à l'inverse une élévation de celle de $Na^+$, témoignant du changement de régime de vents et de l'influence d'entrées maritimes sur la région Nord-Pas-de-Calais.

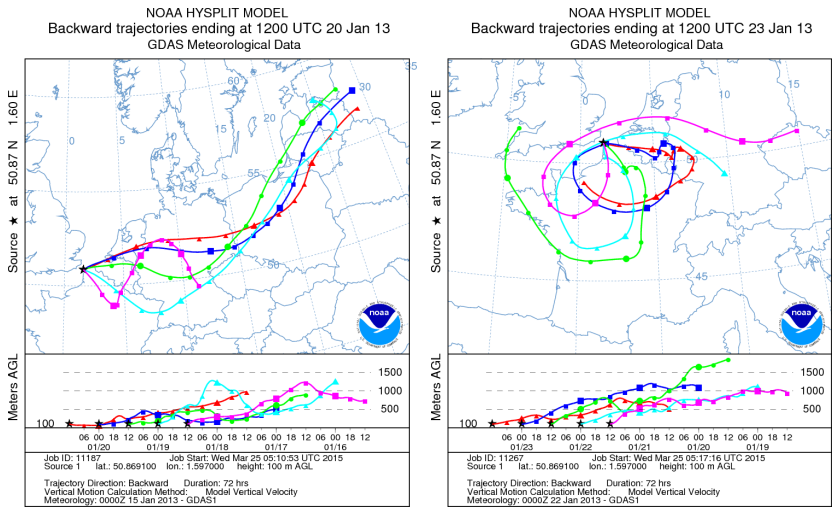



*Figure 4-33 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant les épisodes de concentrations élevées des 20 et 23 janvier 2013*

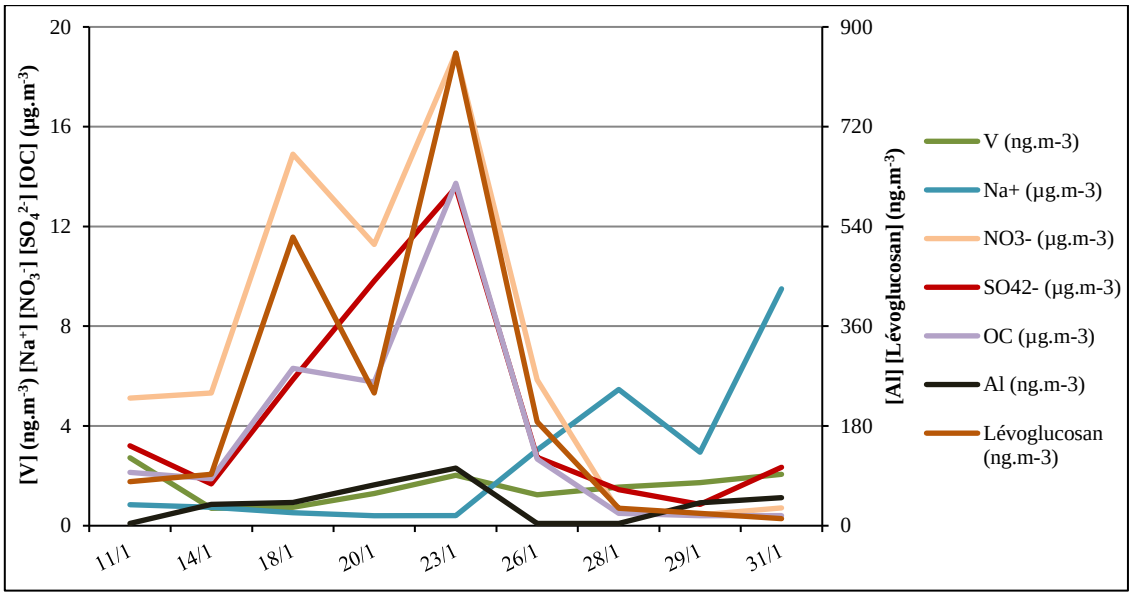



*Figure 4-34 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, V, Al, OC et lévoglucosan au Cap Gris-Nez entre le 11/01 et le 31/01/2013*

### 4.3.2. Période du 10/02 au 12/03/2013

La période du 10 février au 12 mars 2013 est marquée par l'occurrence de trois périodes de concentrations élevées centrées sur les journées des 13/02, 26-28/02 et 8/03.

Les températures oscillent entre -3°C et 9°C et le vent apparait majoritairement orienté à l'est. Le premier épisode intervient alors que les températures sont négatives les deux jours précédant cette période, les vents étaient orientés de quart sud-est. Les rétrotrajectoires de masse d'air confirment une influence typiquement continentale (Figure 4-35).

La situation est sensiblement la même pour le second épisode (26-28/02/2013). Les vents repassés provisoirement de la direction nord, associés à des masses d'air traversant la Mer du Nord

basculent progressivement à l'est. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation progressive des teneurs en $PM_{10}$.

Entre le 26/02/2013 et le 8/03/2013, la pression atmosphérique diminue sensiblement. La vitesse de vent ne fait que décroître, et la direction de vent durablement de nord-est, en début de période devient très variable ; nous sommes en présence de conditions météorologiques compatibles avec une atmosphère très stagnante et où la dispersion n'est pas favorisée. L'examen des rétrotrajectoires sur les 24h précédant la journée du 8 mars (Figure 4-35), indique un caractère stagnant des conditions météorologiques : les trajectoires sont exclusivement continentales et montrent une distance parcourue relativement courte le 7 mars. Le 8 mars, les vents locaux sont observés au sud sud-est, ce que l'on peut mettre en parallèle avec la trajectoire des masses d'air échantillonnées, ayant traversé pour l'essentiel le territoire français ou le sud de l'Europe.

Un évènement pluvieux et des vents s'orientant au NO mettent fin à cet épisode.

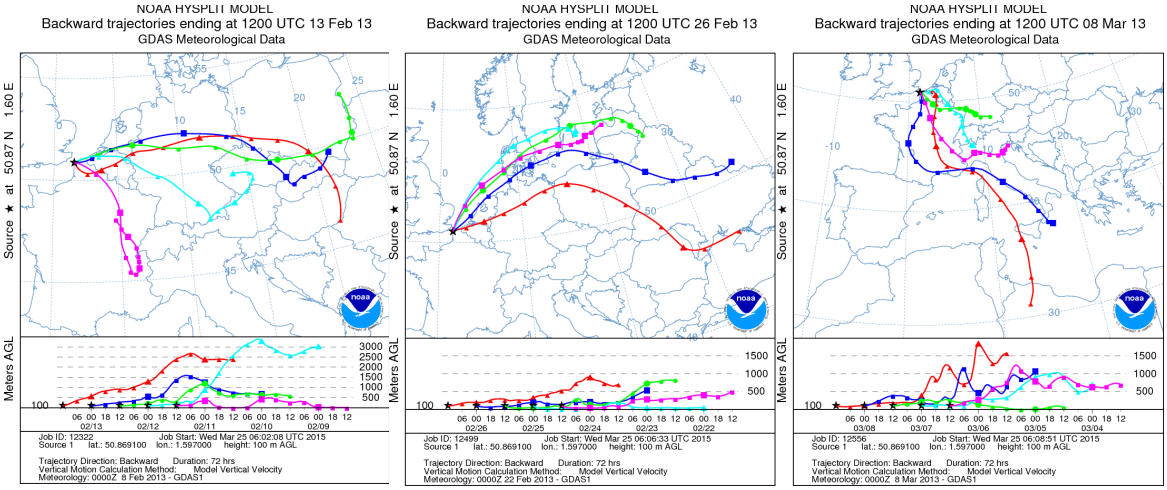



*Figure 4-35 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant les épisodes de concentrations élevées des 13, 26 février et 8 mars 2013*

Les deux premiers épisodes (13 février et 26-28 février) sont caractérisés par de fortes concentrations d'aérosols inorganiques secondaires $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ avec néanmoins un rapport $NO_3^-/SO_4^{2-} < 2$, en cohérence avec un très long trajet de la masse d'air les jours précédents. Il y a également une contribution relativement plus grande de la combustion de biomasse (OC, lévoglucosan) le 13 février par rapport au 26-28 février (Figure 4-36). Cette observation peut s'expliquer par une utilisation accrue des moyens de chauffage au bois lors d'une période de température négative et par temps sec.

Le 19 février ne correspond pas à un pic de $PM_{10}$ mais les concentrations de vanadium, de $NO_3^-$ et OC présentent une élévation temporaire. Les rétrotrajectoires montrent des masses d'air longeant la frontière allemande, du Luxembourg et de la Belgique, mais il apparait également pour la journée du 19 février un phénomène de boucle au-dessus de la Mer du Nord, dans la zone où la densité de bateaux est généralement la plus grande de l'espace Manche-Mer du Nord. Le croisement des données de

composition chimique (V, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ et OC) et de rétrotrajectoires laisse supposer une influence des émissions du trafic maritime sur la composition de $PM_{10}$.

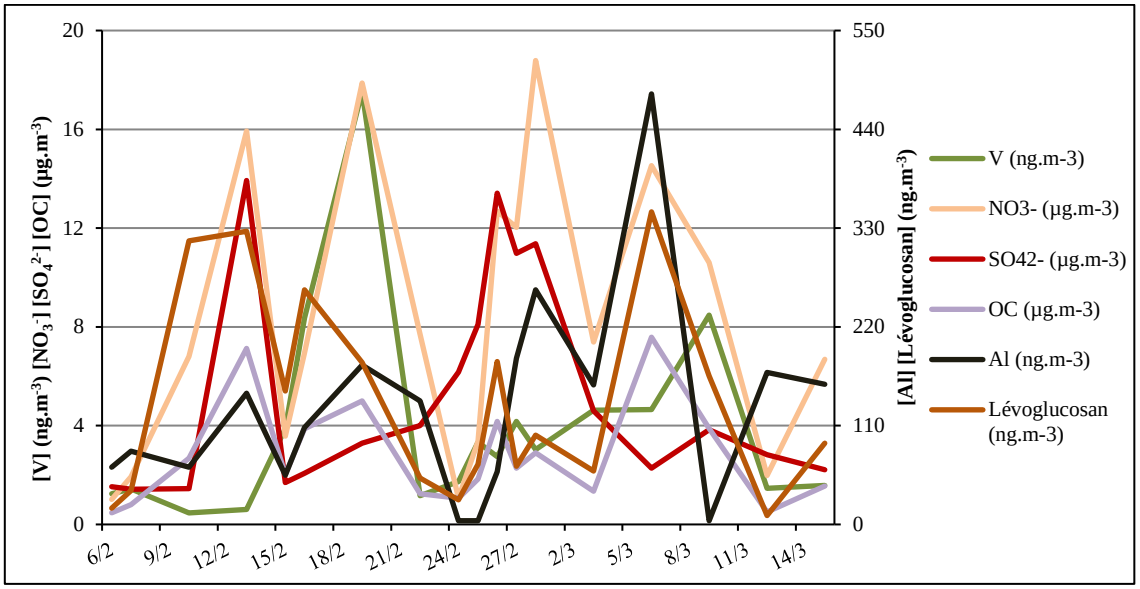



*Figure 4-36 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 06/02 et le 15/03/2013*

4.3.3. Période du 19/03 au 11/04/2013

A la suite de 8 jours de précipitations plus ou moins marquées, la période du 19 mars au 11 avril présente des niveaux de $PM_{10}$ plutôt constants et élevés (40 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne). Les vents sont établis durablement à l'est. Deux maxima sont relevés les 20 mars et 10 avril. Le premier fait suite à des directions de vent d'apparence marine mais les rétrotrajectoires de masses d'air montre une situation plus complexe avec un flux tout d'abord de sud (trajectoire finale continentale), s'orientant à l'est le 20 mars (Figure 4-37). Lors du second épisode, les masses d'air apparaissent typiquement continentales de France et d'Europe du nord.

Cet épisode prend fin avec l'arrivée d'une dépression accompagnée par le passage des vents au sud-ouest et la pluie.

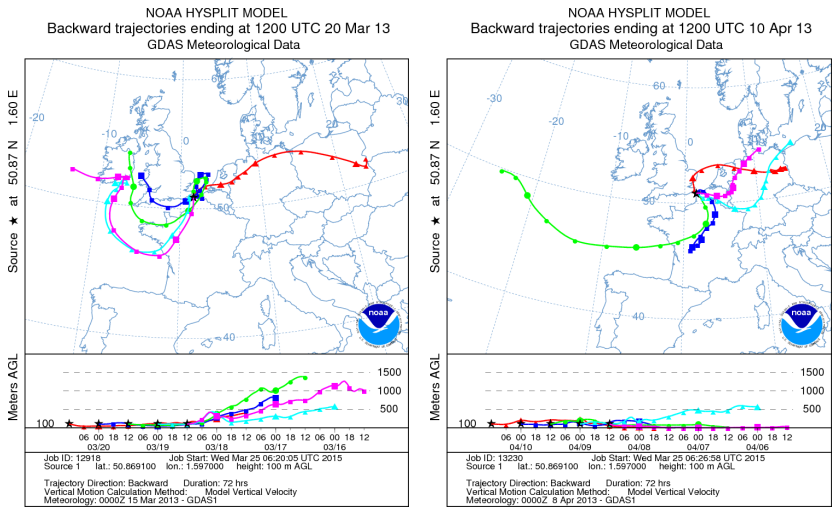



*Figure 4-37 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant les épisodes de concentrations élevées des 20 mars et 10 avril 2013*

En termes de concentration et de composition de $PM_{10}$ (Figure 4-38), il est à souligner que les maxima des 20 mars et 10 avril s'expliquent par la présence d'espèces majoritaires sous le secteur continental ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, Al) et sont observés suite au changement de trajectoire des masses d'air. En fin de période, soit entre le 6 et le 10 mars, le rapport $NO_3^-/SO_4^{2-}$ est supérieur à 3, alors que la masse d'air parcourt une distance relativement faible les jours précédents. Cette observation tend à montrer que la formation des ions $NO_3^-$ intervient au niveau des pays voisins et dans notre région.

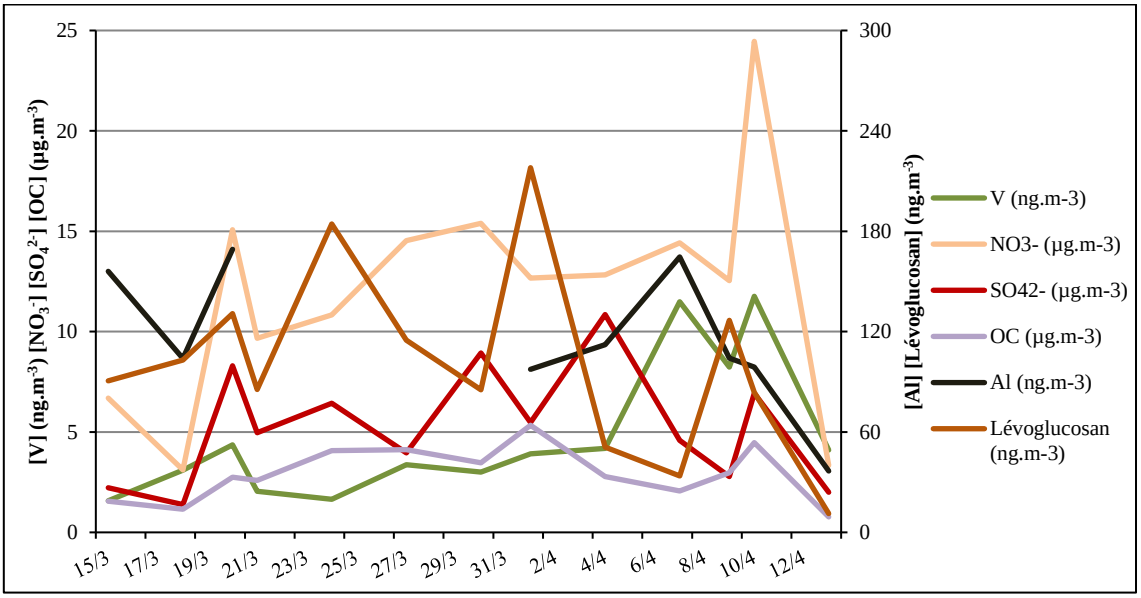



*Figure 4-38 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 15/03 et le 13/04/2013*

### 4.3.4. Période du 15/06 au 21/06/2013

Sur la période du 15 au 21 juin 2013, la teneur en $PM_{10}$ mesurée augmente graduellement puis décroit fortement le 21. Notons toutefois que sur la période mentionnée le phénomène est beaucoup moins marqué sur le site du Cap Gris-Nez que sur les autres stations régionales (Figure 4-5). Les directions de vent local oscillent entre O-SO et E-NE. Quelques précipitations sont observées mais celles-ci ne sont pas suffisantes pour influer efficacement en faveur d'une diminution de la teneur en $PM_{10}$. Les vitesses de vent de l'ordre de 10 m/s en début de période s'établissent à moins de 5 m/s en fin de période. Un maximum de concentration en $PM_{10}$ est observé le 20 juin dans des conditions de vents revenues passagèrement au nord-est avec des vitesses très faibles (2 à 3 m/s). Les rétrotrajectoires de masse d'air calculées pour les 24 heures précédant cet épisode montrent que les directions de vents SO observées localement sont associées à des trajectoires continentales et non marines comme cela aurait pu être supposé (Figure 4-39). Les directions de vent NE, quant à elles, sont associées à des masses d'air ayant traversé les Pays-Bas, puis la Mer du Nord. Cette observation permet de suggérer que l'augmentation de concentration de V, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et OC est associée à une influence des émissions du trafic maritime en particulier, le 20/06 (Figure 4-40).

Cet épisode prend fin avec l'arrivée de vents forts de sud-ouest de vitesse plus élevée, et de conditions pluvieuses.

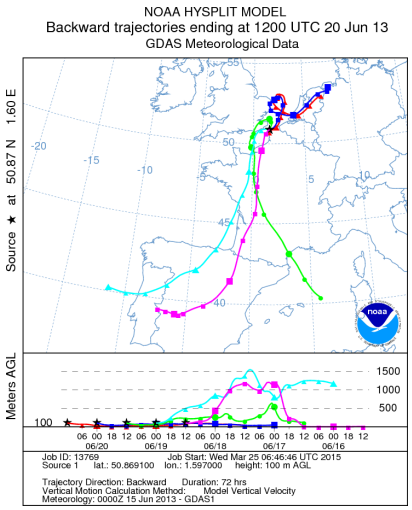



*Figure 4-39 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant l'épisode du 20 juin 2013*

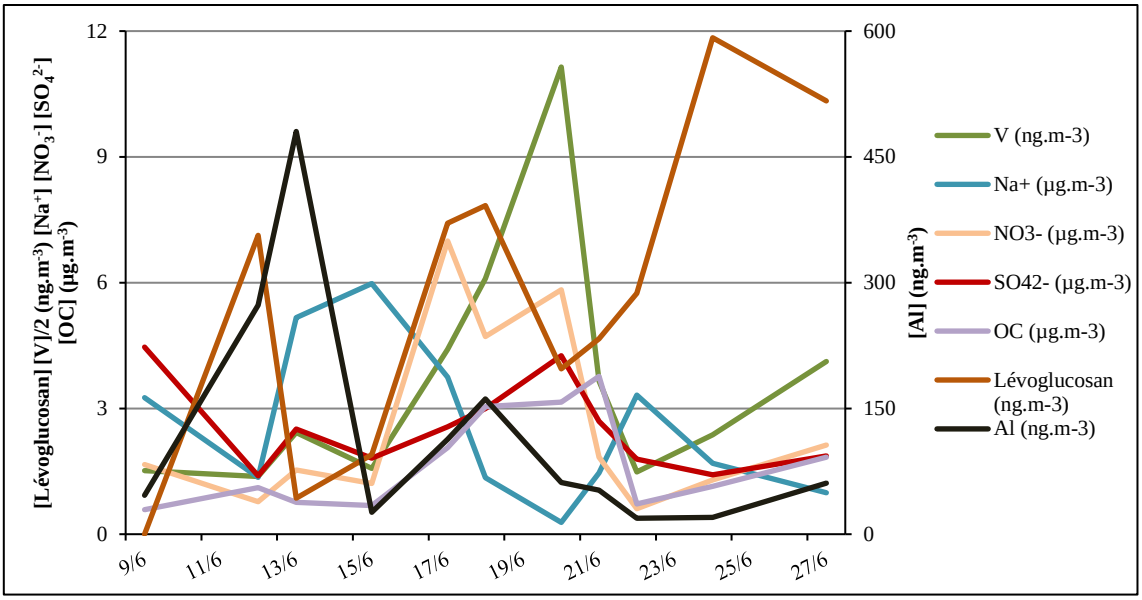



*Figure 4-40 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 06/06 et le 27/06/2013*

4.3.5. Période du 19/08 au 10/09/13

Sur la période allant du 19 août au 10 septembre 2013, les directions de vent apparaissent très changeantes. La température moyenne journalière varie entre 12 et 21°C. Deux pics de concentrations en $PM_{10}$ sont relevés les 23/08 et 4/09. Ces deux épisodes se produisent alors que les vents initialement d'ouest repassent au secteur est. Les vitesses de vents sont alors très faibles, de l'ordre de 1 à 3 m/s. Les rétrotrajectoires de masses d'air calculées pour les 24h précédant cet épisode illustrent très bien cette situation (Figure 4-41) : les masses d'air proviennent tout d'abord de l'ouest, traversant le Royaume-Uni pour finalement atteindre le territoire français ainsi que les pays nord-frontalier où elles vont se charger davantage en particules avant d'atteindre le Cap Gris-Nez par flux d'est. Ces deux pics sont observés conjointement avec une augmentation sensible des températures moyennes, probablement due à un changement de régime météorologique.

En terme de composition chimique (Figure 4-42), les deux pics de concentration (23/08 et 4/09) présentent les mêmes caractéristiques de composition chimique ($NO_3^-$, OC, $SO_4^{2-}$ et Al). Sur cette période, il est également mis en évidence des élévations de concentration de V les 26 et 29 août, alors que les masses d'air passent momentanément au-dessus de la Mer du Nord et de la Manche.

Cet épisode prend fin brutalement avec le basculement des vents dans la direction sud-ouest.

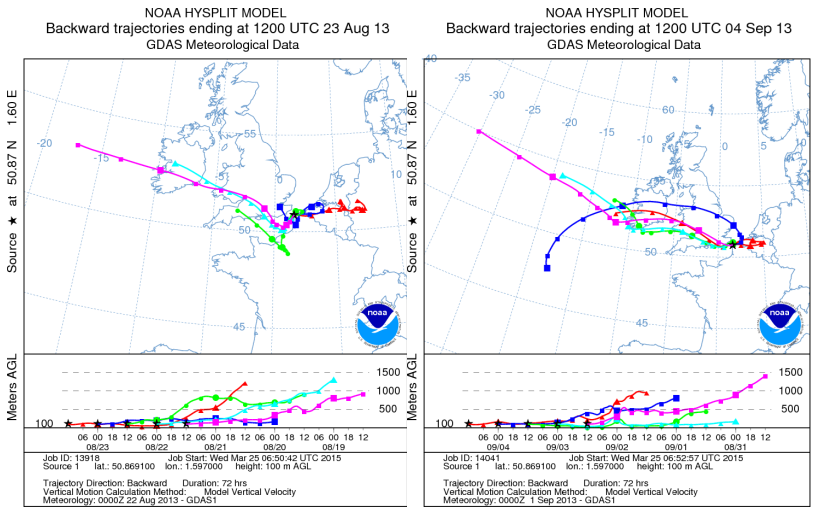



*Figure 4-41 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant l'épisode des 23 août et 4 septembre 2013*

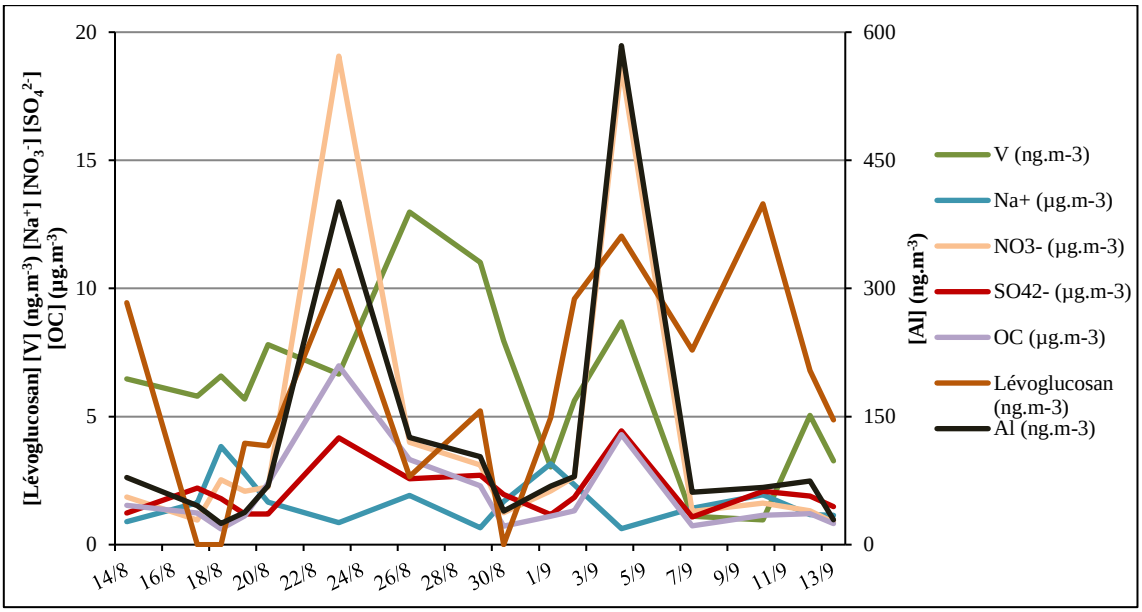



*Figure 4-42 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 14/08 et le 13/09/2013*

### 4.3.6. Période du 20/09 au 4/10/2013

Les observations durant la période du 20 septembre au 4 octobre 2013 sont assez similaires à celles de la période précédente. Après un long épisode pluvieux, nous observons un changement rapide de la direction des vents, de l'ouest vers le NE (Figure 4-31) avec des vitesses de vents très faibles (< 3 m/s). Les masses d'air apparaissent clairement stagner sur les régions nord de la France et la Belgique les quelques heures précédant cet épisode, comme l'illustre la

Figure 4-43. Ces conditions sont propices à l'accumulation des particules et des polluants dans l'air et peuvent expliquer le pic observé.

Cet épisode prend fin brusquement avec une légère augmentation des vitesses de vent.

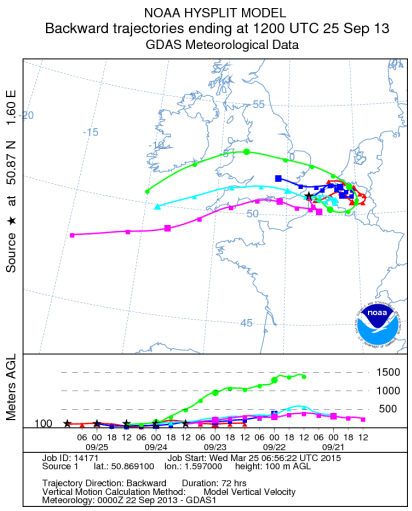



*Figure 4-43 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant l'épisode du 25 septembre 2013*

Les concentrations des espèces chimiques ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, Al, V) augmentent toutes de manière synchrone lors de l'épisode du 22 au 25 septembre (Figure 4-44), typiquement représentatif d'un phénomène d'accumulation et traduisant le cumul de contributions de sources, dont celle liée au trafic maritime (concentration de V > 25 $ng.m^{-3}$).

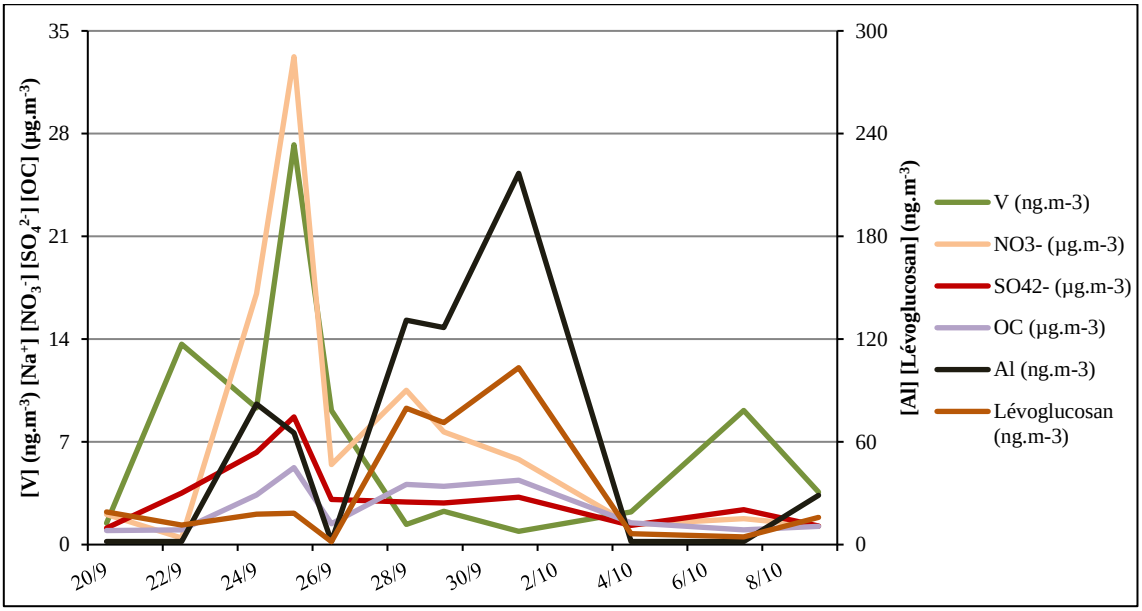



*Figure 4-44 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, Al, V et lévoglucosan au Cap Gris-Nez entre le 20/09 et le 09/10/2013*

### 4.3.7. Période du 27/11 au 15/12/2013

La période du 27 novembre au 15 décembre 2013 est marquée par des conditions de hautes pressions ($P_{atm}$ > 1025hPa), durablement sèches, et où les températures oscillent entre 4 et 9°C. Le vent est de vitesse très variable avec des périodes calmes et d'autres où celui-ci souffle davantage, jusqu'à 18

m/s en moyenne journalière. Trois maxima de concentrations sont observés, associés aux vitesses de vent les plus faibles (< 2 m/s) mais aussi à 3 situations de vent locales totalement différentes.

Le premier maximum est observé le 28 novembre par vent local d'ouest précédé d'un passage au sud-ouest. Le second maximum succède à deux journées de vent de secteur est, plus typiquement rencontrés lors des épisodes relevés tout au long de l'année. Enfin le dernier maximum est observé après plusieurs jours de vent de secteur sud. L'examen des rétrotrajectoires de masse d'air permet de mieux expliquer **c**es situations. Les masses d'air accompagnant l'épisode atypique du 28 novembre, atteignent le Cap Gris-Nez par l'ouest après avoir séjourné au-dessus du Royaume-Uni. Les masses d'air se sont ainsi chargées en particules, et ceci d'autant plus facilement qu'elles ont traversé les iles britanniques à basse altitude (

Figure 4-45). Le niveau de $PM_{10}$ enregistré ce jour-là ne dépasse pas les valeurs limites mais cet exemple montre qu'à l'occasion, les émissions du Royaume-Uni peuvent influer directement sur les valeurs de $PM_{10}$ mesurées en région Nord-Pas-de-Calais.

Le 3 décembre, la situation est plus commune : nous sommes en présence de masses d'air ayant une trajectoire finale au-dessus des Pays Bas, Belgique et France. Nous avons montré à plusieurs reprises qu'il s'agit de conditions typiquement rencontrées lors d'épisodes de concentrations élevées.

Le 12 décembre, nous sommes en présence d'un flux de sud. La direction de vent locale SO est trompeuse dans la mesure où l'on peut constater que les masses d'air (Figure 4-45) ont connu un parcours majoritairement continental avant d'atteindre le Cap Gris-Nez. Nous ne sommes donc pas ici en présence d'une influence marine, comme un examen rapide l'aurait suggéré mais bel et bien d'une influence continentale. Cette situation est atypique dans la mesure où les influences continentales sont le plus souvent observées lors de masses d'air ayant une trajectoire terminale venant de l'est.

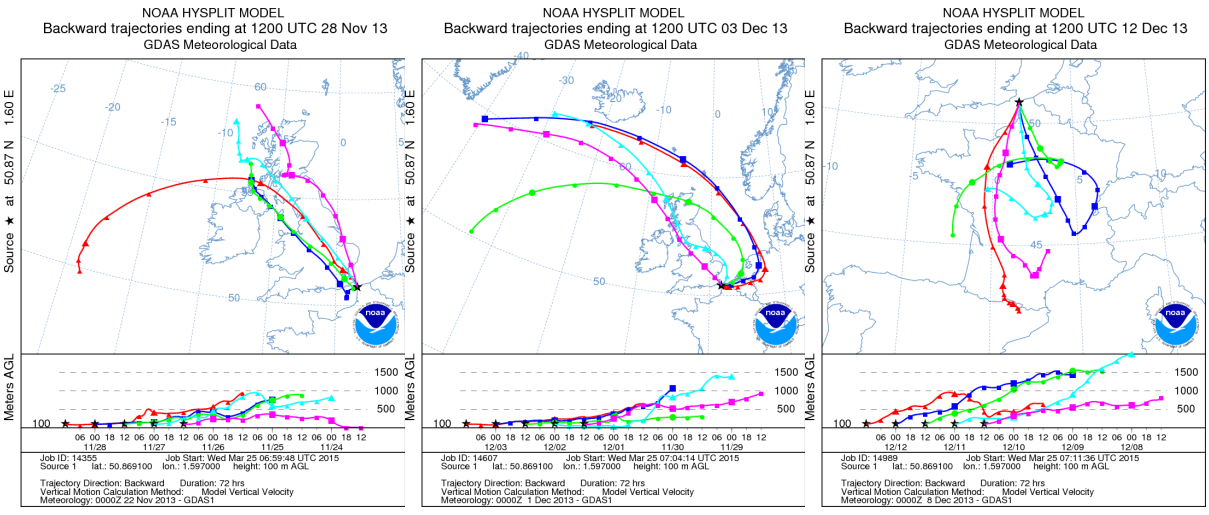



*Figure 4-45 : Rétrotrajectoires de masse d'air (72h) au Cap Gris-Nez, pour les 48h précédant les épisodes des 28/11, 3/12 et 12/12/2013*

Pour les trois situations rencontrées (28/11, 3/12 et 12/12), des différences de composition apparaissent : influence de combustion de biomasse plus significative le 28/11, de nitrate d'ammonium le 3/12 et enfin de nitrate d'ammonium et OC (dont combustion de biomasse) le 12 /12 (Figure 4-46). L'impact plus grand de la combustion de biomasse à la concentration de OC est enregistré dans ces cas à l'occasion de diminution de température. L'impact des émissions du trafic maritime peut également être supposé le 28/11 dans la mesure où les teneurs en V apparaissent les plus importantes sur la période. Lors de cette journée sont également enregistrées de fortes concentrations en $SO_4^{2-}$, 8 $\mu g.m^{-3}$, bien supérieures à celles en $NO_3^-$.

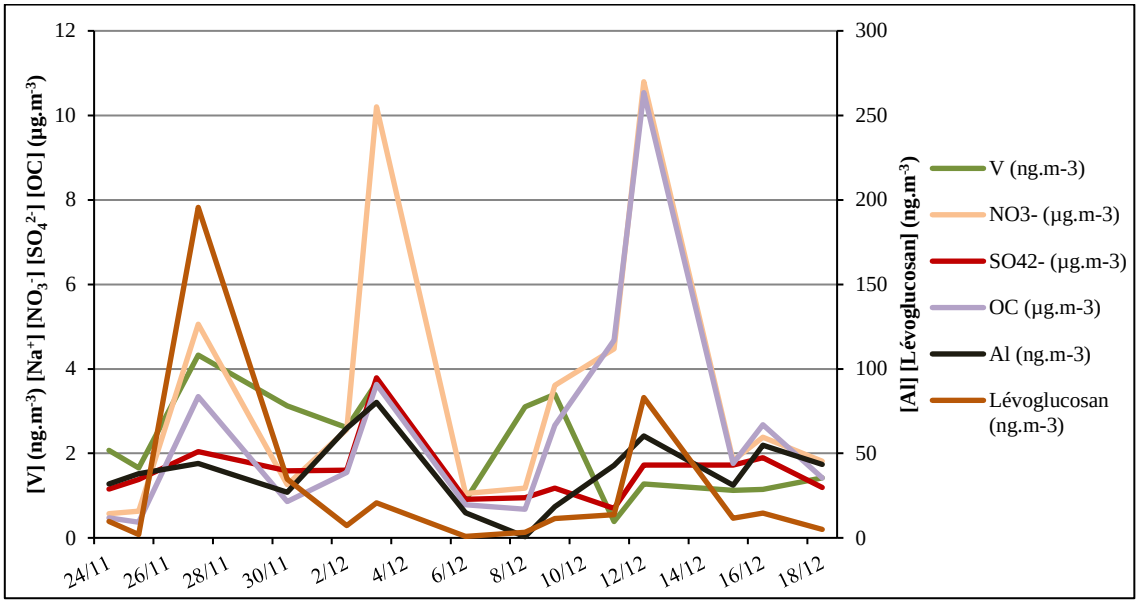



*Figure 4-46 : Evolution des concentrations en $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, lévoglucosan, Al et V au Cap Gris-Nez entre le 24/11 et le 18/12/2013*

Les épisodes de fortes concentrations sont associés à des masses d'air, soit relativement stagnantes (vitesses de vent faibles < 3 m/s), soit ayant suivi un parcours continental sur de longues distances.

Le retour à des valeurs de concentrations moyennes résulte du changement de conditions météorologiques : vitesse de vent plus élevée, pluie, vent de secteur ouest.

L'étude de l'évolution des concentrations de certaines espèces sur les périodes d'épisodes montrent que l'élévation des teneurs en $PM_{10}$ est majoritairement associée à une élévation des teneurs en nitrate d'ammonium et OC, ce dernier intégrant un impact de la combustion de biomasse, vu l'élévation de la concentration de lévoglucosan.

Une contribution du trafic maritime a pu également être montrée sur la teneur en $PM_{10}$, sans qu'elle ne soit reliée à un dépassement de la valeur limite.

## Conclusion

Ce chapitre constitue la synthèse des données de caractérisation physico-chimique de 186 échantillons de $PM_{10}$ collectés sur le site du Cap Gris-Nez, pendant l'année 2013. Les concentrations en ions hydrosolubles et éléments majeurs, éléments traces, carbone organique et élémentaire, ainsi que les concentrations en traceurs de combustion de biomasse et de particules biogéniques primaires ont été considérées.

En 2013, au niveau de la région Nord-Pas-de-Calais, 26 épisodes de pollution concernant les $PM_{10}$, représentant au global 85 jours où la situation a nécessité un niveau d'information et de recommandation ou d'alerte de la population, ont été observés.

Au Cap Gris-Nez, la concentration moyenne de $PM_{10}$ a atteint 22,8 $\mu g.m^{-3}$ pour l'année 2013. Ce niveau se situe entre la valeur relevée sur le site rural de Cartignies (20,3 $\mu g.m^{-3}$) et celles de sites urbains comme Saint-Omer (22,9 $\mu g.m^{-3}$) ou Calais Berthelot (26,5 $\mu g.m^{-3}$). En région Nord-Pas-de-Calais, les concentrations moyennes journalières de $PM_{10}$ varient le plus souvent de manière coordonnée d'une station à l'autre, illustrant l'existence d'un phénomène d'ampleur régionale gouvernant l'évolution des niveaux de concentration.

La masse des $PM_{10}$ est expliquée à 68,6% en moyenne par les 6 espèces chimiques : $NO_3^-$, OC, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $Na^+$ et $NH_4^+$. La contribution des espèces constituant les ions inorganiques secondaires ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $NH_4^+$) apparaît plus importante en hiver (49%) et au printemps (40%) qu'elle ne l'est aux autres saisons (été, 33% et automne, 22%). Les périodes de forte concentration de sels marins ($Cl^-$, $Na^+$) interviennent majoritairement au moment de périodes venteuses qui précèdent ou accompagnent parfois des périodes pluvieuses. Ces situations ont été rencontrées en hiver, au printemps et à la fin de l'automne 2013, mais ne sont pas simultanées avec les épisodes de forte concentration en ions inorganiques secondaires.

Le carbone organique OC représente, en moyenne sur l'année 2013, près de 9% de la masse des $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez. L'analyse des traceurs organiques a permis de montrer une contribution très significative de la combustion de la biomasse en hiver à la teneur en OC (jusque près de 40% en janvier 2013, par rapport à 15-20 % en moyenne annuelle) et des émissions biogéniques primaires l'été (jusque 17% de OC en août 2013, par rapport à 4,5% en moyenne annuelle).

Les roses de concentration en fonction des directions de vent présentent des profils similaires et riches en informations pour différentes espèces chimiques. Les concentrations moyennes des espèces associées aux sels marins ($Na^+$, $Cl^-$, $Mg^{2+}$ et Sr) sont les plus élevées sous les secteurs SO et NE, en accord avec les influences maritimes principales. Les ions inorganiques secondaires ($NH_4^+$, $SO_4^{2-}$ et $NO_3^-$), des éléments métalliques majeurs (Fe, Al, Ca et Ti) et les espèces carbonées (OC, EC) présentent

les concentrations les plus élevées sous des secteurs NE à SE, qui correspondent essentiellement à des influences continentales. Au niveau des éléments traces métalliques, il a été observé des concentrations moyennes en nickel (Ni), vanadium (V) et cobalt (Co) plus élevées sous un secteur NE, qui ont pu être attribuées à l'influence des émissions du trafic maritime.

Sur l'année 2013, 11 jours de dépassement de la valeur limite journalière ont été relevés au Cap Gris-Nez. Les épisodes de fortes concentrations sont associés à des rétrotrajectoires de masse d'air ayant suivi un parcours continental avec la distinction de cas où la masse d'air a parcouru une très longue distance en venant de l'est, et d'autres cas où sa vitesse de déplacement est faible (< 3m/s). Dans cette situation, la concentration en espèces inorganiques secondaires $(NH_4)_2SO_4$ et surtout $NH_4NO_3$ est multipliée d'un facteur entre 3,5 et 4 par rapport à la moyenne et ainsi leur proportion atteint près de 60% de la masse des $PM_{10}$. Les concentrations de OM et particules crustales augmentent dans une moindre mesure (x 2 à 2,5), tandis que celle des sels marins diminue (x 0,7), en comparaison avec une situation moyenne. Le retour à des valeurs de concentrations dans la moyenne résulte du changement de conditions météorologiques : vitesse de vent plus élevée, pluie, vent de secteur ouest. La contribution d'émissions résultant du trafic maritime a pu être montrée sur certains échantillons de $PM_{10}$, de part notamment l'augmentation des teneurs en Ni, V, et l'obtention de quantités de carbone organique (OC) supérieures à celles du carbone élémentaire (EC).

L'exploitation des données de concentration et de composition de $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez pour l'année 2013 a permis d'identifier les principales sources ayant un impact sur la qualité de l'air et de confirmer une influence du trafic maritime, dans la suite de l'étude comparative menée conjointement sur au Cap Gris-Nez et dans le Port de Calais. La dernière partie de cette étude s'efforcera, à partir d'un modèle source-récepteur de proposer des profils affinés pour ces différentes sources et d'en estimer la contribution quantitative à la concentration de $PM_{10}$.

# Chapitre 5. Evaluation des contributions de source à la teneur en $PM_{10}$ par l'utilisation d'un modèle récepteur

Au cours de cette étude, les campagnes de mesure et d'échantillonnage sur une longue période (16 mois) sur le site du Cap Gris-Nez et d'une durée plus courte (3 mois) dans le port de Calais nous a permis de recueillir 281 échantillons de $PM_{10}$ et de proposer une comparaison des observations entre ces deux sites côtiers. Nous avons étudié les évolutions des niveaux de $PM_{10}$ et des espèces chimiques les constituant sur le site du Cap Gris-Nez à partir d'un suivi réalisé sur une année entière, et au cours de laquelle, nous avons rencontré des conditions météorologiques et des niveaux de concentration variables. Nous avons ainsi pu constituer une base de données très conséquente recensant la composition en espèces majeures, éléments traces, les teneurs en carbone élémentaire et organique, ainsi que celles en divers sucres considérés comme traceurs de la combustion de biomasse et d'émissions biogéniques primaires.

Afin d'identifier et d'estimer les contributions de chacune des sources à la charge particulaire totale, il est à présent proposé d'appliquer une méthode de factorisation matricielle à l'ensemble des données recueillies. Les conclusions des chapitres précédents vont nous permettre, non seulement de guider le modèle, mais également de vérifier la pertinence des résultats fournis par ce dernier. Ainsi, les caractéristiques des diverses sources identifiées et constituant des connaissances *a priori* seront introduites dans le modèle. Enfin, les relations entre certaines espèces (ratios caractéristiques, traceurs de sources,…) mises en évidence dans les Chapitres 3 et 4 seront utilisées afin de valider les résultats obtenus.

Nous présenterons tout d'abord succinctement la factorisation matricielle, et plus précisément, le modèle utilisé dans cette étude, la nature des informations introduites, puis nos conditions de modélisation.

Ensuite, nous détaillerons les résultats obtenus, en commençant par les profils de source et les critères considérés pour les valider. Enfin, nous exploiterons les résultats sur les contributions de chaque source à la charge particulaire. Ces contributions peuvent être exprimées relativement les unes par rapport aux autres mais aussi en valeur absolue de concentrations. Nous nous intéresserons plus particulièrement à leur évolution saisonnière, aux situations de dépassement de valeurs limites, et enfin à la contribution de l'espace maritime.

# 1. Principe de la factorisation matricielle

Les modèles récepteurs utilisés dans les études portant sur la qualité de l'air ont pour objectif d'identifier les profils de sources impactant la composition chimique des particules prélevées sur un site et d'en estimer les contributions. Différentes formes de calcul existent et ces dernières supposent plus ou moins de connaissances préalables sur les sources de pollution potentielles. La Figure 5-1, tirée de (Viana et al., 2008), illustre un classement de ces méthodes en fonction de la quantité de connaissances nécessaires *a priori* pour les utiliser. Ainsi, la factorisation matricielle, ici la PMF (Factorisation Matricielle Positive), dans sa version la plus simple, figure parmi les méthodes nécessitant le moins d'information *a priori* sur les sources de pollution. Ce qui peut paraître un atout à première vue, peut néanmoins être un désavantage lorsqu'il s'agit de traiter des cas complexes, notamment où des sources ont des profils de composition très proche (Viana et al., 2008).

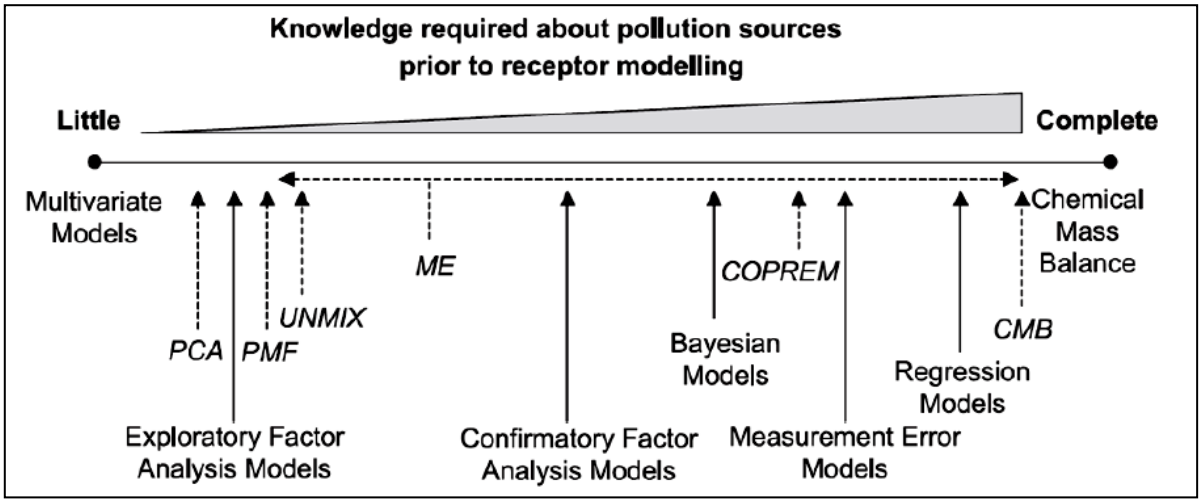



*Figure 5-1 : Classification des méthodes d'identification de sources en fonction des connaissances nécessaires a priori (d'après (Viana et al., 2008))*

En Europe, de nombreux types de modèles sont principalement utilisés (Frangkou et al., 2011) pour étudier la répartition des sources de particules. Les plus couramment rencontrés sont les modèles de dispersion, suivis par les modèles récepteurs, parmi lesquels, la PMF et l'ACP (Analyse en Composantes Principales) sont les plus utilisées. Par rapport à ces deux approches, des améliorations à apporter sont suggérées, telles que l'utilisation d'incertitudes sur les valeurs d'entrée, la recherche de traceurs de source spécifiques, l'utilisation de grandes matrices de données couvrant une large période temporelle. De plus, un travail doit être fait pour améliorer la séparation des sources chimiquement proches (Frangkou et al., 2011; Viana et al., 2008).

Pour répondre à ces recommandations, l'Agence de protection de l'Environnement des Etats-Unis (US-EPA) a développé la PMF-ME-2 (Positive Matrix Factorization – Multilinear Engine 2) qui permet notamment d'apporter des informations d'absence ou de présence de certaines espèces dans

certaines sources (Norris, 2014; Paatero, 1999; Ramadan et al., 2003). Cependant, le temps de calcul de la PMF est long (Paatero and Tapper, 1994).

La factorisation matricielle non-négative, très utilisée dans le domaine du traitement de signal, constitue une alternative à la PMF et nécessite un temps moindre pour le calcul d'un nombre d'itérations (Gobinet, 2006). Le principe est le même que celui de la PMF, à savoir que le modèle cherche à expliquer une matrice X par le produit de deux matrices positives G et F en minimisant l'erreur restante, la matrice E :

$$X = GF + E$$

Dans notre cas :

- X est de taille $n$ x $m$. $x_{ij}$ représente la concentration mesurée en $ng.m^{-3}$ de l'espèce $j$ dans l'échantillon $i$, n le nombre d'observations et m le nombre de variables
- G est la matrice de contribution de taille $n$ x $p$. $g_{ik}$ représente la contribution en $ng.m^{-3}$ de la source $k$ dans la concentration totale de l'échantillon $i$ ; p est le nombre de sources considérées.
- F, de taille $p$ x $m$ est la matrice des profils de source. $f_{kj}$ est la part de chaque espèce $j$ dans la source $k$ en ng/µg (dans un profil, la somme de toutes les espèces est égale à 1000 ng/µg).
- E est la matrice des erreurs, de même taille que la matrice X. $e_{ij}$ représente la divergence entre la valeur calculée par le modèle et la valeur mesurée de l'espèce $j$ dans l'échantillon $i$. E doit être positive, c'est-à-dire que $GF \leq X$.

La méthode que nous avons utilisée est la Factorisation Matricielle Non Négative (NMF) pondérée et contrainte (Constrained Weighted – Non-Negative Factorization ou CW-NMF) de divergence paramétrique α β, qui est développée en collaboration avec le Laboratoire d'Informatique, Signal et Image de la Côte d'Opale (LISIC, EA 4491) de l'ULCO (Delmaire et al., 2010; Kfoury et al., 2016; Limem, 2014).

La méthode CW-NMF est dite pondérée, c'est-à-dire que le poids de l'erreur $e_{ij}$ sur l'erreur globale varie en fonction des espèces et des échantillons. Cette pondération $w_{ij}$ est inversement proportionnelle à l'incertitude de l'espèce $i$ dans l'échantillon $j$, $\sigma_{ij}$. Cela signifie que plus l'incertitude est petite et plus la donnée a d'importance pour le modèle.

Notre méthode permet de considérer des connaissances *a priori* introduites sous la forme de contraintes. Il est ainsi possible de donner au modèle des informations chiffrées sur certaines espèces dans certains profils en forçant à une valeur définie dans un profil (contrainte "égalité") ou bien en spécifiant un intervalle de valeurs possibles dans lequel la solution doit se situer (contrainte de bornes). La prise en compte des connaissances *a priori* sur les profils de sources par l'utilisation de contraintes permet ainsi une meilleure séparation des sources chimiquement proches.

La valeur des paramètres α et β permet de s'affranchir plus ou moins des points aberrants et de privilégier la bonne reconstruction des concentrations plus ou moins élevées. L'étude de l'optimisation des valeurs de α et β a été faite dans les travaux de Limem (2014) et il ressort que le couple α = 0,8 et β = 0,4 constitue le meilleur compromis. Ainsi, la somme α + β est suffisamment élevée (>1) et la valeur de α est bien inférieure à 1, ce qui permet d'avoir une bonne robustesse aux points aberrants et de favoriser une meilleure reconstruction des espèces majeures.

Les informations en entrée et en sortie du modèle sont résumées sur la Figure 5-2. Pour fonctionner, le modèle a donc besoin de la matrice d'observations X associée à ses incertitudes de mesures, d'une matrice d'initialisation $F_{init}$ et des matrices de contraintes égalité et de bornes permettant de prendre en compte les connaissances a priori sur les profils de source.

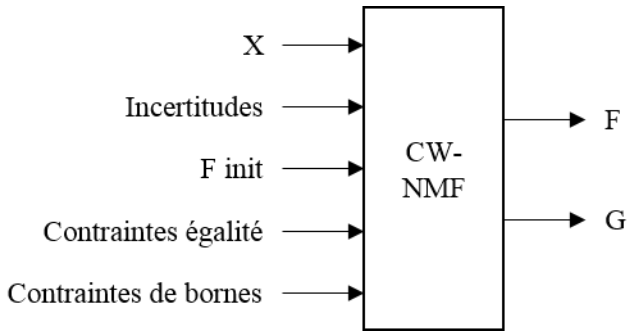



*Figure 5-2 : Données d'entrée et de sortie du modèle CW-NMF*
*(X correspond aux concentrations dans les échantillons, $F_{init}$ est la matrice d'initialisation, F est la matrice de profils de source et G, la matrice de contributions)*

L'algorithme est alors le suivant :

1. Recherche de la matrice F (respectant les contraintes "égalité") à G constant
2. Normalisation à 1000 des profils de sources (les valeurs contraintes à une valeur fixe ne sont pas impactées par la normalisation)
3. Respect des contraintes de bornes
4. Calcul de G à F constant

Cet algorithme constitue une itération, le modèle en effectue un certain nombre jusqu'à ce qu'une solution stabilisée et des matrices G et F optimales soient obtenues. Dans la version du modèle utilisée, l'utilisateur fixe le nombre d'itérations.

Ce modèle utilise les incertitudes sur les données d'entrée. Notre étude couvre une année de prélèvement et utilise l'analyse d'espèces très caractéristiques. Ainsi, les spécificités de ce modèle développé par le LISIC avec lequel nous avons collaboré, nous permettent de répondre aux recommandations de (Frangkou et al., 2011; Viana et al., 2008).

# 2. Détails des données d'entrée du modèle

Pour fonctionner, le modèle nécessite différentes matrices d'entrée, qui seront détaillées ci-dessous.

## *2.1. Matrice de concentrations des espèces*

La matrice de concentrations des espèces regroupe les concentrations (en $ng.m^{-3}$) de chaque élément pour chacun des échantillons. Chaque ligne représente un échantillon dont les colonnes sont les concentrations par espèce, comme l'illustre la

Figure 5-3.

Il arrive que des concentrations ne soient pas disponibles à cause de problèmes techniques ou alors parce que la concentration obtenue est inférieure à la limite de détection (ldd). Dans le cas d'une valeur manquante, la valeur utilisée sera prise égale à la concentration moyenne sur la période de mesure. Dans le cas d'une concentration inférieure à la ldd, la valeur utilisée sera prise égale à ldd/2 (Polissar et al. (1998), Kim et al. (2004) et Liu et al. (2005)).

| | Al | Cr | Fe | Mn | P | Sr | Ti | … |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ech 1 | 146 | 1,1 | 203 | 7,3 | 11 | 1,6 | 6,9 | … |
| Ech 2 | 54 | 0,8 | 99 | 1,2 | 6,1 | 2,3 | 1,4 | … |
| Ech 3 | 107 | 0,1 | 134 | 3,2 | 6,5 | 1,6 | 3,5 | … |
| … | … | … | … | … | … | … | … | … |

*Figure 5-3 : Extrait de la matrice de données présentant les concentrations d'espèces en $ng.m^{-3}$*

## *2.2. Matrice des incertitudes*

Cette matrice a les mêmes dimensions que la précédente et présente les valeurs d'incertitudes relatives (en %) sur chacune des concentrations en élément et pour chaque échantillon. Il est important de bien estimer l'incertitude globale sur chacune des données afin d'avoir un jeu de données fiable (Liu et al., 2005). Cette incertitude est liée à l'analyse mais également à l'échantillonnage. Les erreurs liées aux dilutions et pesées, à la surface réelle de filtre considérée ont été estimées et ajoutées à l'écart-type relatif (RSD) du résultat analytique. D'après le constructeur, la température et la pression atmosphérique mesurée par le DA80 induisent une erreur sur le calcul du volume prélevé estimée à un maximum de 2% qui est ajouté à l'erreur totale. Concernant les éléments traces, l'incertitude obtenue par le calcul a été majorée de 10% afin de tenir compte du biais observé sur les concentrations obtenues par l'analyse de l'échantillon certifié NIST SRM 1648a "urban particulate matter" ainsi que des incertitudes obtenues sur les blancs analytiques. Cette majoration a été reportée dans de nombreuses précédentes études (Prendes et al., 1999).

Dans le cas où la concentration de l'espèce est inférieure à la ldd dans la matrice de données, l'incertitude associée est fixée à 100%. Lorsque la concentration est manquante, l'incertitude est fixée à 400% (Alleman et al., 2010; Kim et al., 2004; Liu et al., 2005; Polissar et al., 1998).

### *2.3. Matrice d'initialisation*

La matrice d'initialisation, $F_{init}$, fixe un point de départ pour les calculs. Dans le cas idéal, l'initialisation doit être réalisée de telle sorte que les profils de sources initiaux soient proches de la solution "vraie" recherchée. Dans notre cas, la matrice $F_{init}$ est définie par l'utilisateur à partir de connaissances *a priori* sur les profils de source. Ceci a pour but d'éviter d'atteindre des minima locaux et de s'assurer d'obtenir une solution de qualité optimale. Le fait de définir la matrice de profil initiale permet également de gagner en temps de calcul en proposant au départ une solution pas trop éloignée de la solution réelle. Il faut aussi souligner ici que les valeurs indiquées dans cette matrice ne constituent pas une contrainte mais celles-ci doivent néanmoins respecter les contraintes définies plus tard.

Cette matrice doit donc présenter une composition chimique relative de départ pour chacune des sources. La composition chimique doit faire intervenir les mêmes espèces que celles présentes dans les matrices de concentrations et d'incertitudes. Cette matrice est construite en utilisant les profils de source trouvés dans la bibliographie et en se référant aux études menées avec des sources d'émission similaires. La base de données européenne des profils de sources de PM constituée par le Joint Research Center, SPECIEUROPE (JRC, 2015), constitue par ailleurs un outil intéressant pour mener cette tâche. Les observations faites dans les chapitres précédents nous ont également été utiles dans la définition des profils recherchés. La composition de chaque profil source, sur chaque ligne, est ensuite normalisée à 1000, comme l'illustre la

Figure 5-4, sur laquelle un extrait de matrice d'initialisation est visible.

| | Al | Cr | Fe | Mn | P | Sr | Ti | Zn | … | EC | Somme |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Profil 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | … | 1 | 1000 |
| Profil 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 8 | 1 | 1 | … | 1 | 1000 |
| Profil 3 | 267 | 1 | 154 | 2 | 1 | 2 | 21 | 1 | … | 13 | 1000 |
| … | … | … | … | … | … | … | … | … | … | … | … |

*Figure 5-4 : Extrait de la matrice d'initialisation $F_{init}$*

Le Tableau 5-1 regroupe l'ensemble des sources susceptibles de contribuer dans cette étude, ainsi que les composants caractéristiques majoritaires qui permettent de les distinguer.

*Tableau 5-1 : Caractéristiques des profils de source susceptibles de contribuer à la composition des $PM_{10}$ dans cette étude*

| **Profils** | **Espèces caractéristiques principales** | **Références** |
|---|---|---|
| Sels marins | $Cl^-$, $Na^+$, $SO_4^{2-}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Ca^{2+}$, Sr | (Mooibroek et al., 2011)<br>(Moreno et al., 2013)<br>(Pey et al., 2013b)<br>(Kfoury et al., 2016) |
| Sels marins anthropisés | $NO_3^-$, $Na^+$, $SO_4^{2-}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, OC, $Ca^{2+}$, Sr, $Cl^-$ | (Wu et al., 2007)<br>(Amato et al., 2009)<br>(Waked et al., 2014)<br>(Favez et al., 2012a) |
| Poussières crustales | Al, $Ca^{2+}$, Fe, $K^+$, OC, Ti, $NO_3^-$, $Na^+$ | (Favez et al., 2012a)<br>(Mooibroek et al., 2011)<br>(Moreno et al., 2013)<br>(Kfoury et al., 2016) |
| Nitrates secondaires | $NO_3^-$, OC, $NH_4^+$, EC, $Ca^{2+}$, Fe, Zn, Cu | (Mooibroek et al., 2011)<br>(Pey et al., 2013b)<br>(Waked et al., 2014) |
| Sulfates secondaires | $SO_4^{2-}$, $NH_4^+$, OC, Ca, K, Fe, Pb, Zn | (Yin and Harrison, 2008)<br>(Waked et al., 2014)<br>(Mooibroek et al., 2011)<br>(Kfoury et al., 2016) |
| Trafic routier | EC, OC, $NO_3^-$, Cu, Sb, Zn, Fe | (Yin and Harrison, 2008)<br>(Waked et al., 2014)<br>(Alleman et al., 2010) |
| Combustion de la biomasse | OC, EC, Lévoglucosan, $NO_3^-$, $K^+$, Zn | (Yin and Harrison, 2008)<br>(Waked et al., 2014) |
| Combustion de fioul lourd | OC, EC, V, Ni, Co, $SO_4^{2-}$, $NH_4^+$, $NO_3^-$ | (Pey et al., 2013b)<br>(Fridell et al., 2008)<br>(Putaud et al., 2004)<br>(Waked et al., 2014)<br>Chapitre 3 |
| Emissions biogéniques primaires | OC, EC, Polyols, P | (Waked et al., 2014) |
| Riche métaux | Fe, Al, Cr, Pb, Zn, Mn | (Kfoury et al., 2016)<br>(Alleman et al., 2010) |

Parmi ces sources, certaines sont naturelles, d'autres sont anthropisées ou purement anthropiques. Le profil trafic routier est ici défini comme un ensemble intégrant les émissions liées à l'échappement et à l'abrasion des éléments mobiles des véhicules (pneus, freins, …).

En accord avec la littérature et avec nos conclusions lors des deux chapitres précédents, la source de combustion de fioul lourd contient les éléments métalliques Ni, V et Co.

## *2.4. Matrices de contraintes*

Deux matrices supplémentaires peuvent être utilisées afin de guider le modèle vers la solution: les matrices de contraintes qui intègrent les connaissances *a priori* sur les profils de source. Ces matrices sont de même dimension que la matrice d'initialisation, avec les informations *a priori* pour chacun des profils par ligne et les éléments en colonne.

### 2.4.1. Les contraintes égalité

La première de ces contraintes, dite "contrainte égalité" permet de renseigner des valeurs exactes pour un élément dans un profil. Deux tableaux permettent de définir la contrainte.

Un premier tableau (Figure 5-5) indique la présence ou l'absence d'une contrainte sur la valeur par l'indication du chiffre 1 ou 0, respectivement, dans la ligne correspondant au profil et la colonne correspondant à l'élément. L'ensemble des contraintes égalité utilisées dans les calculs est présenté en Annexe II.

| | Al | Cr | Fe | Mn | P | Sr | Ti | Zn | … |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Profil 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | … |
| Profil 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | … |
| … | … | … | … | … | … | … | … | … | … |

*Figure 5-5 : Tableau de la contrainte égalité indiquant la localisation des contraintes (0: il n'y a pas de contrainte, 1: il existe une contrainte)*

Le second tableau contient la valeur imposée dans un profil pour l'élément pointé par un "1" dans le premier tableau. Si le premier tableau contient un "0", le modèle ne considérera pas la valeur indiquée à cette place dans le second tableau.

La contrainte égalité ne laisse aucune souplesse au modèle et doit donc être utilisée avec parcimonie. Dans notre cas, nous l'avons utilisée uniquement pour forcer des valeurs à 0 lorsqu'un élément n'est théoriquement pas présent dans un profil. Par exemple, le lévoglucosan est spécifique de la combustion de biomasse, il ne peut être présent que dans ce profil, nous l'avons donc forcé à 0 dans tous les autres. Sur l'ensemble des éléments, dans les 10 profils, 20% ont une contrainte imposant une valeur égale à 0.

### 2.4.2. Les contraintes de bornes

La seconde possibilité de contraindre consiste en l'utilisation de contraintes de bornes. C'est-à-dire que l'on indique au modèle une plage de valeur dans laquelle la solution se trouve. Nous avons choisi des intervalles de solution volontairement larges rendant cette contrainte beaucoup moins rigide que la précédente. La définition de ces contraintes se fait par l'intermédiaire de trois tableaux.

De la même façon, un premier tableau est complété en indiquant par la valeur 1 ou 0, l'existence ou non d'une contrainte de bornes et donc si le modèle doit considérer ou non les tableaux suivants (Figure 5-6). Les deux tableaux suivants contiennent respectivement la borne inférieure et la borne supérieure de l'intervalle possible de solution pour l'élément contraint (Figure 5-7 et Figure 5-8). Les valeurs des contraintes de borne utilisées dans les calculs sont présentées en Annexe III.

| | Al | Cr | Fe | Mn | P | Sr | Ti | Zn | … |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Profil 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | … |
| Profil 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | … |
| … | … | … | … | … | … | … | … | … | … |

*Figure 5-6 : Premier tableau de définition de la contrainte inégalité indiquant la localisation des contraintes (0: il n'y a pas de contrainte, 1: il existe une contrainte)*

| | Al | Cr | Fe | Mn | P | Sr | Ti | Zn | … |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Profil 1 | 0 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | … |
| Profil 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | … |
| … | … | … | … | … | … | … | … | … | … |

*Figure 5-7 : Deuxième tableau de la contrainte de borne indiquant les valeurs de la borne inférieure de l'intervalle de valeurs possibles*

| | Al | Cr | Fe | Mn | P | Sr | Ti | Zn | … |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Profil 1 | 0 | 0 | 800 | 0 | 0 | 20 | 0 | 0 | … |
| Profil 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 | 0 | … |
| … | … | … | … | … | … | … | … | … | … |

*Figure 5-8 : Troisième tableau de la contrainte de borne indiquant les valeurs de la borne supérieure de l'intervalle de valeurs possibles*

Ce type de contrainte permet de tenir compte de connaissances préalables de manière extrêmement souple. En effet, les intervalles que nous avons utilisés sont très larges et ne concernent que 23% de l'ensemble des éléments des 10 profils.

## 3. Conditions opératoires de modélisation

Au cours de notre étude, nous avons recueilli les données de composition de 281 échantillons prélevés sur les sites du Cap Gris-Nez et de Calais : 242 sont relatifs au Cap Gris-Nez sur la période 1er janvier 2013 – 21 avril 2014, et 39 sont relatifs à Calais sur la période 29 janvier 2014 – 21 avril 2014.

Plusieurs stratégies de traitement par NMF de ces données étaient possibles. Nous aurions pu considérer distinctement les jeux de données relatifs à chacun des deux sites, mais le résultat obtenu pour le site de Calais aurait pu être discutable dans la mesure où le nombre d'échantillons pour le site

de Calais n'est pas très important (39). Etant donné que les profils de sources à identifier sont *a priori* identiques sur les deux sites, nous avons donc choisi de considérer le jeu de données dans sa globalité et de ne pas dissocier les données relatives à Calais de celles relatives au Cap Gris-Nez.

Cependant, nous avons tenu à vérifier que l'ajout des données de Calais en supplément de celles du Cap Gris-Nez ne biaisait pas les résultats.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons considéré uniquement les données relatives au Cap Gris-Nez et examiné les profils ainsi que les contributions moyennes des différentes sources. Ensuite, dans un second temps, nous avons considéré conjointement les données de Calais et celles du Cap Gris-Nez. Les nouveaux profils obtenus sont très similaires et n'apparaissent pas perturbés par l'ajout de données supplémentaires. De plus, les contributions relatives aux échantillons du Cap Gris-Nez obtenues dans le traitement global ont été extraites et comparées à celles obtenues lors du traitement unique des échantillons du Cap Gris-Nez. A l'image des profils de sources, les contributions extraites (voir partie 6.3.1.) demeurent également identiques alors que, dans le même temps, celles relatives aux échantillons de Calais apparaissent bien différentes de celles du Cap Gris-Nez. Les informations concernant le Cap Gris-Nez ne sont ainsi pas modifiées par l'ajout des données supplémentaires et ceci nous permet de valider notre choix d'associer les données du Cap Gris-Nez et de Calais dans la même procédure de calcul. De plus, les données de Calais (au nombre de 39) ne peuvent pas être traitées seules. En effet, les recommandations de la NMF précisent que le nombre d'échantillons doit être très supérieur au nombre de variable (ici 28), ce qui ne serait pas le cas avec les données de Calais seules.

L'ensemble des espèces analysées n'a pas été utilisé. En effet, nous avons sélectionné des éléments qui nous semblaient pertinents et dont les concentrations étaient suffisamment représentées, c'est-à-dire que nous avons écarté les éléments pour lesquels trop d'échantillons avaient une concentration sous la limite de détection. De plus, nous n'avons pas utilisé l'ensemble des sucres mais uniquement le lévoglucosan et la somme des polyols (arabitol et mannitol) comme il a été fait dans d'autres études (Waked et al., 2014).

Nous avons ainsi considéré 16 éléments traces et métalliques, 8 espèces ioniques, les carbones élémentaire (EC) et organique (OC), le lévoglucosan et la somme des polyols. Au total, ce sont 28 espèces qui ont été utilisées dans cette modélisation : Al, Cr, Fe, Mn, P, Sr, Ti, Zn, V, Ni, Co, Cu, Cd, Sb, La, Pb, $Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, OC, EC, lévoglucosan, polyols.

## 4. Profils de source

Une démarche progressive a été adoptée lors de la recherche des profils de source. Dans un premier temps, nous avons considéré 8 profils : les deux sources marines, les poussières crustales, les nitrates et sulfates secondaires, la combustion de biomasse, le trafic routier et la source biogénique. Les

résultats obtenus n'étaient pas satisfaisants, par exemple, le nickel et le vanadium se trouvaient mêlés à la source des sels marins anthropisés. Nous ne distinguions alors pas la source "sels marin âgés" de la source "combustion de fioul lourd". Par conséquent, dans un second temps, nous avons ajouté une neuvième source ("combustion fioul lourd"). Cette nouvelle solution montrait également quelques incohérences : en effet, des métaux étaient présents en grande proportion et parfois de manière non expliquée dans les profils comme le trafic routier et les aérosols inorganiques secondaires ou encore la source crustale. Une troisième étape a donc consisté en l'ajout d'une dixième source relative aux métaux, ce qui a dans le même temps permis de "rendre plus propre" les autres profils.

### *4.1. Cas 8 sources*

Lorsqu'on modélise avec 8 sources (les profils obtenus figurent en rouge sur la Figure 5-9), chaque facteur est identifiable même si l'on constate quelques améliorations possibles.

Les deux premiers profils sont liés aux aérosols marins en distinguant les sels marins fraichement émis de ceux anthropisés ("sels marins âgés"). Le premier contient de grandes quantités de $Na^+$ et $Cl^-$ ainsi que les ions majeurs $SO_4^{2-}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ et $K^+$ qui sont les espèces caractéristiques. Le second profil contient également une grande quantité de sodium mais la proportion de chlorure a fortement diminué (ici, le cas extrême de leur complète disparition est atteint) et est compensée par l'augmentation de la proportion d'ions sulfates et l'apparition d'ions nitrates. Cette réaction entre les sels marins et les espèces gazeuses aboutissant à une perte de $Cl^-$ est bien connue (Seinfeld and Pandis, 2006). Dans ce second profil, du carbone organique et des métaux sont également présents, ce qui montre une contribution anthropique. La présence des éléments nickel, vanadium, cobalt et dans une moindre mesure du lanthane, est notamment à remarquer et nous avons vu dans les chapitres précédents que ces espèces constituent des marqueurs du trafic maritime. Dans ces conditions, il nous apparaitra judicieux, dans le contexte de ce travail, de paramétrer par la suite le modèle de manière à ce qu'il puisse considérer un neuvième profil lié à la combustion de fioul lourd que l'on pourrait assimiler aux émissions (directes) du trafic maritime.

Le troisième profil contient majoritairement les éléments Al et Fe et les ions $Ca^{2+}$ et $K^+$ qui sont la signature d'une origine crustale (Mooibroek et al., 2011; Moreno et al., 2013). Ce profil contient également des espèces carbonées et une grande variété de métaux en différentes quantités qui pourraient venir d'un mélange avec des sources anthropiques.

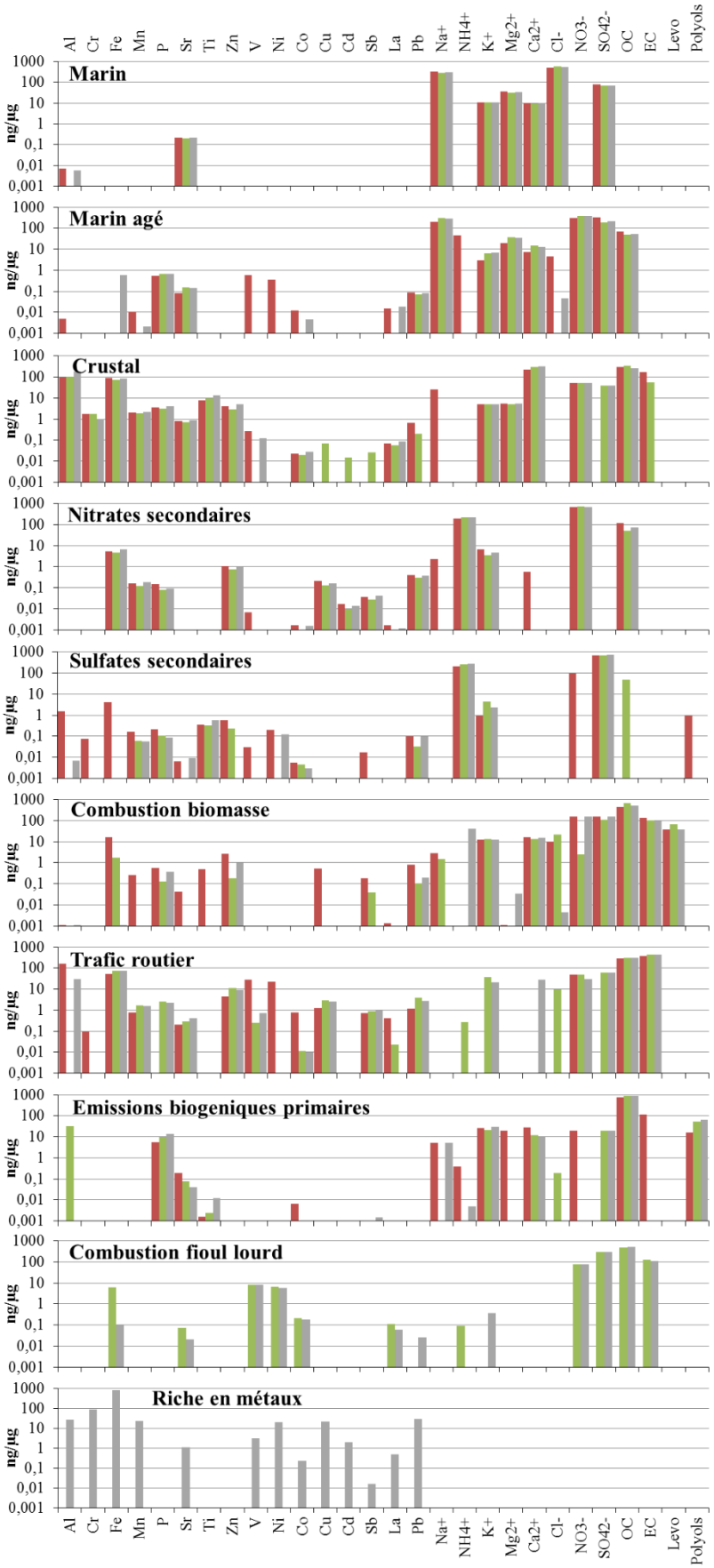



*Figure 5-9 : Profils obtenus dans les configurations à 8 (rouge), 9 (vert) et 10 (gris) sources*

Les deux profils suivants contiennent d'importantes quantités d'ions inorganiques secondaires ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $NH_4^+$) qui permettent de les identifier aux nitrates secondaires pour le premier, et aux sulfates secondaires pour le second. La présence de carbone organique dans ces profils pourrait être liée au vieillissement de ces aérosols inorganiques secondaires et au mélange avec des aérosols de combustion (Cusack et al., 2013; Pey et al., 2013a). Parmi les aérosols inorganiques secondaires, notre modèle a été capable de distinguer deux profils différents ce qui répond aux recommandations de Viana et al. (2008).

Le sixième profil est marqué par la présence de carbone majoritairement organique, de lévoglucosan et de potassium complété par du carbone élémentaire, des ions sulfates et nitrates. Cela nous permet de l'attribuer aux émissions de la combustion de biomasse (Waked et al., 2014).

Le septième profil est marqué par la présence de carbone élémentaire et organique, de nitrate et de différents métaux. Il pourrait être un mélange entre le trafic routier et d'autres sources anthropiques (tels que le chauffage urbain).

La présence caractéristique des polyols en plus des espèces carbonées dans le dernier profil nous indique qu'il est relatif aux émissions biogéniques primaires.

### *4.2. Cas 9 sources*

Les profils obtenus dans cette configuration sont présentés en vert sur la Figure 5-9. Le neuvième profil est bien caractéristique de la combustion de fioul lourd avec la présence des marqueurs nickel et vanadium, ainsi que le cobalt et le lanthane. On y trouve également du carbone organique et élémentaire, du sulfate et du nitrate. La contribution du carbone organique est supérieure à celle du carbone élémentaire contrairement à un profil issu du trafic routier, ce qui est conforme à la bibliographie (Zhang et al., 2015).

Ajouter une 9$^e$ source a permis d'obtenir un profil de sels marins âgés plus affiné et l'on constate que les métaux, Ni, V, Co et La n'y sont plus présents. Le profil "sulfates secondaires" contient également une proportion moindre de métaux traces (Al, Cr, Fe, V, Ni et Sb disparaissent) et de polyols.

Dans cette configuration, certains métaux susceptibles d'avoir une origine industrielle sont retrouvés dans les profils crustal, combustion de biomasse et trafic routier. On retrouve notamment du chrome et du plomb dans le profil crustal, de l'antimoine dans celui de combustion de biomasse.

### *4.3. Cas 10 sources*

Afin de limiter la présence de métaux dans l'ensemble de nos profils, nous avons testé la possibilité de considérer un dixième profil "riche en métaux" (Figure 5-9). Celui-ci s'explique par la présence d'activités industrielles en région ou sur le site de Calais dont les influences pourraient impacter la composition en métaux traces des $PM_{10}$ de manière très ponctuelle.

Le profil obtenu apparait très riche en Fe mais également en Al, Pb, Cr, Mn, Ni, Cu. D'autres éléments sont également présents en plus petite quantité (Co, Cd, Sb, La, Sr, V) mais ce profil ne contient pas d'espèces carbonées ou ioniques.

L'ajout de cette dixième source a eu l'effet attendu sur les profils crustal, combustion de la biomasse et trafic routier. On observe également la forte diminution de la présence du fer dans le profil combustion de fioul lourd. Les compositions relatives de ces dix profils sont présentées en Annexe IV.

Afin d'apporter un autre niveau de comparaison, nous avons comparé les reconstructions globales (à l'image de ce qui est détaillé dans la partie 5.3 de ce chapitre) obtenues dans les trois cas de figure considérés (8, 9 ou 10 sources) dans le Tableau 5-2. Nous pouvons constater qu'avec 8 sources les données sont moins bien reconstruites avec un ratio de 0,92 entre données reconstruites et données observées. La comparaison à ce niveau entre les cas à 9 et 10 sources est moins évidente, les résultats globaux de reconstruction des données sont très bons dans les deux cas, quoiqu'un peu meilleur pour le cas 9 sources (0,97 contre 0,95). Cependant, comme nous l'avons montré précédemment, les profils obtenus en considérant 10 sources sont plus cohérents et ce dernier critère nous apparaît plus déterminant.

*Tableau 5-2 : Pentes et coefficients de corrélation ($R^2$) entre données reconstruites et données mesurées, en considérant 8, 9, 10 sources dans la procédure CW-NMF*

| | **pente** | **$R^2$** |
|---|---|---|
| 8 sources | 0,92 | 0,95 |
| 9 sources | 0,97 | 0,99 |
| 10 sources | 0,95 | 0,98 |

# 5. Validation des résultats obtenus

## *5.1. Utilisation de la méthodologie bootstrap*

La méthode du bootstrap est notamment utilisée dans la PMF 5.0 de l'US-EPA afin de valider les profils obtenus dans un calcul considéré comme une référence et de définir des incertitudes sur les espèces présentes dans les profils. Cette méthode consiste à effectuer des calculs de factorisation matricielle sur des sous-jeux de données (données bootstrap) construits à partir du jeu de données initial. Dans le cas de la PMF 5.0, 100 jeux de données bootstrap (auxquelles les incertitudes sont associées) sont considérés et construits en sélectionnant de manière aléatoire des blocs, de taille constante, de données consécutives de la matrice X de départ jusqu'à obtenir une matrice de taille identique à celle de départ. Les données sélectionnées peuvent l'être plusieurs fois, chaque bloc sélectionné étant remis dans la matrice de tirage. D'après le guide d'utilisation de la PMF 5.0 (Norris, 2014), la taille des blocs optimale à considérer peut être conseillée après calcul (Politis and H., 2003) ou définie par l'utilisateur.

A l'issue de la procédure bootstrap, 100 combinaisons de profils de sources sont obtenues et sont utilisées pour valider les profils de référence (obtenus en considérant l'ensemble des données). Les critères de validation des profils obtenus sont les suivants (Norris, 2014) :

- Chaque profil bootstrap est comparé à son profil de référence équivalent et doit montrer un coefficient de corrélation $R^2$ supérieur ou égal à 0,6 pour être validé partiellement (ce seuil peut être défini par l'utilisateur).
- Un profil de source est définitivement validé lorsque plus de 80% des profils bootstrap correspondant sont validés (c'est-à-dire qu'ils respectent le premier critère, $R^2 > 0,6$).

La procédure de bootstrap, telle qu'elle est mise en place dans la PMF 5.0, a été intégrée au modèle CW-NMF utilisé dans ce travail et développé par le LISIC. La taille des blocs de données consécutives a ici été fixée à 5.

Cette procédure a été testée dans les cas 9 et 10 sources. Afin de juger de la stabilité et de valider les profils présentés dans la partie 4.3, nous avons fait figurer le nombre de profils bootstrap validés selon la valeur seuil du critère de validation ($R^2$) dans les Tableau 5-3 et Tableau 5-4.

Dans le cas où l'on considère 9 sources (Tableau 5-3), 8 des 9 profils proposés sont validés, pour un seuil $R^2$ allant au-delà de 0,9. Le profil de la source crustale n'est quant à lui pas validé même en adoptant le critère de validation le plus bas ($R^2 > 0.6$). En effet, seul 61% des profils bootstrap sont corrélés au profil de référence alors qu'une valeur de 80% est requise.

Dans le cas où l'on considère 10 sources (Tableau 5-4), nous pouvons constater que 9 des 10 profils obtenus sont validés pour des seuils fixés à $R^2 = 0,6$ et $R^2 = 0,7$ et que 8 demeurent validés si l'on augmente encore le critère. En considérant une dixième source, le profil de la source "crustale", apparait désormais validé selon le critère par défaut de $R^2 = 0,6$ et même 0,7. L'ajout d'une dixième source "riche en métaux" a donc pour effet de stabiliser le profil de la source crustale.

Au seuil de $R^2 = 0,6$, le seul profil non validé est le profil "riche en métaux", seuls 55% des profils bootstrap sont corrélés au profil de référence. Ce chiffre ne respecte pas les critères par défaut de validation de la PMF 5.0. Ceci n'est toutefois pas étonnant dans la mesure où nos données sont relatives à un site peu exposé à des sources émettrices de métaux et lorsqu'une contribution se manifeste, celle-ci apparait de manière très épisodique et de composition non constante. Selon la nature des échantillons sélectionnés dans le bootstrap, le profil "riche en métaux" obtenu peut varier énormément. Ainsi ce profil ne correspond pas à une source bien identifiée et les interprétations pour ce dernier devront être considérées avec prudence. Enfin, il faut relativiser l'impact de cette invalidation : la contribution de ce facteur est globalement très faible et n'explique qu'une part très minime des $PM_{10}$.

Le fait de considérer une dixième source, quoique non validée, a permis de stabiliser le profil de la source crustale. Cette observation nous permet de trancher définitivement quant au choix du nombre de sources à considérer par la suite. En effet, il nous semble important de valider le profil d'une

source de fond et susceptible de présenter une contribution certaine tout au long de la période d'étude, et, pour cette raison, nous faisons le choix d'adopter un scénario à 10 sources dans la suite de ce travail.

Aux seuils de $R^2 = 0,6$ et 0,7, nous constatons que 9 des 10 profils de sources sont validés. Si l'on élève le critère de validation à une valeur encore plus stricte égale à 0,9, huit profils de sources (tous sauf les profils "crustal" et "riche en métaux") demeurent encore validés en apparaissant toujours à plus de 80% corrélés avec le profil de référence.

Ceci prouve que les résultats obtenus par la modélisation sont très stables, et que l'exploitation des résultats peut être réalisée avec confiance, concernant les sources d'intérêt et notamment celle liée au trafic maritime.

*Tableau 5-3 : Nombre de profils validés lors de la procédure bootstrap en fonction de la valeur de coefficient de corrélation choisi comme seuil de validation – Cas 9 sources*

| **Profils** **$R^2$ =** | **0,6** | **0,7** | **0,8** | **0,9** |
|---|---|---|---|---|
| Marin | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Marin âgé | 100 | 100 | 97 | 95 |
| Crustal | 61 | 45 | 37 | 26 |
| Nitrates secondaires | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Sulfates secondaires | 100 | 100 | 100 | 96 |
| Combustion biomasse | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Trafic routier | 100 | 99 | 99 | 88 |
| Combustion fioul lourd | 99 | 98 | 98 | 97 |
| Emissions biogéniques primaires | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Tableau 5-4 : Nombre de profils validés lors de la procédure bootstrap en fonction de la valeur de coefficient de corrélation choisi comme seuil de validation – Cas 10 sources*

| **Profils** **$R^2$ =** | **0,6** | **0,7** | **0,8** | **0,9** |
|---|---|---|---|---|
| Marin | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Marin âgé | 100 | 100 | 99 | 91 |
| Crustal | 88 | 82 | 63 | 35 |
| Nitrates secondaires | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Sulfates secondaires | 100 | 100 | 100 | 98 |
| Combustion biomasse | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Trafic routier | 96 | 94 | 93 | 85 |
| Combustion fioul lourd | 100 | 99 | 99 | 98 |
| Emissions biogéniques primaires | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Riche en métaux | 55 | 46 | 42 | 37 |

## *5.2. Reconstruction des données*

Après la cohérence des profils obtenus, il est important de vérifier que la reconstruction des concentrations est bonne. Cette vérification peut se faire de manière globale ou individuelle (par espèce). En effet, à partir des matrices G et F obtenues par modélisation, nous sommes capables, pour chacun des échantillons, de calculer des concentrations modélisées en multipliant les contributions de chacune des sources par le profil de ces mêmes sources.

Une première validation de la justesse de la solution proposée dans sa globalité peut être faite à partir de la somme des concentrations en espèces dans un échantillon. Pour cela, la concentration totale calculée est comparée à celle observée (Figure 5-10). La pente de la droite de régression linéaire de l'ensemble de ces points nous permet de juger de la qualité de la modélisation. Dans notre cas, la pente obtenue est de 0,95 ce qui signifie que l'erreur globale du modèle pour la concentration totale en espèces des $PM_{10}$ est de 5%, ce qui est très satisfaisant. De plus, même si quelques cas particuliers sont à noter, la reconstruction apparaît très bonne pour l'ensemble des données indépendamment de leur niveau de concentration. En effet, le coefficient de corrélation $R^2$ est de 0,98.

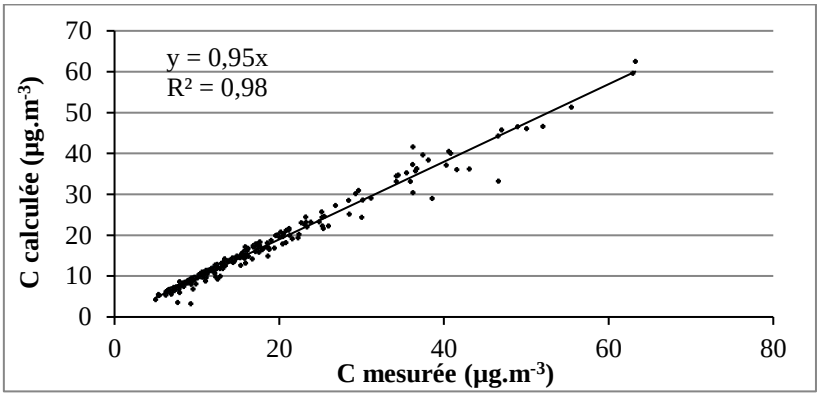



*Figure 5-10 : Concentration totale en espèces recalculée par le modèle CW-NMF en fonction de celle mesurée ($\mu g.m^{-3}$)*

Un deuxième niveau de vérification peut être réalisé, au niveau individuel, en comparant les concentrations recalculées et les concentrations observées espèce par espèce. De la même façon que précédemment des droites de corrélation entre données reconstruites et observées peuvent être tracées (Figure 5-11).

Selon les espèces, les observations sont différentes. La reconstruction est difficile et la corrélation entre l'ensemble des points est mauvaise pour deux éléments traces, le Cr et le La ($R^2$ inférieur à 0,6). Pour 6 autres espèces ($Ca^{2+}$, Fe, Mn, Zn, Co et Pb), les valeurs de pente des droites sont comprises entre 0,65 et 0,83. Cela signifie que la reconstruction n'est pas très bonne mais elle reste cependant très acceptable. Enfin, pour la majorité des éléments modélisés, la corrélation est bonne avec des valeurs de pente de droite supérieures à 0,85 ($Na^+$, $NH_4^+$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $K^+$, OC, EC, Sr,

Al, P, Ti, V, Ni, Cu, Cd, Sb, lévoglucosan et polyols). C'est ainsi le cas des éléments majoritaires dans les $PM_{10}$ qui présentent des pentes très proches de 1, ce qui est cohérent avec la bonne reconstruction globale et avec le paramétrage du modèle qui s'attache à reconstruire le mieux possible les concentrations en éléments les plus élevées.

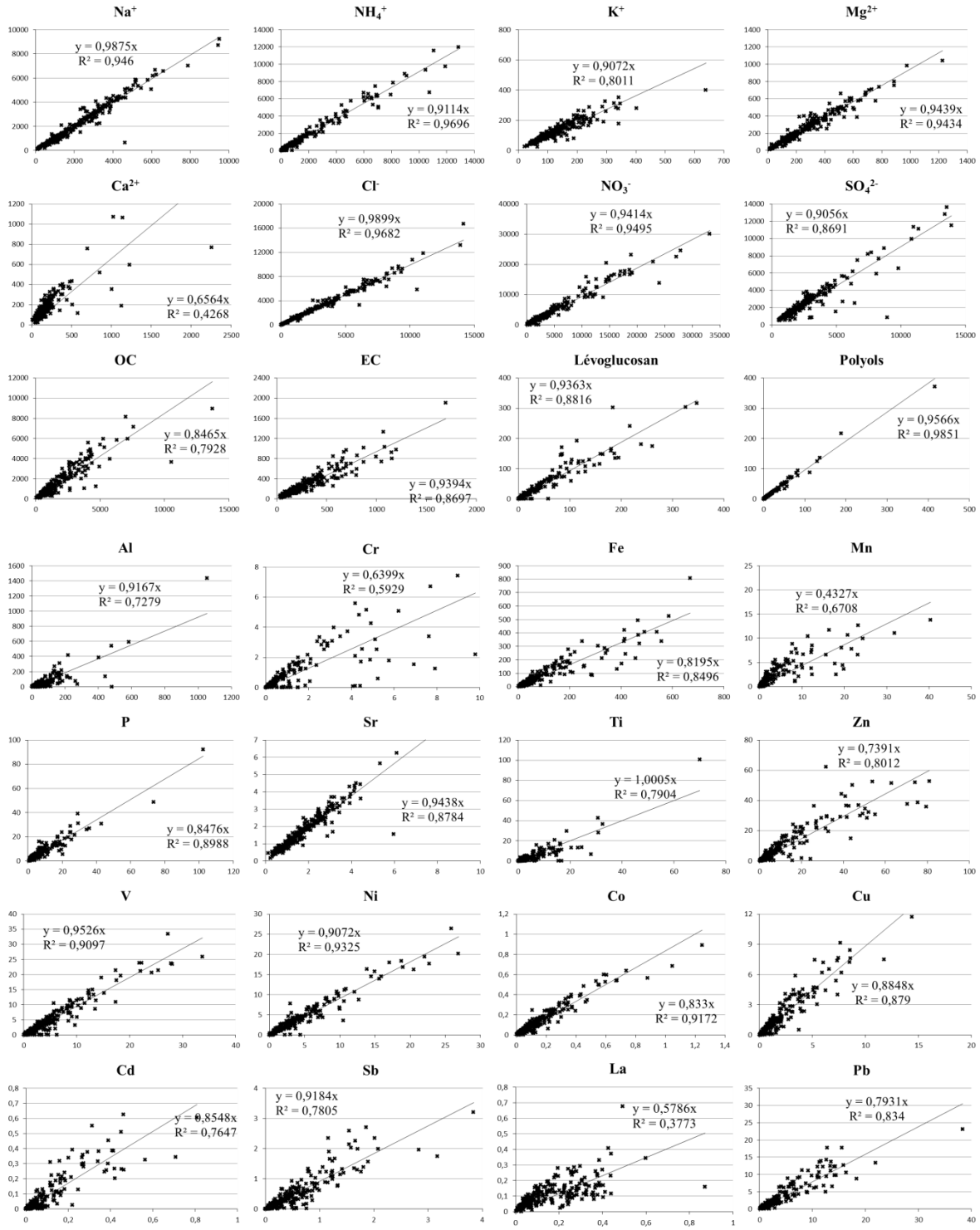



*Figure 5-11 : Reconstruction des concentrations en espèces en ng.m$^{-3}$ (concentration calculée = f(concentration observée))*

## *5.3. Rapports de concentrations caractéristiques dans les profils*

Certaines sources possèdent des rapports entre espèces caractéristiques. Il peut être intéressant de comparer les rapports dans les profils de sources obtenus (Figure 5-9) par le modèle avec ceux typiquement rencontrés au niveau des sources. Comme aucun rapport entre espèces n'est imposé en amont dans le calcul, ces derniers peuvent permettre de juger de la pertinence des profils et de les valider.

Dans le profil des sels marins frais, le rapport des concentrations de chlorure et de sodium doit être proche de celui obtenu pour l'eau de mer. Dans notre cas, il est 1,9 ce qui est très proche du 1,7 de l'eau de mer.

Dans le profil de combustion de biomasse, le rapport de concentration entre le carbone organique (OC) et le lévoglucosan est de 10 dans notre étude. D'après des études antérieures, ce rapport est généralement compris entre 7 et 17 dans les émissions liées à la combustion du bois (Fine et al., 2001; Puxbaum et al., 2007), variant en fonction de la nature du bois utilisé. Le profil obtenu est donc parfaitement cohérent.

Les rapports de concentrations entre OC et EC diffèrent selon la source de combustion et le combustible utilisé. Si l'émission est liée à la combustion de fioul lourd, OC doit être supérieur à EC et si elle est liée au trafic routier, c'est EC qui doit être le plus élevé (Zhang et al., 2015). Nous observons bien cette distribution dans les profils obtenus. Dans le profil de combustion de fioul lourd, OC/EC est ainsi égal à 500/110 soit 4,5.

Nous avons vu que le vanadium et le nickel sont des éléments fréquemment utilisés comme marqueurs des émissions du trafic maritime. Dans ce cas, selon différents auteurs, le rapport des deux espèces est voisin de 3 (Becagli et al., 2012; Pandolfi et al., 2011). Dans notre cas, il est plus faible avec une valeur égale à 1,4.

Ces différents critères vont donc tous dans le sens de profils de sources cohérents.

La procédure bootstrap nous a conforté dans le choix de considérer 10 profils de source : marin, marin âgé, crustal, nitrates secondaires, sulfates secondaires, combustion de biomasse, trafic routier, combustion fioul lourd, émissions biogéniques primaires, riche en métaux. 9 des 10 profils de sources obtenus par CW-NMF sont validés par la procédure bootstrap. Seul le profil "riche en métaux" n'est pas validé, cependant sa présence permet de stabiliser le profil "crustal". Notons par ailleurs que ce profil montre une contribution extrêmement faible sur la concentration de $PM_{10}$. D'autres paramètres pertinents comme la reconstruction des données de concentrations globales et individuelles et les ratios entre espèces dans les profils, permettent de valider définitivement les résultats obtenus par CW-NMF en considérant 10 sources.

# 6. Les contributions des sources

## *6.1. Origine des éléments*

A partir des données de contribution résultant de la modélisation, il est possible de déterminer la répartition des espèces chimiques dans les différents profils de source. Ce type de représentation permet de visualiser les sources qui contribuent le plus pour expliquer les concentrations des espèces chimiques suivies (Figure 5-12).

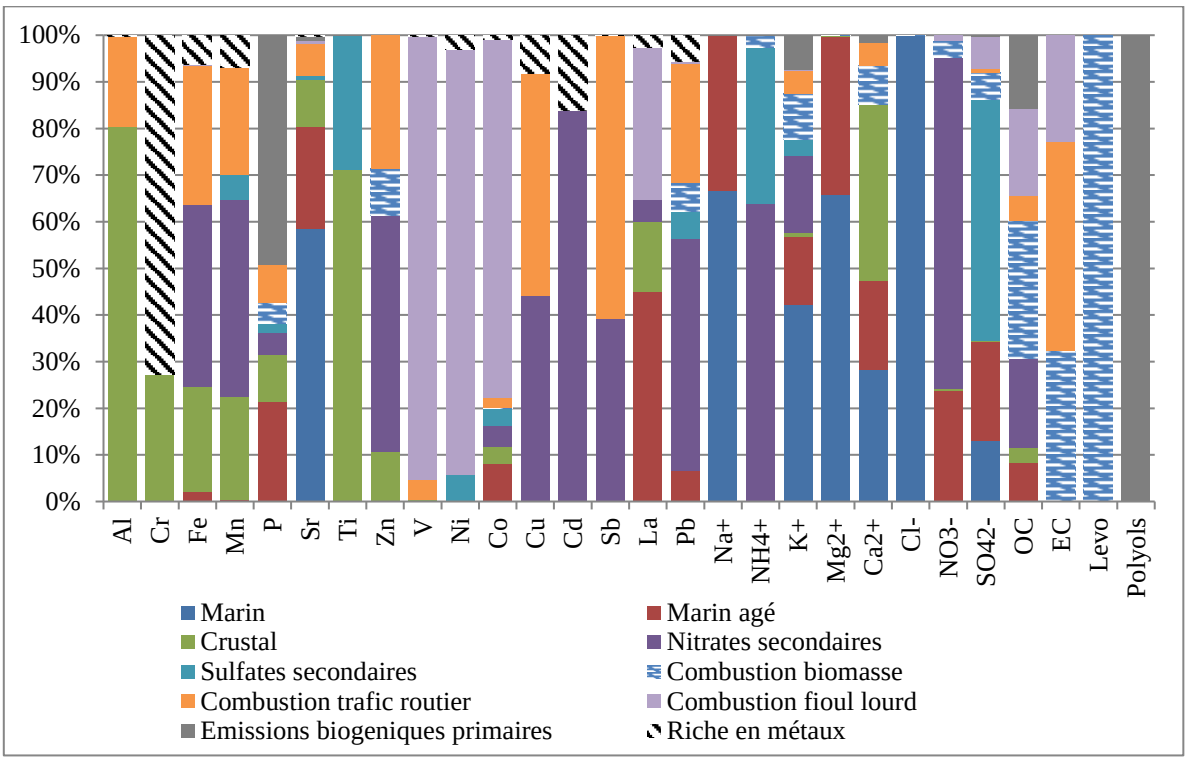



*Figure 5-12 : Répartition moyenne des espèces chimiques dans les profils de de source pour le Cap Gris-Nez en 2013*

Les distributions de l'origine sur les différentes sources apparaissent cohérentes pour l'ensemble des espèces considérées. Notons que deux espèces montrent une seule origine, il s'agit du lévoglucosan et des polyols. Pour le lévoglucosan uniquement, cette caractéristique est contrainte par le modèle. Le résultat obtenu pour les polyols est totalement satisfaisant, car ces espèces sont bien connues pour être des traceurs spécifiques des émissions biogéniques primaires.

## *6.2. Conversion de OC en OM*

Il faut rappeler qu'en données d'entrée du modèle nous avons utilisé la teneur en OC. Nous nous sommes donc concentrés sur les données mesurées et nous n'avons volontairement pas considéré OM dans nos données initiales pour plusieurs raisons :

- le facteur à appliquer entre OM et OC est fonction de la source d'émission et pourrait ainsi être différent pour deux profils de source distincts ;
- la bibliographie fait référence à des caractéristiques de profil de sources faisant intervenir OC et non OM. Par exemple, le rapport OC/lévoglucosan est référencé (Bauer et al., 2008 ; Fine et al., 2004) ;
- la modélisation a été réalisée sur des données issues de deux sites distincts : un site rural, et un site urbain. Théoriquement les coefficients à appliquer sont différents, et il est à craindre que ces coefficients différents affectent nos profils de source.

En revanche, la conversion de OC en OM a été considérée dans le calcul des contributions moyennes des sources qui suivent. Un coefficient 2,1 a été utilisé pour le site du Cap Gris-Nez qui s'apparente à un site rural, et un coefficient de 1,7 a été utilisé pour les données relatives à Calais qui est plus urbanisé (Turpin and Lim, 2001).

## *6.3. Contributions au Cap Gris-Nez, en 2013*

### 6.3.1. Contributions annuelles moyennes

La Figure 5-13 représente les contributions relatives des 10 sources au Cap Gris-Nez, en moyenne sur les échantillons sélectionnés 1 jour sur 3, en 2013. Les contributions de chaque source en $\mu g.m^{-3}$ sont consultables en Annexe V. La source qui présente la contribution la plus importante est celle des aérosols inorganiques secondaires (AIS) parmi lesquels les nitrates secondaires sont majoritaires devant les sulfates secondaires. Ils représentent respectivement des parts de 3/4 et 1/4 de l'ensemble des AIS sur la période. La contribution de ces deux sources est de 41% en 2013 au Cap Gris-Nez. Entre octobre 2010 et octobre 2011, près de Rouen, ces sources d'aérosols inorganiques secondaires représentaient 36% des $PM_{10}$ (Favez et al., 2012a). A Lens, au cours de leur étude en 2011-2012, Waked et al. (2014) ont conclu à une contribution de ces sources secondaires de 28%. Une autre étude réalisée à Talence, entre fin mars 2012 et début avril 2013, dans la région bordelaise, a quant à elle mis en évidence par PMF une contribution globale d'environ 32% (Guernion et al., 2014) pour les nitrates et sulfates secondaires, ces derniers renfermant très certainement une contribution du trafic maritime mais qui est négligeable selon les auteurs.

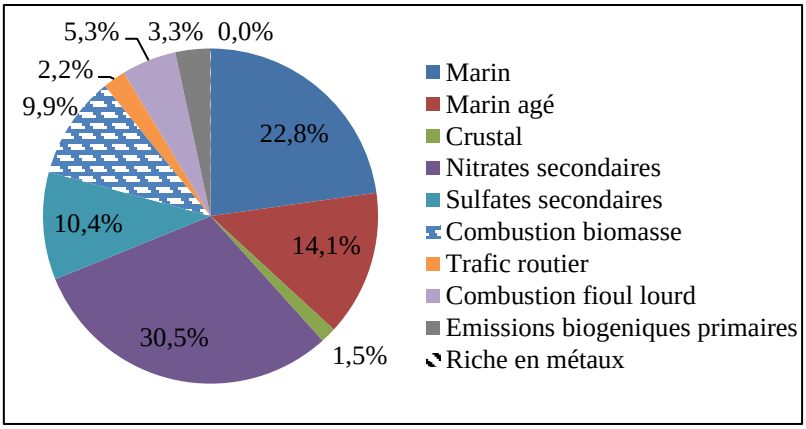



*Figure 5-13 : Contributions moyennes de chaque profil au Cap Gris-Nez en 2013 en considérant uniquement les échantillons 1 jour sur 3*

Les autres sources importantes en termes de contribution relative sont les sels marins. Si les deux sources d'origine marine (fraichement émis et anthropisé) sont regroupées, la contribution totale de la mer à la concentration de $PM_{10}$ est de 37% sur l'année 2013. Dans la banlieue de Rouen, à 50 km de la mer, entre octobre 2010 et octobre 2011, la contribution des sels marins était de 21%. A Talence, celle-ci a été évaluée à environ 30%, valeur qui reste plus faible que celle observée dans notre étude.

La combustion de biomasse représente également une part importante, 10%. Cette valeur est comparable à celle déterminée à Rouen (10%) en 2010-11, mais plus faible que les 13% obtenus à Lens en 2011-2012 (Waked et al., 2014) ou encore des 17% calculés pour le site de Talence en 2012-2013. Les cinq autres sources représentent un total d'environ 10%. La contribution directe du trafic routier est ainsi estimée à 2,2% en comparaison aux 7%, 9,6% et 14% déterminés pour Lens, Talence et Rouen respectivement. Il est important de remarquer que la combustion de fioul lourd, qui peut être reliée à la contribution du trafic maritime sur notre site d'étude, représente 5,3%, soit une part plus importante que le trafic routier (2,2%). Cette valeur peut être comparée aux 3% de la part de $PM_{10}$ (valeur obtenue après conversion de la part des 5% de $PM_{2.5}$) estimée dans une étude réalisée en Belgique et au Pays-Bas (Viana et al., 2014), pays côtier de la Mer du Nord, comme nous pouvons le voir sur la Figure 1-20 (Chapitre 1) qui récapitule les différentes estimations de l'impact du trafic maritime à la teneur en PM. Nous obtenons ici une valeur légèrement supérieure, mais aussi la plus élevée des régions nord européennes, peut-être en raison de la position de notre site d'étude face au détroit du Pas-de-Calais, un des espaces maritimes les plus fréquentés au monde. Cependant, pour conclure définitivement, il conviendrait de regarder le résultat des contributions brutes (en $\mu g.m^{-3}$) et non celles relatives car, de plus, les périodes d'études ne sont pas identiques. Enfin, il ne faut pas perdre de vue que nous estimons ici uniquement la part liée aux émissions directes. Les émissions de $SO_2$ et de $NO_x$ qui peuvent contribuer après conversion gaz-particules à une masse non négligeable de PM ne sont pas intégrées dans ce calcul. La valeur de 5% estimée ici pour la contribution du trafic maritime à la teneur en $PM_{10}$ peut ainsi être considérée comme une valeur minimale.

Ces constats sont faits sur des informations moyennes annuelles. Il a été vu dans les chapitres précédents que les concentrations varient au cours de l'année et par conséquent, les contributions de chaque source varient également.

### 6.3.2. Evolution trimestrielle des contributions des dix sources

Au cours de l'année, suivant la saison, les contributions relatives de chaque source varient de façon importante (Figure 5-14 et Annexe V).

Ainsi, en hiver, les AIS sont les plus importants avec une contribution de presque 50%, tandis que les sels marins comptent pour 30%, ce qui représente leur plus petite contribution de l'année. Les rapports de contribution entre nitrates et sulfates et sels marins frais et âgés sont à peu près les mêmes que sur la moyenne annuelle. A cette saison, la combustion de la biomasse est à son maximum et représente 17%.

Au printemps 2013, ce sont les sels marins qui prennent de l'importance avec une contribution totale de 54%. Parmi eux, les sels marins anthropisés représentent une part plus grande que précédemment. Au sein des AIS, le rapport entre sulfates et nitrates a changé entre ces deux premières saisons. La part de la combustion de biomasse a bien baissé pendant cette saison tandis que celle de la combustion de fioul lourd a augmenté pour atteindre 7%.

En été, les AIS redeviennent majoritaires et la part des nitrates réaugmente. Dans les sels marins, qui sont dans l'ensemble assez peu présents, la part anthropisée est majoritaire devant la part fraichement émise. On peut également noter que la combustion de fioul lourd est à son maximum en été avec 11% et que la contribution des émissions biogéniques primaires n'est plus négligeable avec 9%.

Enfin, en automne 2013, où la météorologie a été particulièrement douce, humide et venteuse, les sels marins fraichement émis représentent presque la moitié des $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez. La deuxième source qui contribue le plus est celle des nitrates secondaires. Ensuite, les sels marins anthropisés et les sulfates secondaires ne représentent plus que 13 et 5% respectivement. La combustion de fioul lourd ne contribue quasiment plus et la contribution de la combustion de biomasse augmente à nouveau.

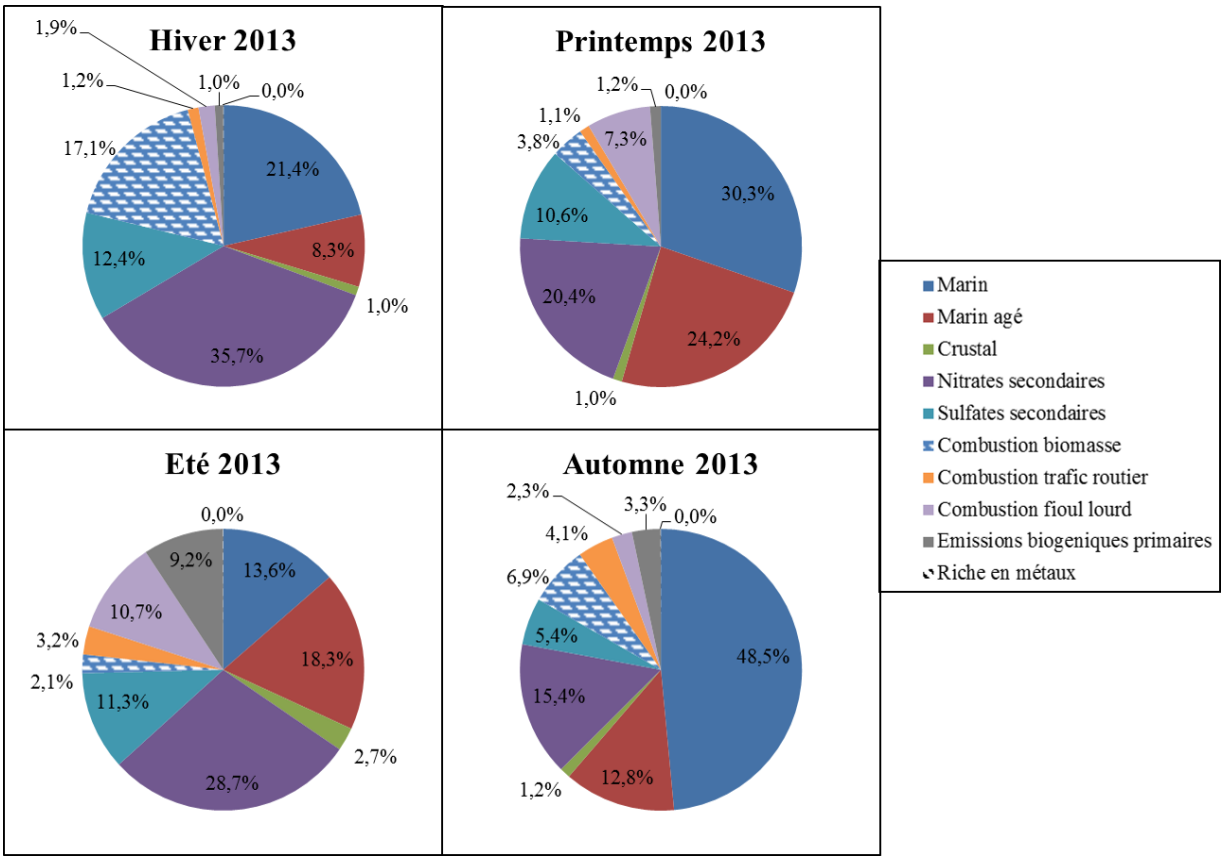



*Figure 5-14 : Contributions relatives des 10 sources pour chaque trimestre 2013 au Cap Gris-Nez (1j/3)*

Toutes les différences remarquées jusque-là ont été faites à partir de valeur relative, il est également intéressant de regarder l'évolution des contributions en valeur absolue de concentration dans l'air.

Sur la Figure 5-15, présentant l'évolution des moyennes trimestrielles des contributions des 10 sources en 2013, on remarque que les sels marins fraichement émis connaissent une importante baisse au cours de l'été et que les sels marins anthropisés observent un maximum au printemps. Cette baisse des sels marins frais en été est également visible avec la baisse du rapport $Cl^-/Na^+$ (voir Figure 4-13). Les contributions de sels marins fraichement émis varient ainsi entre 2,3 et 6,8 $\mu g.m^{-3}$, selon le trimestre.

Le maximum de contribution du profil des nitrates secondaires a été observé en hiver. En automne, cette contribution est à son minimum. La différence entre le maximum et le minimum est importante, de 11,4 à 1,2 $\mu g.m^{-3}$, respectivement.

L'évolution de la contribution des sulfates secondaires est plus monotone est a tendance à diminuer au cours de l'année 2013.

La combustion de fioul lourd observe un maximum en été à 1,6 $\mu g.m^{-3}$, tandis que le minimum (0,3 $\mu g.m^{-3}$) est atteint en automne.

Les émissions biogéniques primaires suivent les concentrations en polyols et montrent donc un maximum en été et des contributions quasiment nulles en hiver et au printemps et très faible en automne.

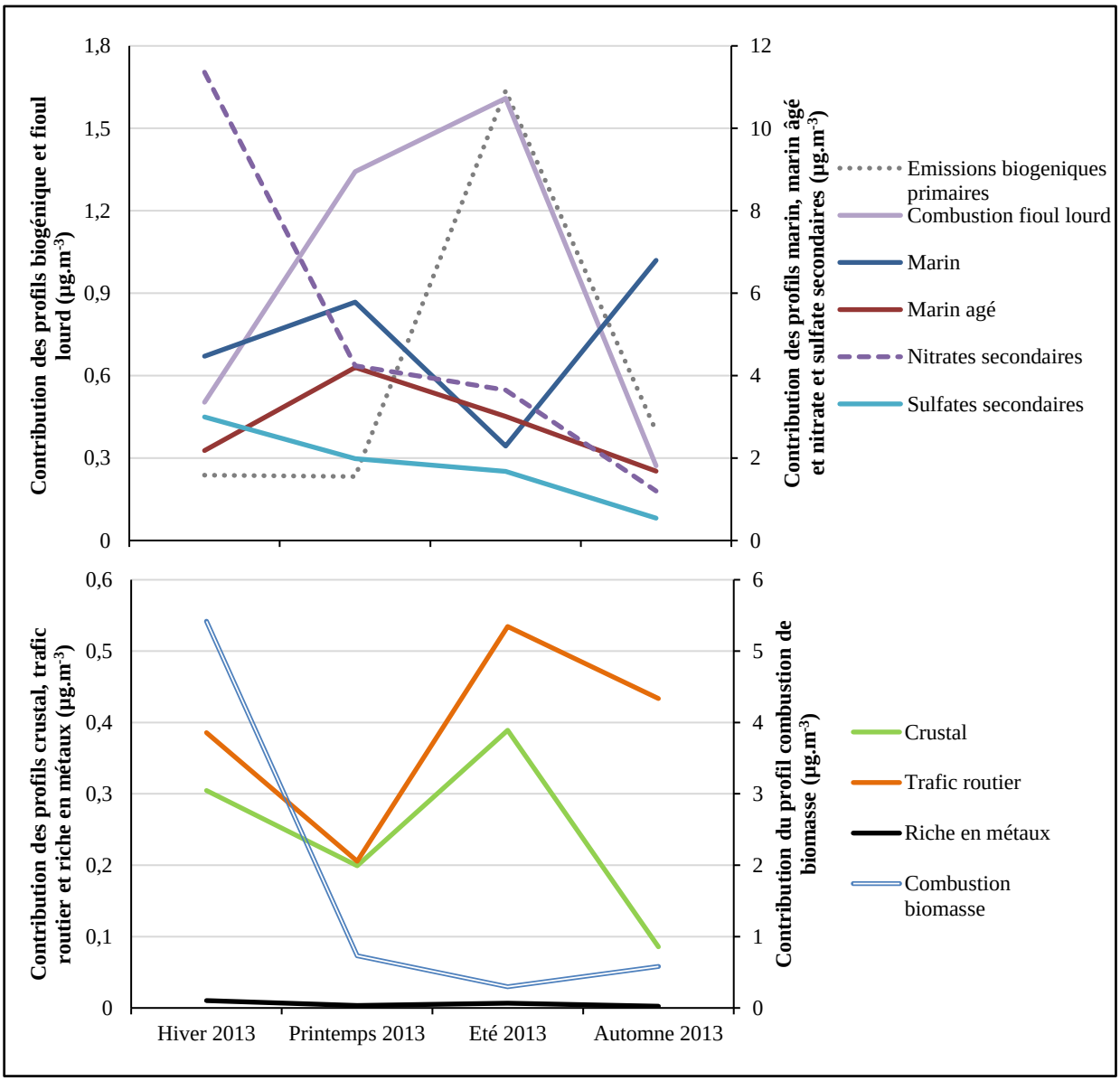



*Figure 5-15 : Evolution trimestrielle des contributions des 10 profils de sources*

La contribution de la combustion de la biomasse suit à peu près l'évolution de la concentration en lévoglucosan qui a été décrite dans le Chapitre 4. On observe ainsi un maximum en hiver à 5,4 µg.m$^{-3}$. La contribution de ce profil est bien inférieure pendant les trois autres saisons (entre 0,3 et 0,7 µg.m$^{-3}$).

Les profils crustal, trafic routier et riche en métaux ont des contributions très faibles (inférieures à 0,6 µg.m$^{-3}$) tout au long de l'année. Les émissions liées au trafic routier atteignent un maximum à 0,5 µg.m$^{-3}$ en été. La contribution des poussières crustales connait un niveau très faible en

automne. La contribution de la source riche en métaux est faible tout au long de l'année. Son maximum est de 0,1 µg.m$^{-3}$, en hiver.

## *6.4. Etude des situations de dépassement*

Dans le Chapitre 4, nous avons étudié en détail les situations de concentrations élevées en $PM_{10}$. Pour les jours où la concentration en $PM_{10}$ est supérieure à 50 µg.m$^{-3}$ (11 jours), les contributions moyennes de chaque source et leur répartition sont présentées sur l'histogramme de la Figure 5-16 et sur la Figure 5-17, respectivement.

Ainsi, l'observation qui avait été faite sur la prédominance du nitrate d'ammonium et du sulfate d'ammonium pendant les épisodes de fortes teneurs, est ici confirmée. En effet, les sources qui contribuent majoritairement à ces concentrations élevées sont celles des aérosols inorganiques secondaires pour 71% soit 36,1 µg.m$^{-3}$. Ces épisodes ont lieu surtout pendant les périodes froides de l'année, comme il l'a été observé dans d'autres études (Favez et al., 2012b), et la combustion de biomasse contribue à hauteur de 10% (5 µg.m$^{-3}$) à la concentration de $PM_{10}$. Dans l'étude réalisée à Talence évoquée précédemment (Guernion et al., 2014), il a été montré que lors de certains épisodes de dépassement hivernaux, la contribution de la combustion de biomasse pouvait atteindre jusqu'à 66%, tandis que lors d'épisodes de dépassement printaniers, la part de nitrate d'ammonium peut atteindre 75%.

Les sources marines contribuent très peu (marin et marin âgé, 4,5 µg.m$^{-3}$ soit 9%). Enfin, la contribution de la combustion de fioul lourd est plus faible que dans la situation moyenne. Elle est, en moyenne les jours de dépassement, de 3% soit 1,5 µg.m$^{-3}$ (contre 5% en moyenne annuelle soit 1 µg.m$^{-3}$).

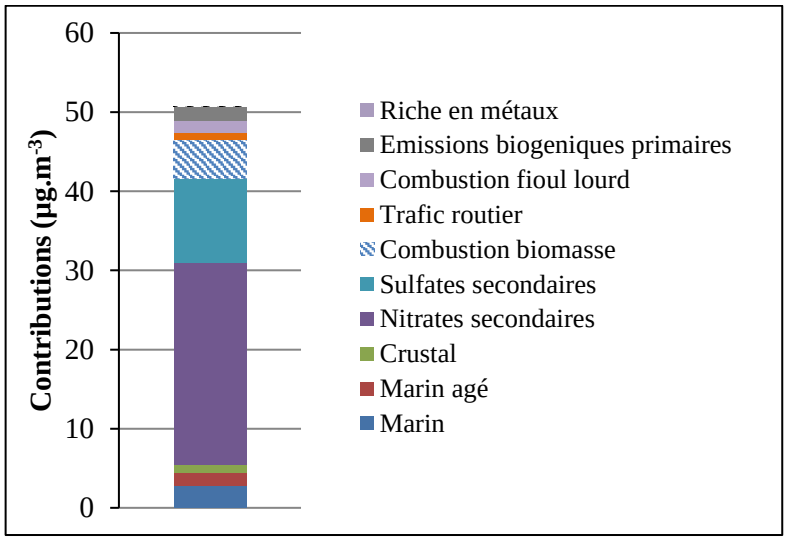



*Figure 5-16 : Contributions moyennes lors des épisodes de dépassement (11 jours) au Cap Gris-Nez en 2013*

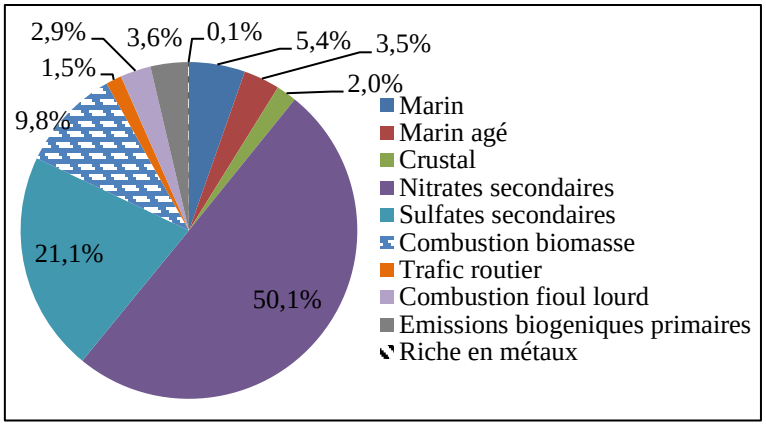



*Figure 5-17 : Répartition moyenne des contributions de chaque profil au cours des jours de dépassement au Cap Gris-Nez en 2013*

Afin d'avoir un élément de comparaison, nous avons également étudié les périodes où la concentration en $PM_{10}$ est faible (60 jours). Les contributions moyennes de chaque source et leur répartition sont présentées sur l'histogramme de la Figure 5-18 et sur la Figure 5-19, respectivement.

Au cours de ces épisodes, les sources prédominantes sont les profils des sels marins et sels marins âgés qui représentent un peu plus de 60% (6,3 $\mu g.m^{-3}$). Les aérosols inorganiques secondaires sont très peu concentrés : 1,8 $\mu g.m^{-3}$ (soit 17%). Le trafic maritime a une contribution de 0,5 $\mu g.m^{-3}$ qui correspond à une proportion identique à celle enregistrée en situation moyenne (5%).

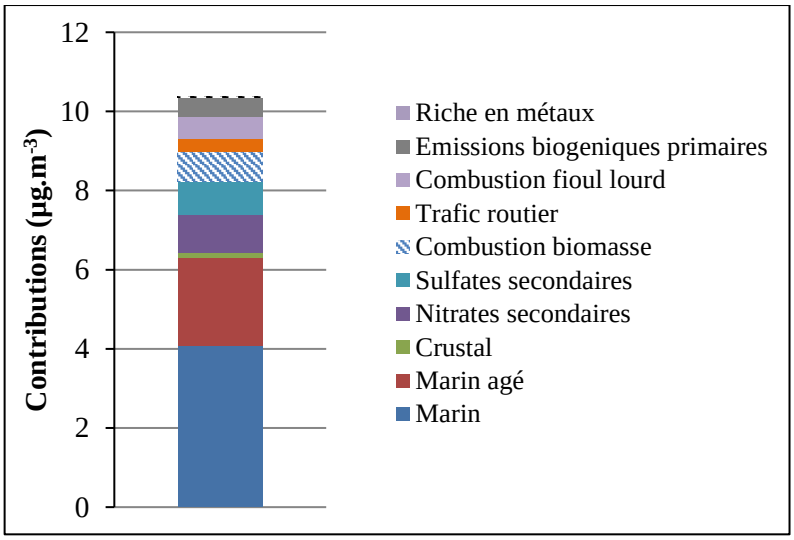



*Figure 5-18 : Contributions moyennes lors des épisodes de faibles teneurs en $PM_{10}$ (60 jours) au Cap Gris-Nez en 2013*

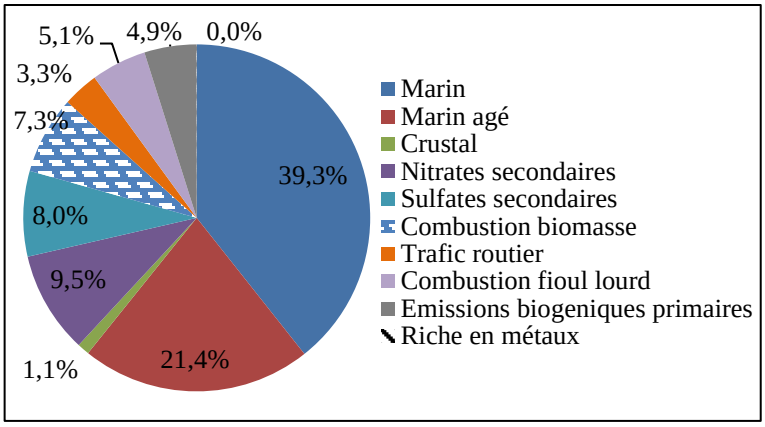



*Figure 5-19 : Répartition moyenne des contributions de chaque profil au cours des jours de faible concentration au Cap Gris-Nez en 2013*

## *6.5. Comparaison des contributions relatives des différentes sources entre Calais et le Cap Gris-Nez, en 2014*

Nous nous sommes intéressés aux contributions relatives de chaque source au cours de notre campagne de 2014, entre le 29 janvier et le 17 avril 2014. Sur une même période, les données calculées pour nos deux sites d'étude, le Cap Gris-Nez et le port de Calais, peuvent être comparées (Figure 5-20 et Figure 5-21). Rappelons aussi qu'au cours de cette période, les niveaux de $PM_{10}$ sont très similaires sur ces deux sites, ainsi les conclusions tirées en raisonnant sur les contributions relatives peuvent être étendues aux contributions brutes.

Ainsi, les aérosols inorganiques secondaires, qui sont liés au transport longue distance contribuent dans des proportions équivalentes sur les deux sites. La part des sels marins est plus importante au Cap Gris-Nez qu'à Calais, ce qui peut s'expliquer par les positions respectives des deux sites de prélèvement : sur une falaise en bord de mer et donc plus exposé pour le premier et dans le port de Calais, plus protégé des embruns pour le second. A l'inverse, la combustion de la biomasse contribue deux fois plus à Calais que sur le site rural. Enfin, il faut noter que la combustion de fioul lourd est responsable de près de 6% des $PM_{10}$ dans le port de Calais, ce qui est loin d'être anecdotique, contre 3% au Cap Gris-Nez.

Quant au trafic routier, il faut noter qu'il représente une contribution équivalente à celui du trafic maritime sur les deux sites.

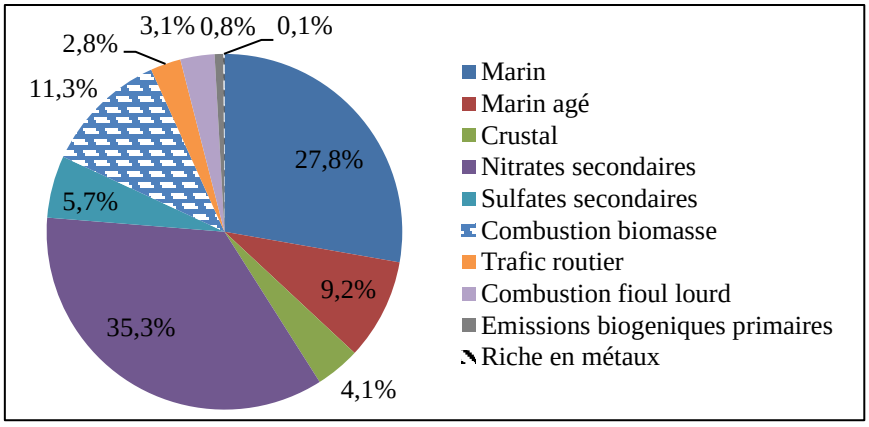



*Figure 5-20 : Contributions moyennes de chaque profil au Cap Gris-Nez entre le 29 janvier et le 17 avril 2014 (données 1 jour/3)*

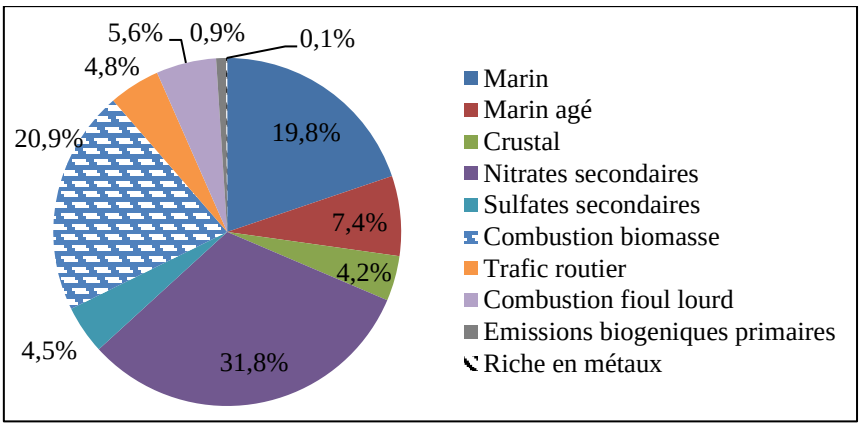



*Figure 5-21 : Contributions moyennes de chaque profil à Calais entre le 29 janvier et le 17 avril 2014 (données 1 jour/3)*

## *6.6. Contributions par secteur de vent au Cap Gris-Nez en 2013*

De la même façon que nous avions tracé des roses de concentration de $PM_{10}$ et par espèces chimiques, nous avons construit des roses de contribution, représentant la variation des contributions en fonction de la direction de vent locale. Cependant, dans un objectif de clarté, nous représentons ici la contribution moyenne observée en fonction du secteur de vent indépendamment de la vitesse de vent.

La Figure 5-22 représente ces roses pour le site du Cap Gris-Nez en 2013. Les profils de nitrates et sulfates secondaires, combustion de biomasse, trafic routier, riche en métaux, crustal et émissions biogéniques primaires montrent des contributions maximales pour des vents venant des secteurs entre est nord-est à sud-est, ce qui correspond à des origines continentales ainsi qu'à des conditions météorologiques propices à l'accumulation des particules. En particulier pour le trafic routier, nous pouvons remarquer une contribution légèrement plus élevée lorsque la direction de vent pointe vers le Royaume-Uni.

Les sels marins fraichement émis voient leur contribution augmenter lorsque les vents viennent de la mer, entre les secteurs sud-ouest et nord-est, en passant par le nord. Les sels marins âgés ne semblent pas montrer de direction privilégiée et sont amenés aussi bien de vents soufflant de la mer que du continent.

Enfin, la combustion de fioul lourd est présente par des vents continentaux mais la contribution maximale est enregistrée par des vents de secteurs nord à est nord-est. Sur notre site, cette direction englobe la Mer du Nord et une partie du rail de navigation dans la Manche ainsi que le trajet de traversée des ferries Calais-Douvres, sans négliger le port de Calais, reliant fortement cette combustion de fioul lourd au trafic maritime.

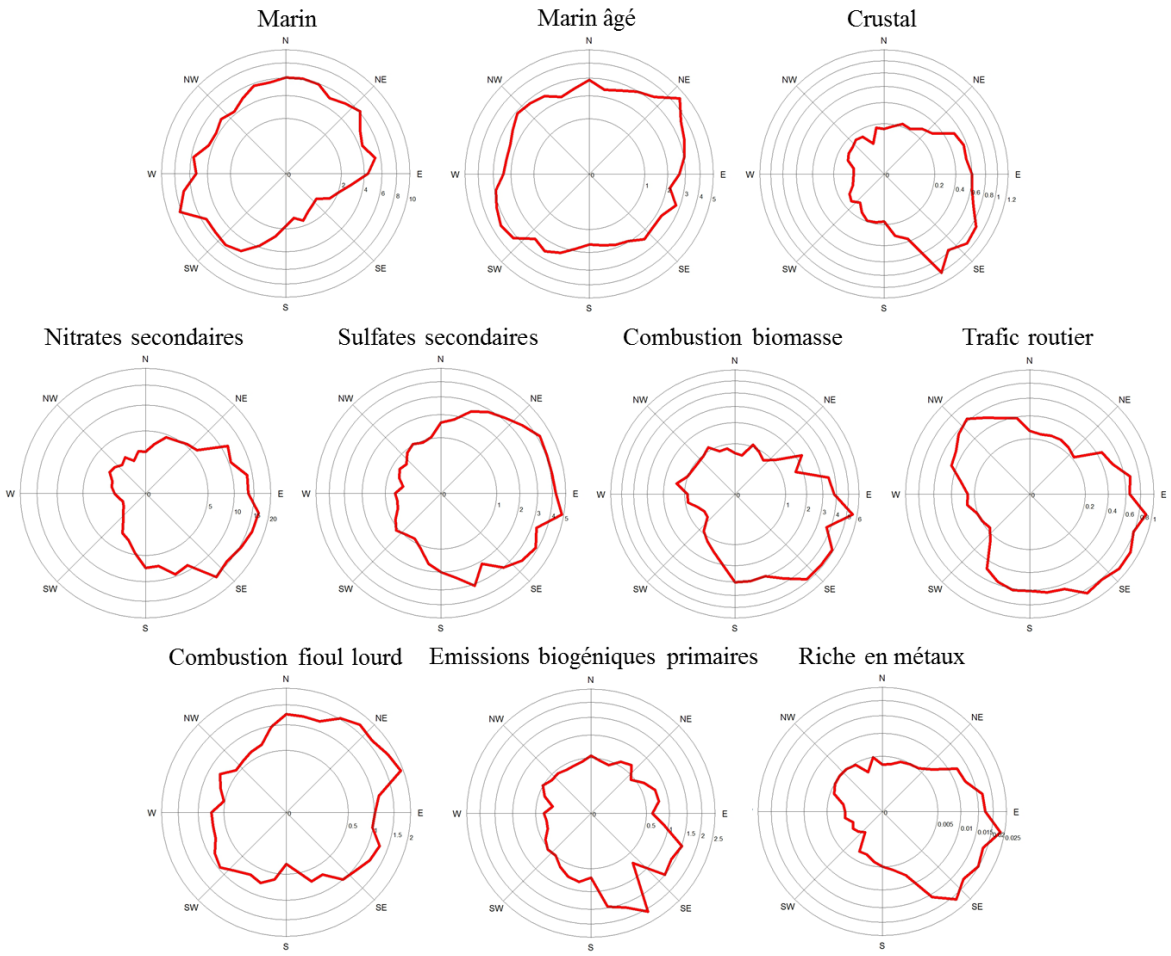



*Figure 5-22 : Contribution de chaque source en fonction des directions de vent au Cap Gris-Nez en 2013*

## Conclusion

L'utilisation du modèle de Factorisation Matricielle Non-Négative contrainte et pondérée (CW-NMF), développé par le Laboratoire d'Informatique, Signal et Image de la Côte d'Opale (LISIC) de l'ULCO a mis en évidence les profils de source ayant un impact sur la concentration et la composition chimique des $PM_{10}$ prélevées à Calais et au Cap Gris-Nez. En comparant les différents résultats obtenus dans les configurations à 8, 9 et 10 sources, il est ressorti que la solution à privilégier était celle mettant en jeu 10 sources : "marin", "marin âgé", "crustal", "nitrates secondaires", "sulfates secondaires", "combustion de biomasse", "trafic routier", "combustion fioul lourd" assimilable au trafic maritime, "émissions biogéniques primaires", et une dernière source "riche en métaux". Bien que cette dernière ne soit pas tout à fait validée lors de la procédure bootstrap, sa présence permet néanmoins d'affiner la plupart des autres profils de source. En parallèle, d'autres éléments (ratios caractéristiques, reconstructions des données, distribution des espèces sur les différents profils de source,…) ont permis de valider la pertinence des profils retenus.

Nous avons également pu obtenir les contributions de chacune de ces sources à la teneur en $PM_{10}$. Ainsi, il ressort que sur l'année 2013, la majorité des particules contribuant à la masse est apportée par les sources marines (37%) et par les aérosols inorganiques secondaires (41%). L'importante contribution de la source marine (sels marins fraichement émis et anthropisés) s'explique par la localisation côtière de notre site d'étude, même si les contributions en sels marins âgés ne sont pas associées à des directions de vent privilégiées. Les contributions d'aérosols inorganiques secondaires augmentent fortement lors des situations de dépassement. Comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents, ces observations sont reliées à des phénomènes de transport longue distance et/ou d'accumulation lors de conditions météorologiques défavorables à une bonne dispersion des polluants.

La factorisation matricielle nous a également permis d'identifier le profil d'une source de combustion de fioul lourd, riche en carbones organique et élémentaire, en sulfate et contenant les éléments métalliques nickel, vanadium et cobalt. Cette source est liée à l'influence des émissions des bateaux et du trafic maritime. La comparaison de nos deux sites d'étude nous permet de montrer que la combustion de fioul lourd est plus impactante à Calais qu'au Cap Gris-Nez où elle n'est cependant pas absente. Ainsi, à Calais, lors des premiers mois de l'année 2014, la part des $PM_{10}$ expliquée par cette source est de 6% soit deux fois plus qu'au Cap Gris-Nez. En 2013, au Cap Gris-Nez, la part des $PM_{10}$ issue du trafic maritime est de 5%, soit une contribution du même ordre de grandeur (2-5%) que celle observée dans le bassin méditerranéen (Viana et al., 2014), (voir la carte sur la Figure 1-20). Notons enfin que nos résultats ont confirmé l'observation d'une variation saisonnière de la contribution du trafic maritime, avec un maximum au Cap Gris-Nez en été, saison à laquelle elle représente entre 2 et 3 $\mu g.m^{-3}$, soit 11% des $PM_{10}$.

# Conclusion générale

Les objectifs principaux de cette étude étaient d'améliorer la connaissance sur les niveaux de concentration en $PM_{10}$ en zone littorale et d'évaluer la contribution des différentes sources de particules en suspension, en portant un accent particulier sur les sources maritimes. Pour parvenir à remplir ces objectifs, nous avons entrepris une étude sur deux sites du littoral Nord-Pas-de-Calais. Ainsi une campagne de mesures a été réalisée entre janvier 2013 et avril 2014, soit 16 mois, sur le site du Cap Gris-Nez. Une étude complémentaire a été menée dans le Port de Calais entre janvier et avril 2014.

Trois étapes majeures ont été proposées :

- une étude comparative de la concentration et la composition chimique des $PM_{10}$ sur chacun des sites, pendant une même période allant du 29 janvier au 21 avril 2014. Des mesures de $NO_X$ et de $SO_2$ ont été réalisées sur chacun des sites pour compléter les éléments de comparaison possibles. De plus, la distribution en taille des particules a été suivie sur le site portuaire pour disposer d'informations fines sur le profil granulométrique des particules sous le vent ou non des émissions des bateaux. L'intérêt majeur de cette étape était la mise en évidence de traceurs caractéristiques des émissions des bateaux ;
- un suivi temporel de la concentration et de la composition chimique des $PM_{10}$ sur le site du Cap Gris-Nez sur une période d'une année, en l'occurrence 2013. Une attention particulière a été portée aux évolutions mensuelles et saisonnières de manière à mettre en évidence si des espèces chimiques associées à une source particulière présentaient une concentration plus élevée à une certaine période de l'année. Par ailleurs, nous avons porté notre attention sur les épisodes de dépassement de la limite journalière de concentration de $PM_{10}$ et cherché à mieux en comprendre l'origine en prenant notamment en compte les conditions météorologiques et les rétrotrajectoires de masse d'air ;
- l'évaluation de la contribution quantitative des différentes sources à la concentration de $PM_{10}$, à la fois pour le site du Cap Gris-Nez et le port de Calais. Pour cela, un modèle récepteur faisant appel à la factorisation matricielle non négative (NMF), pondérée et sous contraintes, (développement réalisé par le LISIC, EA 4491) a été utilisé.

***Mise en évidence de l'influence des émissions des bateaux***

Le littoral de la région Nord-Pas-de-Calais est ouvert sur l'espace maritime Manche-Mer du Nord et présente au niveau du Cap Gris-Nez la distance la plus courte entre la France et l'Angleterre (30 Km). Le Détroit du Pas-de-Calais est ainsi une zone maritime très fréquentée par une variété de bateaux

comme des pétroliers, des cargos, des porte-conteneurs ou encore les ferries assurant la liaison transmanche.

Le suivi des concentrations de $PM_{10}$, de $SO_2$ et de NOx ainsi que l'étude de la composition chimique et distribution en taille des particules dans le Port de Calais a permis de montrer :

- Sous le vent du chenal et des quais où arrivent et partent les bateaux, des élévations discontinues très marquées des concentrations de NOx, $SO_2$ et du nombre de particules sont mises en évidence. Sous cette influence, le nombre de particules est jusqu'à 10 fois plus élevé que celui rencontré en situation de fond. Les particules émises présentent une taille inférieure à 1 µm et une fraction majoritaire a été observée dans la classe granulométrique 0,03 - 0,06 µm. Du fait de cette présence dans le mode ultrafin, cette influence ne se répercute que faiblement sur les concentrations de $PM_{10}$.
- La comparaison des compositions chimiques des $PM_{10}$ prélevées en parallèle sur les deux sites a montré que plusieurs espèces sont retrouvées en plus grande quantité sur le Port de Calais qu'au Cap Gris-Nez. Les espèces métalliques telles que Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, dont l'origine anthropique a été confirmée par les approches d'impact portuaire et urbain (IP&U) et du facteur d'enrichissement (EF), et les espèces carbonées OC et EC sont ainsi en concentration plus élevée à Calais qu'au Cap Gris-Nez. L'exploitation des roses de concentration a permis de montrer que les espèces $SO_4^{2-}$, OC, EC (avec OC > EC), les éléments métalliques V, Ni, Co et très probablement La sont des caractéristiques des émissions des bateaux.

***Evolution des concentrations et de la composition des $PM_{10}$ sur le site du Cap Gris-Nez au cours de l'année 2013***

La réalisation d'une campagne de mesures et d'échantillonnage de $PM_{10}$, tout au long de l'année 2013, suivie des analyses chimiques des prélèvements, a permis d'acquérir une meilleure connaissance sur le comportement et l'origine des $PM_{10}$ sur le littoral de la région Nord-Pas-de-Calais.

Au Cap Gris-Nez, la concentration moyenne de $PM_{10}$ atteint 22,8 $\mu g.m^{-3}$ pour l'année 2013, soit à un niveau proche du site rural de Cartignies (20,3 $\mu g.m^{-3}$) et de sites urbains comme Saint-Omer (22,9 $\mu g.m^{-3}$) ou Calais Berthelot (26,5 $\mu g.m^{-3}$). En région Nord-Pas-de-Calais, les concentrations moyennes journalières de $PM_{10}$ varient le plus souvent dans le même sens d'une station à l'autre, illustrant l'existence d'un phénomène d'ampleur régionale gouvernant l'évolution des niveaux de concentration. En 2013, au niveau de la région Nord-Pas-de-Calais, 26 épisodes de pollution concernant les $PM_{10}$, représentant au global 85 jours où la situation a nécessité un niveau d'information et de recommandation ou d'alerte de la population, ont été observés.

L'exploitation des données de composition chimique a permis de montrer que, pour le site du Cap Gris-Nez :

- la masse des $PM_{10}$ est expliquée à 68,6% en moyenne par les 6 espèces chimiques : $NO_3^-$, OC, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $Na^+$ et $NH_4^+$. La contribution des espèces constituant les ions inorganiques secondaires ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $NH_4^+$) apparaît plus importante en hiver (49%) et au printemps (40%) qu'elle ne l'est aux autres saisons (été, 33% et automne, 22%). Les périodes de forte concentration de sels marins ($Cl^-$, $Na^+$) interviennent majoritairement au moment de périodes venteuses qui précèdent ou accompagnent parfois des périodes pluvieuses. Ces situations ont été rencontrées en hiver, au printemps et à la fin de l'automne 2013, mais ne sont pas simultanées avec les épisodes de forte concentration en ions inorganiques secondaires. Le carbone organique OC représente, en moyenne sur l'année 2013, près de 9% de la masse des $PM_{10}$ au Cap Gris-Nez. L'analyse des traceurs organiques a permis de montrer une contribution très significative de la combustion de la biomasse en hiver à la teneur en OC (jusque près de 40% en janvier 2013, par rapport à 15-20 % en moyenne annuelle) et des émissions biogéniques primaires l'été (jusque 17% de OC en août 2013, par rapport à 4,5% en moyenne annuelle).
- Par l'exploitation des roses de concentration en fonction des directions et des vitesses de vent, il a été montré que les ions inorganiques secondaires ($NH_4^+$, $SO_4^{2-}$ et $NO_3^-$), des éléments métalliques majeurs (Fe, Al, Ca et Ti) et les espèces carbonées (OC, EC) présentent les concentrations les plus élevées sous des secteurs NE à SE, qui correspondent essentiellement à des influences continentales. Les concentrations moyennes des espèces associées aux sels marins ($Na^+$, $Cl^-$, $Mg^{2+}$ et Sr) sont les plus élevées sous les secteurs SO et NE, en accord avec les influences maritimes principales. Au niveau des éléments traces métalliques, il a été observé des concentrations moyennes en nickel (Ni), vanadium (V) et cobalt (Co) plus élevées sous un secteur NE, ce qui a pu être attribué à l'influence des émissions du trafic maritime.
- Sur l'année 2013, 11 jours de dépassement de la valeur limite journalière ont été relevés au Cap Gris-Nez et une attention particulière a été portée à ces épisodes. Lors des périodes de fortes concentrations de $PM_{10}$, les rétrotrajectoires de masse d'air indiquent systématiquement des origines continentales, avec la distinction de cas où la masse d'air a parcouru une très longue distance en venant de l'Est, et d'autres cas, où sa vitesse de déplacement est faible (< 3m/s). Dans cette situation, la proportion en espèces inorganiques secondaires $(NH_4)_2SO_4$ et surtout $NH_4NO_3$ croît fortement atteignant près de 60% de la masse des $PM_{10}$. Les proportions de OM (18%) et particules crustales (6%) demeurent constantes, tandis que la part de sels marins diminue (6%), en comparaison avec une situation moyenne. Le retour à des valeurs de concentrations dans la moyenne résulte du changement de conditions météorologiques : vitesse de vent plus élevée, pluie, vent de secteur ouest. L'influence des émissions liées au trafic maritime a pu être montrée sur certains échantillons de $PM_{10}$, de part notamment l'augmentation des teneurs en Ni, V, et l'obtention de quantités de carbone organique (OC) supérieures à celles du carbone élémentaire (EC).

***Evaluation de la contribution quantitative des sources à la concentration de $PM_{10}$***

L'ensemble des données recueillies sur les sites du Cap Gris Nez et de Calais a été interprété à l'aide d'un modèle de factorisation matricielle afin d'identifier et d'estimer les contributions de chacune des sources aux teneurs en $PM_{10}$. Le modèle utilisé est basé sur la factorisation matricielle non négative, pondérée et sous contrainte, à laquelle une méthode de "bootstrap" a été appliquée afin de valider les résultats obtenus. L'utilisation de contraintes permet d'introduire des connaissances *a priori* sur les profils de sources afin de guider le modèle lors du calcul. Différents résultats sont alors mis en évidence :

- 10 profils de sources ont été identifiés : "marin", "marin âgé", "crustal", "nitrates secondaires", "sulfates secondaires", "combustion de biomasse", "trafic routier", "combustion fioul lourd" assimilable au trafic maritime, "carbone biogénique primaire", et "métaux riche". Ces sources contribuent de manière variable selon la période de mesures.
- Sur l'année 2013, 4 sources contribuent principalement à la teneur en $PM_{10}$ : 41% sont expliqués par les aérosols inorganiques secondaires (nitrates et sulfates) et 37% par les sels marins (fraichement émis et anthropisés).
- La mise en évidence d'un profil de source de combustion de fioul lourd, riche en carbone organique et élémentaire, en sulfates et contenant les éléments métalliques nickel, vanadium et cobalt peut être reliée aux émissions des bateaux et du trafic maritime. Sa contribution au Cap Gris-Nez est à son maximum en été 2013, saison à laquelle elle représente entre 2 et 3 $\mu g.m^{-3}$, soit 11% des $PM_{10}$ alors qu'en moyenne celle-ci représente 5%.
- Sur la campagne menée lors des premiers mois de l'année 2014, la source liée au trafic maritime apparait plus impactante à Calais en raison de la proximité des ferries qu'au Cap Gris-Nez, avec une valeur deux fois plus élevée.

Il faut enfin signaler que les contributions mises en évidence grâce à la factorisation matricielle ne reflète que partiellement l'impact des émissions associées au trafic maritime. En effet, nous considérons ici uniquement les émissions particulaires directes de cette source. Les émissions des bateaux comportent également une quantité importante de composés gazeux tels les $NO_x$ ou le $SO_2$, précurseurs d'aérosols inorganiques secondaires qu'il demeure compliqué de discriminer.

***Perspectives à ce travail***

Afin d'étendre les conclusions de cette étude, il serait intéressant d'approfondir les connaissances sur les espèces organiques présentes dans les $PM_{10}$. Dans ce travail, nous avons montré que la matière

organique représentait 18% en moyenne de la masse de $PM_{10}$. Bien que cette proportion ne soit pas augmentée lors des épisodes de dépassement, sa concentration passe de 4,5 à 11 µg/m$^3$ entre la situation rencontrée en moyenne et celle des dépassements. Nous sommes parvenus à identifier les sources qui contribuent à expliquer les concentrations observées, comme les trafics routier et maritime, la combustion de biomasse ou encore les émissions biogéniques primaires. Dans les deux derniers cas, le suivi de traceurs organiques spécifiques (lévoglucosan, arabitol et mannitol) a été déterminant pour parvenir à une séparation correcte de ces sources. De manière à aller plus loin, il pourrait être envisagé d'analyser d'autres composés organiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dont la stabilité dans l'état particulaire est connue. De plus, ces composés s'avèrent être problématiques d'un point de vue toxicologique. L'analyse d'échantillons issus de cette étude et sélectionnés en tenant compte des influences observées pourrait nous permettre de dégager de nouvelles connaissances sur les profils de HAP dans les particules en fonction de leur origine, et ainsi de mieux préciser la répartition de la fraction carbonée.

Il serait également intéressant de compléter l'étude réalisée sur la recherche des contributions de sources par factorisation matricielle. Dans cette étude, le modèle s'appuyant sur la factorisation matricielle non négative, pondérée et sous contraintes (CW-NMF) a été utilisé. En parallèle, la factorisation matricielle positive (PMF) est largement utilisée par la communauté scientifique et permet aujourd'hui aussi de considérer des contraintes. Il sera donc intéressant de comparer les résultats obtenus avec les deux types modèles, ce qui pourrait être l'occasion de valoriser ce nouvel outil CW-NMF auprès de la communauté scientifique nationale et internationale, de même qu'auprès des professionnels en charge de la surveillance de la qualité de l'air.

Enfin, l'ensemble des connaissances sur la composition des $PM_{10}$ à proximité de l'espace Manche-Mer du Nord sur une période de 16 mois (janvier 2013 - avril 2014) constitue une base de données riche et conséquente. Elle est destinée à compléter les données disponibles à l'échelle européenne, notamment dans le cadre du programme européen de suivi et d'évaluation (EMEP) de la qualité de l'air. D'ores et déjà, les données de l'étude ont pu être utilisées dans le cadre d'une comparaison modèle-mesures (Projet ECUME : Evaluation de la Contribution des soUrces MaritimEs à la teneur en $PM_{10}$ sur le littoral de la région Nord-Pas-de-Calais, rapport final, décembre 2015, 116 pages). Les outils de modélisation Prev'air (Prevision et surveillance de la qualité de l'air) et Esmeralda (EtudeS Multi RégionALes De l'Atmosphère) sont couramment utilisées par le LCSQA et les AASQA. Ils font appel non seulement à un modèle météorologique et un inventaire des émissions et prennent aussi en compte la réactivité des composés chimiques dans l'atmosphère. Ils fournissent ainsi une estimation des concentrations d'espèces chimiques sous forme particulaire comme $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $NH_4^+$, EC, OC ou encore les sels marins. Les résultats issus de ces modèles nécessitent d'être confrontés aux résultats de mesures sur le terrain afin de valider les sorties de modèle. De premiers essais ont ainsi été

réalisés en parallèle de ce travail dans le cadre du projet ECUME. Ils fournissent des résultats assez satisfaisants mais soulignent un problème de sous-estimation en particulier lors des épisodes de $PM_{10}$. Il en ressort l'intérêt de poursuivre cette approche, et notamment à proximité de l'Espace Manche-Mer du Nord. Cette zone est soumise à des conditions météorologiques très variables et est traversée par des masses d'air d'origines diverses. La composition chimique des particules y est donc relativement complexe et peut connaitre des variations importantes sur des échelles de temps courtes. Pour ces raisons, la mise à disposition de notre base de données se présente comme une opportunité pour approfondir le calage et la validation des modèles de prévision au niveau de cette zone d'étude.

# Références bibliographiques


Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. Environment International 30 1009– 1017.

Agrawal, H., Malloy, Q.G.J., Welch, W.A., Wayne Miller, J., Cocker Iii, D.R., 2008. In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern ocean going container vessel. Atmospheric Environment 42, 5504-5510.

AirNormand, 2008. Inventaire des émissions en Haute-Normandie – Actualisation des émissions par le trafic maritime, Fiche synthétique n° E 08-11-08.

AJI-Europe, 2010. Etude énergétique et environnementale du passage portuaire, Rapport final, 26 novembre 2010.

Alleman, L.Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., Gallo, J.-C., 2010. $PM_{10}$ metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. Atmospheric Research 96, 612-625.

Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: comparison with PMF2. Atmospheric Environment 43, 2770-2780.

Aphekom, 2011. Summary report of the Aphekom project 2008-2011. Aphekom, p. 12.

Arruti, A., Fernandez-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): Spatial variations in different urban and rural environments. Atmospheric research 101, 280-293.

Atmo, N.-P.-d.-C., 2013. Bilan annuel 2013.

Atmo, N.-P.-d.-C., 2014. Bilan annuel 2014.

Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., Puxbaum, H., 2008. Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. Atmospheric Environment 42, 588-593.

Becagli, S., Sferlazzo, D.M., Pace, G., di Sarra, A., Bommarito, C., Calzolai, G., Ghedini, C., Lucarelli, F., Meloni, D., Monteleone, F., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R., 2012. Evidence for heavy fuel oil combustion aerosols from chemical analyses at the island of Lampedusa: a possible large role of ships emissions in the Mediterranean. Atmos. Chem. Phys. 12, 3479-3492.

Bigot, S., Planchon, O., 2003. Identification and characterization of sea breeze days in northern France using singular value decomposition. International Journal of Climatology 23, 1397-1405.

Blanchard, D.C., Woodcock, A.E., 1957. Bubble formation and modification in the sea and its meteorological significance. Tellus 9, 145-159.

Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Bonnaire, N., Nicolas, J.B., Petit, J.E., Moukhtar, S., Rosso, A., Mihalopoulos, N., Féron, A., 2013. A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol (PM2.5) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France). Atmos. Chem. Phys. 13, 7825-7844.

Buesseler, K.O., Bauer, J.E., Chen, R.F., Eglinton, T.I., Gustafsson, O., Landing, W., Mopper, K., Moran, S.B., Santschi, P.H., Vernon Clark, R., Wells, M.L, 1996. An intercomparison of cross-flow filtration techniques used for sampling marine colloids: Overview and organic carbon results. Marine Chemistry 55, Issues 1–2, 1-31.

Carslaw, D., Ropkins, K., 2012. openair - An R package for air quality data analysis. Environmental Modelling and Software 27-28, 52-61.

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. Atmos. Meas. Tech. 3, 79-89.

Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E., Zhao, J., Bowman, D., 2012. Concentration and source origin of lanthanoids in the Canadian atmospheric particulate matter: a case study. Atmospheric Pollution Research 3, 270-278.

Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Aimoz, L., Mériaux, X., 2007. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment. Atmospheric Environment 41, 2820-2830.

Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Lecornet, G., Perdrix, E., Sobanska, S., 2006. Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. Atmospheric Environment 40, 4439-4449.

CITEPA, 2015. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Format SECTEN, Paris.

Corbett, J.J., Winebrake, J.J., Green, E.H., Kasibhatla, P., Eyring, V., Lauer, A., 2007. Mortality from ship emissions: A global assessment. Environmental Science and Technology 41, 8512-8518.

Contini, D., Gambaro, A., Belosi, F., De Pieri, S., Cairns, W.R.L., Donateo, A., Zanotto, E., Citron, M., 2011, The direct influence of ship traffic on atmospheric $PM_{2.5}$, $PM_{10}$ and PAH in Venice. Journal of Environmental Management 92, 2119-2129.

Crenn, V., 2013. Caractérisation physico-chimique de la matière organique présente dans les particules fines d'une zone urbaine sous influence industrielle. Université des Sciences et Technologies, Lille.

Cusack, M., Pérez, N., Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. Source apportionment of fine PM and sub-micron particle number concentrations at a regional background site in the western Mediterranean: a 2.5 year study. Atmos. Chem. Phys. 13, 5173-5187.

Dall'Osto, M., Booth, M.J., Smith, W., Fisher, R., Harrison, R., 2008. A Study of the Size Distributions and the Chemical Characterization of Airborne Particles in the Vicinity of a Large Integrated Steelworks. Aerosol Science and Technology 42, 981-991.

Dalsøren, S.B., Eide, M.S., Endresen, O., Mjelde, A., Gravir, G., Isaksen, I.S.A., 2009. Update on emissions and environmental impacts from the international fleet of ships: The contribution from major ship types and ports. Atmospheric Chemistry and Physics 9, 2171-2194.

De Meyer, P., Maes, F., Volckaert, A., 2008. Emissions from international shipping in the Belgian part of the North Sea and the Belgian seaports. Atmospheric Environment 42, 196-206.

Declercq, C., Pascal, M., Chanel, O., Corso, M., Ung, A., et, a., 2012. Impact sanitaire de la pollution atmosphérique dans neuf villes françaises. Résultats du projet Aphekom. Saint-Maurice: Institut de veille sanitaire, p. 33.

Delmaire, G., Roussel, G., Hleis, D., Ledoux, F., 2010. Une version pondérée de la Factorisation Matricielle Non Negative pour l'identification de sources de particules atmospheriques. Application au littoral de la Mer du Nord. Journal Européen des Systèmes Automatisés 44/4-5, 547-566.

Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H., 2007. Physique et chimie de l'atmosphère. Belin.

Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2012. Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory. National Oceanic and Atmospheric Administration.

DREAL-NPdC, 2013. L'environnement en Nord-Pas-de-Calais - Tome 1 : Etat des lieux.

EEA, 2013. The impact of international shipping on European air quality and climate forcing. Publications Office of the European Union, 2013, Luxembourg, p. 84.

EEA, 2014. Air quality in Europ - 2014 report. Publications Office of the European Union, 2014, Luxembourg, p. 80.

EEA, 2015. Air pollutant emissions data viewer (LRTAP Convention), .

El Haddad, I., 2011. Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique : méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille. Université de Provence - Marseille, Marseille.

Endresen, Ø., Sørgård, E., Sundet, J.K., Dalsøren, S.B., Isaksen, I.S.A., Berglen, T.F., Gravir, G., 2003. Emission from international sea transportation and environmental impact. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 108.

Engling, G., Carrico, C.M., Kreidenweis, S.M., Collett Jr, J.L., Day, D.E., Malm, W.C., Lincoln, E., Min Hao, W., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2006. Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. Atmospheric Environment 40, Supplement 2, 299-311.

Eyring, V., Corbett, J.J., Lee, D.S., Winebrake, J.J., 2007. Brief summary of the impact of ship emissions on atmospheric composition, climate, and human health. submitted to the Health and Environment sub-group of the International Maritime Organization.

Eyring, V., Köhler, H.W., Lauer, A., Lemper, B., 2005. Emissions from international shipping: 2. Impact of future technologies on scenarios until 2050. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 110.

Favez, O., Lemeur, S., Petit, J.E., 2012a. Suivi de la composition chimique journalière des PM2.5 et PM10 sur la station Petit Quevilly (agglomération de Rouen) d'Air Normand entre octobre 2010 et octobre 2011, in: particules, N.d.L.-M.d. (Ed.), Ref INERIS : DRC-11-118202-13893A.

Favez, O., Leoz-Garziandia, E., 2014. Description du programme CARA du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air - Rapport INERIS, CRD-14-144346-29717A. LCSQA.

Favez, O., Petit, J.E., Bessagnet, B., Meleux, F., Chiappini, L., Lemeur, S., Labartette, C., Guergnion, P.Y., Saison, J.Y., Chrétien, E., Pallares, C., Verlhac, S., Aujay, R., Malherbe, L., Beauchamp, M., Piot, C., Jaffrezo, J.L., Besombes, J.L., Sciare, J., Rouïl, L., Leoz-Garziandia, E., 2012b. Caractéristiques et origines principales des épisodes de pollution hivernaux aux PM10 en France. Pollution atmosphérique numéro spécial novembre 2012.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 2004. Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species. Environmental Engineering Science 21, 705-721.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. Environmental Science and Technology 35, 2665-2675.

Flament, P., Mattielli, N., Aimoz, L., Choël, M., Deboudt, K., Jong, J.d., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2008. Iron isotopic fractionation in industrial emissions and urban aerosols. Chemosphere 73, 1793-1798.

Frangkou, L., Douros, J., Moussiopoulos, N., Belis, C., 2011. Review of the current evaluation methodologies used for source apportionment applications in EU countries. European Environmental Agency.

Fraser, M.P., Lakshmanan, K., 2000. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. Environmental Science and Technology 34, 4560-4564.

Fridell, E., Steen, E., Peterson, K., 2008. Primary particles in ship emissions. Atmospheric Environment 42, 1160-1168.

Fuller, G.W., Tremper, A.H., Baker, T.D., Yttri, K.E., Butterfield, D., 2014. Contribution of wood burning to PM10 in London. Atmospheric Environment 87, 87-94.

Gantt, B., Meskhidze, N., 2013. The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: a review. Atmos. Chem. Phys. 13, 3979-3996.

Gaudry, A., Moskura, M., Mariet, C., Ayrault, S., Denayer, F., Bernard, N., 2008. Inorganic Pollution in PM10 Particles Collected Over Three French Sites Under Various Influences: Rural Conditions, Traffic and Industry. Water Air Soil Pollut 193, 91-106.

Ghersi, V., Rosso, A., Moukhtar, S., Léger, K., Sciare, J., Bressi, M., Nicolas, J., Féron, A., Bonnaire, N., 2012. Origine des particules fines (PM2,5) en Ile-de-France. Pollution atmosphérique numéro spécial novembre 2012.

Gietl, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A.J., Harrison, R.M., 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. Atmospheric Environment 44, 141-146.

Gobinet, A., 2006. Application de techniques de séparation de sources à la spectroscopie Raman et à la spectroscopie de fluorescence. PhD thesis. Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, p. 223.

Guernion, P.-Y., Favez, O., Bourquin, P., Caractérisation des particules sur l'agglomération bordelaise (33) - Bilan des mesures réalisées en 2012-2013, Rapport n°ET/PE/14/02, Atmo Aquitaine, 35 pages

Harkel, M.J.T., 1997. The effects of particle-size distribution and chloride depletion of sea-salt aerosols on estimating atmospheric deposition at a coastal site. Atmospheric Environment 31, 417-427.

Harrison, R.M., Beddows, D.C.S., Hu, L., Yin, J., 2012. Comparison of methods for evaluation of wood smoke and estimation of UK ambient concentrations. Atmos. Chem. Phys. 12, 8271-8283.

Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G., 2003. A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites. Atmospheric Environment 37, 4927-4933.

Healy, R.M., O'Connor, I.P., Hellebust, S., Allanic, A., Sodeau, J.R., Wenger, J.C., 2009. Characterisation of single particles from in-port ship emissions. Atmospheric Environment 43, 6408-6414.

Hedberg Larsson, E., Johansson, C., Johansson, L., Swietlicki, E., Brorström-Lundén, E., 2006. Is Levoglucosan a Suitable Quantitative Tracer for Wood Burning? - Comparison with Receptor Modeling on Trace Elements in Lycksele, Sweden. Journal of the Air & Waste Management Association 56, 1669-1678.

Hellebust, S., Allanic, A., O'Connor, I.P., Jourdan, C., Healy, D., Sodeau, J.R., 2010. Sources of ambient concentrations and chemical composition of PM2.5–0.1 in Cork Harbour, Ireland. Atmospheric Research 95, 136-149.

Hitzenberger, R., Ctyroky, P., Berner, A., Tursic, J., Podkrajsek, B., Grgic, I., 2006. Size distribution of black (BC) and total carbon (TC) in Vienna and Ljubljana. Chemosphere 65, 2106-2113.

Hleis, D., 2010. Evaluation de la contribution d'émissions sidérurgiques à la teneur en particules en suspension dans l'atmosphère à une échelle locale. PhD thesis. Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, p. 203.

Hleis, D., Fernández-Olmo, I., Ledoux, F., Kfoury, A., Courcot, L., Desmonts, T., Courcot, D., 2013. Chemical profile identification of fugitive and confined particle emissions from an integrated iron and steelmaking plant. Journal of hazardous materials 250-251, 246-255.

Isakson, J., Persson, T.A., Selin Lindgren, E., 2001. Identification and assessment of ship emissions and their effects in the harbour of Göteborg, Sweden. Atmospheric Environment 35, 3659-3666.

Jaffrezo, J.L., Waked, A., Besombes, J.L., Piot, C., 2014. Notes sur la caractérisation chimique des PM10 et des PM2,5 sur le site de l'OPE-ANDRA en 2013 – comparaison avec les résultats obtenus pour les PM2,5 sur 4 Sites Ruraux Nationaux (Revin, Peyrusse-Vieille, Dieulefit, Verneuil). 10 Juillet 2014

Rapport du LGGE et du LCME, p. 29.

JRC, 2015. Source profiles for Europe database, .

Kfoury, A., 2013. Origin and physicochemical behaviour of atmospheric $PM_{2.5}$ in cities located in the littoral area of the Nord-Pas-de-Calais region, France. PhD thesis. Université du Littoral Côte d'Opale, p. 288.

Kfoury, A., Ledoux, F., Limem, A., Delmaire, G., Roussel, G., Courcot, D., 2014. The Use of a Non Negative Matrix Factorization Method Combined to $PM_{2.5}$ Chemical Data for a Source Apportionment Study in Different Environments, in: Steyn, D., Mathur, R. (Eds.), Air Pollution Modeling and its Application XXIII. Springer International Publishing, pp. 79-84.

Kfoury, A., Ledoux, F., Roche, C., Delmaire, G., Roussel, G., Courcot, D., 2016. PM2.5 source apportionment in a French urban coastal site under steelworks emission influences using Constrained Non-Negative Matrix Factorization receptor model. Journal of Environmental Science à paraitre.

Kiesewetter, G., Borken-Kleefeld, J., Schöpp, W., Heyes, C., Thunis, P., Bessagnet, B., Terrenoire, E., Fagerli, H., Nyiri, A., Amann, M., 2015. Modelling street level PM10 concentrations across Europe: source apportionment and possible futures. Atmos. Chem. Phys. 15, 1539-1553.

Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S., 2004. Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization. Atmospheric Environment 38, 3349-3362.

Kulkarni, P., Chellam, S., 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, 508-520.

Lamaison, L., 2006. Characterisation des particules atmosphérique et identification de leurs sources dans une atmosphere urbaine sous influence industrielle. Université de Lille - PhD Thesis.

LCSQA, Mesure des particules en suspension par absorption dee rayonnement Bêta, Etude 3/2, 2011.

Ledoux, F., 2003. Les aerosols particulaires atmospheriques sur le Dunkerquois: caracterisations chimiques, physiques, spectroscopiques et evaluation de leur toxicité. UNiversité du Littoral Cote d'opale, Dunkerque.

Ledoux, F., Courcot, D., Courcot, L., Aboukaïs, A., Puskaric, E., 2009. Atmospheric aerosols behaviour at an industrial area in Northern France. International Journal of Environment and Pollution 39, 286-305.

Ledoux, F., Courcot, L., Bouhsina, S., Puskaric, E., 2004. Concentrations, origins and dry deposition of several atmospheric aerosols components in Dunkerque area, northern France. Journal of Aerosol Science 35, S1013-S1014.

Ledoux, F., Courcot, L., Courcot, D., Aboukaïs, A., Puskaric, E., 2006. A summer and winter apportionment of particulate matter at urban and rural areas in northern France. Atmospheric Research 82, 633-642.

Ledoux, F., Zhilinskaya, E., Bouhsina, S., Courcot, L., Bertho, M.L., Aboukaïs, A., Puskaric, E., 2002. EPR investigations of $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$ ions and carbonaceous radicals in atmospheric particulate aerosols during their transport over the eastern coast of the English Channel. Atmospheric Environment 36, 939-947.

Lenschow, P., Abraham, H.J., Kutzner, K., Lutz, M., PreuB, J.D., Reichenbacher, W., 2001. Some ideas about the sources of PM10. Atmospheric Environment 35, S23-S33.

Limem, A., 2014. Méthodes informées de factorisation matricielle non négative. Application à l'identification de sources de particules industrielles. Université du Littoral Côte d'Opale.

Liu, W., Wang, Y., Russell, A., Edgerton, E.S., 2005. Atmospheric aerosol over two urban-rural pairs in the southeastern United States: chemical composition and possible sources. Atmospheric Environment 39, 4453-4470.

Loomis, D., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., Ghissassi, F.E., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., Straif, K., 2013. The carcinogenicity of outdoor air pollution. The Lancet Oncology 14, 1262-1263.

Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercauteren, J., Matheeussen, C., Roekens, E., 2012. Assessment of the contribution from wood burning to the PM10 aerosol in Flanders, Belgium. Science of The Total Environment 437, 226-236.

Manders, A.M.M., Schaap, M., Querol, X., Albert, M.F.M.A., Vercauteren, J., Kuhlbusch, T.A.J., Hoogerbrugge, R., 2010. Sea salt concentrations across the European continent. Atmospheric Environment 44, 2434-2442.

Marelli, L., 2007. Contribution of Natural Sources to Air Pollution Levels in the EU – a Technical Basis for the Development of Guidance for the Member States, in: Sustainability, R.o.t.I.f.E.a. (Ed.), EUR 22779 EN. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, p. 102.

MARIN, 2010. Sea shipping emissions 2010: Netherlands Continental Shelf, port areas and OSPAR region II, Final report, n° 25185-1-MSCN-rev.4. RIVM.

Marine Management Organisation, 2014, Mapping UK Shipping Density and Routes from AIS, Project 1066.

Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery. Atmospheric Environment 43, 1265-1272.

Mattielli, N., Rimetz-Planchon, J., Petit, J.E., Perdrix, E., Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., 2006. Zn–Cu isotopic study and speciation of airborne metal particles within a 5-km zone of a lead/zinc smelter. Geochimica et Cosmochimica Acta 70.

Mazzei, F., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. Science of The Total Environment 401, 81-89.

Mbengue, S., Alleman, L.Y., Flament, P., 2014. Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. Atmospheric Research 135–136, 35-47.

MEDDE, 2014. Bilan de la qualite de l'air en France en 2013 et principales tendances observées sur la période 2000-2013. Commissariat Général au Développement Durable, Paris, p. 57.

Mooibroek, D., Schaap, M., Weijers, E.P., Hoogerbrugge, R., 2011. Source apportionment and spatial variability of $PM_{2.5}$ using measurements at five sites in the Netherlands. Atmospheric Environment 45, 4180-4191.

Moreno, T., Karanasiou, A., Amato, F., Lucarelli, F., Nava, S., Galzolai, G., Chiari, M., Coz, E., Artinao, B., Lumbreras, J., Borge, R., Boldo, E., Linares, C., Alastuey, A., Querol, X., Gibbons, W., 2013. Daily an hourly sourcing of metallic and mineral dust in urban air contaminated by traffic and coal-burning emissions. Atmospheric Environment 68, 33-44.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Gibbons, W., 2008. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols. Atmospheric Environment 42, 7851-7861.

Mueller, D., Uibel, S., Takemura, M., Klingelhoefer, D., Groneberg, D., 2011. Ships, ports and particulate air pollution - an analysis of recent studies. Journal of Occupational Medicine and Toxicology 6, 31.

Norris, G.D., R.; Brown, S.; Bai, S., 2014. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Washington, DC (EPA/600/R-14/108; STI-910511-5594-UG, April).

Paatero, P., 1999. The Multilinear Engine: A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, including the n-Way Parallel Factor Analysis Model. Journal of Computational and Graphical Statistics 8, 854-888.

Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. Environmentrics 5, 111-126.

Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Mantilla, E., de la Campa, A.S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: Impact of shipping emissions. Environ Sci Pollut Res 18, 260-269.

Particul'air, 2011. Etude inter-régionale de la pollution particulaire en zone rurale - rapport final, ADEME.

Petzold, A., Hasselbach, J., Lauer, P., Baumann, R., Franke, K., Gurk, C., Schlager, H., Weingartner, E., 2007. Experimental studies on particle emissions from cruising ship, their characteristic properties, transformation and atmospheric lifetime in the marine boundary layer. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 7, 15105-15154.

Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013a. PM10 and PM2.5 sources at an insular location in the western Mediterranean by using source apportionment techniques. Science of The Total Environment 456–457, 267-277.

Pey, J., Pérez, N., Cortés, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013b. Chemical fingerprint and impact of shipping emissions over a western Mediterranean metropolis: Primary and aged contributions. Science of The Total Environment 463–464, 497-507.

Pissot, N., Besombes, J.L., Leoz-Garziandia, E., Jaffrezo, J.L., 2009. Impact de la combustion du bois sur la qualité de l'air ambiant de quatre villes de France : évaluation de l'approche par traceurs organiques. Pollution Atmosphérique 203.

Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska: Elemental composition and sources. Journal of Geophysical Research 103, 19045-19057.

Politis, D.N., H., W., 2003. Automatic block-length selection for the dependent bootstrap. Prepared by the University of California, San Diego, La Jolla, CA.

Prendes, P., Andrade, J.M., López-Mahía, P., Prada, D., 1999. Source apportionment of inorganic ions in airborne urban particles from Coruña city (N.W. of Spain) using positive matrix factorization. Talanta 49, 165-178.

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

Putaud, J.P., van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H., Harrison, R., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Huglin, C., Jones, A., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T., ... 2010. A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban and kerbside sites across Europe. Atmospheric Environment 44, 1308-1320.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. Journal of Geophysical Research : Atmospheres 112, 1-11.

Puxbaum, H., Gomiscek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O., Hauck, H., 2004. A dual site study of PM2.5 and PM10 aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. Atmospheric Environment 38 3949–3958.

Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A., Boix, A., Sanfeliu, T., Martynov, V.V., Piven, P.I., Kabina, L.P., Souschov, P.A., 1997. Trace element contents in atmospheric suspended particles: inferences from instrumental neutron activation analysis. Fresenius J Anal Chem 357, 934-940.

R, Development Core Team (2008). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL http://www.R-project.org.

Raaschou-Nielsen, O., Andersen, Z.J., Beelen, R., Samoli, E., Stafoggia, M., Weinmayr, G., Hoffmann, B., Fischer, P., Nieuwenhuijsen, M.J., Brunekreef, B., Xun, W.W., Katsouyanni, K., Dimakopoulou, K., Sommar, J., Forsberg, B., Modig, L., Oudin, A., Oftedal, B., Schwarze, P.E., Nafstad, P., De Faire, U., Pedersen, N.L., Ostenson, C.G., Fratiglioni, L., Penell, J., Korek, M., Pershagen, G., Eriksen, K.T., Sorensen, M., Tjonneland, A., Ellermann, T., Eeftens, M., Peeters, P.H., Meliefste, K., Wang, M., Bueno-de-Mesquita, B., Key, T.J., de Hoogh, K., Concin, H., Nagel, G., Vilier, A., Grioni, S., Krogh, V., Tsai, M.Y., Ricceri, F., Sacerdote, C., Galassi, C., Migliore, E., Ranzi, A., Cesaroni, G., Badaloni, C., Forastiere, F., Tamayo, I., Amiano, P., Dorronsoro, M., Trichopoulou, A., Bamia, C., Vineis, P., Hoek, G., 2013. Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). Lancet Oncol 14, 813-822.

Ramadan, Z., Eickhout, B., Song, X.-H., Buydens, L.M.C., Hopke, P.K., 2003. Comparison of Positive Matrix Factorization and Multilinear Engine for the source apportionment of particulate pollutants. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 66, 15-28.

Revuelta, M.A., Harrison, R.M., Núñez, L., Gomez-Moreno, F.J., Pujadas, M., Artíñano, B., 2012. Comparison of temporal features of sulphate and nitrate at urban and rural sites in Spain and the UK. Atmospheric Environment 60, 383-391.

Rimetz-Planchon, J., 2007. Les aérosols de pollutions en zone urbaine et industrielle sous influence marine. Physico-chimie des particules. Université des Sciences et Technologies, Lille.

Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S., Brémard, C., 2008. $PM_{10}$ air quality variations in an urbanized and industrialized harbor. Atmospheric Environment 42, 7274-7283.

Saliba, N.A., Kouyoumdjian, H., Roumié, M., 2007. Effect of local and long-range transport emissions on the elemental composition of PM10-2.5 and PM2.5 in Beirut. Atmospheric Environment 41, 6497-6509.

Schaap M., Spindler G., Schulz M., Acker K., Maenhaut W., Berner A., Wieprecht W., Streit N., Muller K., Bruggemann E., Chi X., Putaud J.-P., Hitzenberger R., Puxbaum H., Baltensperger U., ten Brink H., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL, Atmospheric Environment 38, 6487-6496.

Schaap, M., Timmermans, R.M.A., Roemer, M., Boersen, G.A.C., Builtjes, P.J.H., 2008. The LOTOS-EUROS model: description, validation and latest developments. International Journal of Environment and Pollution 32.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. Environmental science & technology 35, 1716-1728.

Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., 2008. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. Atmospheric Environment 42, 126-141.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change - 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc., United States of America.

Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Applied Geochemistry 17, 129-162.

Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A.I., Medeiros, P.M., Rogge, W.F., Didyk, B.M., 2004. Sugars - Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric participate matter. Environmental Science and Technology 38, 5939-5949.

Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. Atmospheric Environment 33, 173-182.

Slezakova, K., Pires, J.C.M., Pereira, M.C., Alvim-Ferraz, M.C., 2008. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes—Part 2: SEM–EDS characterization. Journal of Atmospheric Chemistry 60, 221-236.

Speranza, A., Calzoni, G.L., Pacini, E., 1997. Occurrence of mono- or disaccharides and polysaccharide reserves in mature pollen grains. Sex Plant Reprod 10, 110-115.

Talbot, C., 2007. Transport de la pollution atmosphérique sous influence de brise de mer dans la zone industrielle dunkerquoise. Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque.

Tomaz, S., Albinet, A., 2013. Etude des dérivés nitrés et oxygénés des HAP (NHAP et OHAP) dans l'air ambiant de Grenoble en 2013: variations saisonnières, concentrations, sources, partition gaz/particule et évaluation de risque cancérigène. LCSQA, INERIS, p. 52.

Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species Contributions to PM2.5 Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. Aerosol Science and Technology 35, 602-610.

US-EPA, 2010. Our Nation's Air — Status and Trends through 2008. United States Environemental Protection Agency, EPA report 454/R-09-002.

Usher, C.R., Michel, A.E., Grassian, V.H., 2003. Reactions on Mineral Dust. Chemical Reviews 103, 4883-4940.

Vercauteren, J., Matheeussen, C., Wauters, E., Roekens, E., van Grieken, R., Krata, A., Makarovska, Y., Maenhaut, W., Chi, X., Geypens, B., 2011. Chemkar PM10: An extensive look at the local differences in chemical composition of PM10 in Flanders, Belgium. Atmospheric Environment 45, 108-116.

Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Dos Santos, S.G., Herce, M.D., Fernández-Patier, R., 2009. Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. Environmental Science and Technology 43, 7472-7477.

Viana, M., Hammingh, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vlieger, I.d., van Aardenne, J., 2014. Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. Atmospheric Environment 90, 96-105.

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévot, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. Aerosol Science 39, 827-849.

Viana, M., Maenhaut, W., Chi, X., Querol, X., Alastuey, A., 2007. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies. Atmospheric Environment 41, 315-326.

Waked, A., Favez, O., Alleman, L.Y., Piot, C., Petit, J.E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.L., Jaffrezo, J.L., Leoz-Garziandia, E., 2014. Source apportionment of $PM_{10}$ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. Atmos. Chem. Phys. 14, 3325-3346.

Watson, J.G., Chow, J.C., Lurmann, F.W., Musarra, S., 1994. Ammonium nitrate, nitric acid, and ammonia equilibrium in wintertime Phoenix, Arizona. JAWMA 44, 405-12.

Wedepohl, H.K., 1995. The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1217-1232.

Whall, C., Scarbrough, T., Stavrakaki, A., Green, C., Squire, J., Noden, R., 2010. UK Ship emissions inventory, Final report. ENTEC UK Limited.

WHO, 2006. Air quality guidelines - Global update 2005. World Health Organization.

WHO, 2013. Review of evidence on health aspects of air pollution — REVIHAAP Project, Technical report. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.

Winther, M., 2008. New national emission inventory for navigation in Denmark. Atmospheric Environment 42, 4632-4655.
Wu, C.-f., Larson, T.V., Wu, S.-y., Williamson, J., Westberg, H.H., Liu, S.L.-J., 2007. Source apportionment of PM2.5 and selected hazardous air pollutants in Seattle. Science of the Total Environment 386, 42-52.
Yin, J., Harrison, R.M., 2008. Pragmatic mass closure study for PM1.0, PM2.5 and PM10 at roadside, urban background and rural sites. Atmospheric Environment 42, 980-988.
Zhang, F., Chen, Y., Tian, C., Li, J., Zhang, G., Matthias, V., 2015. Emissions factors for gaseous and particulate pollutants from offshore diesel engine vessels in China. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 15, 23507-23541.
Zhao, Y., Gao, Y., 2008. Acidic species and chloride depletion in coarse aerosol particles in the US east coast. Science of The Total Environment 407, 541-547.