

**Programme INTERREG II - (1998 / 2001)**  
**Nord Pas de Calais / Flandre Occidentale**



**"PARTICULES ATMOSPHERIQUES  
POLLUANTES SUR LE LITTORAL FRANCO-  
BELGE DE LA MER DU NORD :  
LEUR TRANSPORT TRANSFRONTALIER ET LEUR  
IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT."**

**Rapport d'activités II**

***Juin 2001***

**UNIVERSITE DU LITTORAL COTE D'OPALE**  
Laboratoire Interdisciplinaire en Sciences de l'Environnement  
(L.I.S.E)  
32, avenue du Maréchal FOCH - 62930 WIMEREUX  
Tél : 03 21 99 64 00 - Fax : 03 21 99 64 01

## SOMMAIRE

<b>I- RAPPEL DES ENJEUX DU PROJET</b>	
1.1 Projets Aérosols.....	1
1.2 Résultats de la première tranche :.....	4
Analyse des données effectuées sur le littoral franco-belge	
1.3 Résultats de la première tranche :.....	4
Analyse des données effectuées sur le bateau N.O. BELGICA	
<b>II- ANALYSE DES DONNÉES DE TÉLÉDÉTECTION SPATIALES .....</b>	<b>5</b>
<b>III- ANALYSE DES DONNÉES OPTIQUES IN-SITU</b>	
3.1 Composants de l'atmosphère et propriétés optiques associées .....	10
3.2 Paramètres optiques de l'atmosphère.....	10
3.3 Éclairement reçu par le sol.....	12
3.4 Principes des mesures atmosphériques.....	13
3.5 Les mesures acquises sur le site de Wimereux.....	15
3.6 Coefficient d'Angström et épaisseur optique des aérosols.....	15
3.7 Influence des vents .....	17
Annexes .....	19
<b>IV- ANALYSE DES ÉCHANTILLONS CHIMIQUES</b>	
4.1 Résultats des analyses des aérosols sur la région dunkerquoise par Opal'Air	
4.1.1 Contexte de campagne .....	24
4.1.2 Conditions météorologiques pendant la campagne .....	24
4.1.3 Bilan de la campagne (polluant par polluant).....	25
4.1.4 Résultats .....	27
4.1.5 Comparaison avec des données du réseau fixe pour les polluants traceurs .....	28
4.1.6 Résultats de la première phase d'intercomparaison.....	28
4.1.7 Évaluation de l'influence des zones .....	29
4.1.8 Conclusion .....	29
Annexes .....	30
4.2 Résultats des analyses des aérosols sur le littoral flamand par VMM	
4.2.1 Échantillonnage .....	42
4.2.2 Remarques.....	47
4.2.3 Développements récents.....	47
4.3 Analyse des prélèvements effectués sur Wimereux selon la technique de « RPE »	
4.3.1 Introduction .....	48
4.3.2 Utilisation d'une spectroscopie par la technique de Résonance par Électromagnétisme dans l'étude des ions Fe <sup>3+</sup> et Mn <sup>2+</sup> dans les aérosols .....	48
Annexes : figures and table .....	53
4.4 Analyse de la composition des aérosols et émissions particulières sur le littoral	
4.4.1 Introduction .....	65
4.4.2 Campagne de février-mars 1998.....	65
4.4.3 Campagne de mars à novembre 1999.....	66
4.4.4 Campagne de juin-juillet 2000.....	69
<b>V- PROMOTION ET VALORISATION DU PROJET .....</b>	<b>73</b>
<b>VI- BILAN ET PERSPECTIVES DU PROJET .....</b>	<b>76</b>

**PARTICULES ATMOSPHERIQUES POLLUANTES  
SUR LE LITTORAL FRANCO-BELGE DE LA MER DU NORD**  
**(Interreg II. 1998/2001)**

## I- RAPPEL DES ENJEUX DU PROJET

Cette partie dans une double perspective reprendra dans ses grandes lignes, le rapport d'activités de la première tranche du projet INTERREG "Aérosols" de novembre 2000.

Il convient en effet de rappeler d'une part la raison d'être et les objectifs de ce projet, d'autre part le travail accompli, en collaboration avec nos partenaires flamands, dans l'analyse globale sur les particules atmosphériques polluantes au niveau du littoral.

### 1.1 PROJET AEROSOLS

#### 1.1.1 Présentation générale

La région Nord-Pas de Calais est dotée d'une importante infrastructure industrielle (industries métallurgiques et pétrochimiques) située sur la zone littorale, à proximité d'un tissu urbain dense. Une situation similaire se produit, à une échelle plus étroite, en Flandre Occidentale (Ostende; Zeebrugge) où d'importantes sources de pollutions atmosphériques sont localisées. En fonction des vents, la contamination transfrontalière est susceptible de se faire dans un sens ou dans l'autre.

Le projet "particules atmosphériques polluantes sur le littoral franco-belge de la Mer du Nord" (1998 - 2001) a pour objectif de s'intéresser plus particulièrement à la pollution de l'air par les aérosols afin d'en étudier les transports transfrontaliers ainsi que les impacts réalisés à l'interface terre-océan, sur le littoral belge et français.



zone d'étude du programme.

Les objectifs du programme interreg sont :

1. améliorer la connaissance sur les flux atmosphériques transfrontaliers et ceux de l'océan,
2. évaluer la corrélation entre les éléments majeurs et métaux lourds dans les aérosols atmosphériques,
3. identifier les sources majeures d'émissions particulières en particulier dans l'agglomération dunkerquoise,
4. développer notre savoir-faire dans la métrologie des particules PM<sub>10</sub><sup>9</sup> et PM<sub>2,5</sub> et des métaux lourds.

**L'équipe se compose côté français :**

- Prof R.SANTER, responsable du projet
- Prof E.PUSKARIC, co-responsable du projet
- Frédéric LEDOUX, doctorant
- Eric DILLIGEARD, Ingénieur de Recherche
- Jérôme VIDOT, Ingénieur d'Etudes
- Emmanuel DEVRED, Ingénieur d'Etudes
- Equipe du laboratoire Interdisciplinaire en Sciences de l'Environnement

**Les différentes phases du projet (3) :**

<b>Préparation (1998)</b>	<b>Réalisation (1999 - 2000)</b>	<b>Analyse &amp; Interprétation (2000-2001)</b>
<p><b>1) Etude bibliographique</b></p> <p><b>2) Campagne de mesures :</b> suivi de l'aérosol depuis les sources en associant les mesures physico-chimiques et les mesures optiques (télédétection)</p> <p><b>3) Campagnes effectuées sur le N.O Belgica</b> dont le but est de déterminer les flux de retombées en Mer du Nord</p>	<p><b>1) Dépouillement et interprétation</b> des résultats des campagnes menées en 1998</p> <p><b>2) Campagne 1999</b> réalisée au Cap Gris Nez afin d'établir les éléments de méthodologie d'analyse associant mesures physico-chimiques et optiques</p> <p><b>3) Campagne transfrontalière de suivi des transports des aérosols</b></p> <p><b>4) Mise à disposition</b> des données par les deux organismes de surveillance de la qualité de l'air (mesures en point fixe et celles obtenues à l'aide des laboratoires mobiles).</p>	<p><b>1) Campagne de mesures transfrontalière :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>. analyse fine des résultats des différentes campagnes</li> <li>. mise en évidence des corrélations optiques et physico-chimiques pour l'utilisation de la télédétection</li> </ul>

Pour mener à bien ces études, un réseau de coopération impliquant le **monde de la recherche** (Université du Littoral Côte d'Opale, Universitaire Instelling Antwerpe, Vlaams Instituut voor de Zee) et les **réseaux de surveillance transfrontaliers** (Opal'Air, Vlaamse Milieumaatschappij) s'est créé afin d'augmenter l'échange d'informations pour une meilleure gestion et un contrôle plus efficace de la pollution par les aérosols.

### *1.1.2 Nos partenaires*

#### **Vlaams Instituut voor de Zee (VLIZ)**

Flanders Marine Institute  
Victorialaan 3  
B-8400 Oostende Belgium  
Edmonde JASPERS  
Phone : 00.(32).59.34.21.34  
Fax: 00.(32).59.34.21.31

#### **Universitaire Instelling Antwerpen (UIA)**

Departement Scheikunde  
Universiteitsplein  
B-2610 WILRIJK

#### Prof Dr. René VAN GRIEKEN

phone : 00 (32) 3 820 23 62  
fax : 00 (32) 3 820 23 76

#### **OPAL'AIR**

rue du Pont de Pierre  
BP 199  
59820 GRAVELINES

#### Charles POINSOT

phone : 00 33 (0)3 28 23 81 73  
fax : 00 33 (0)3 28 23 81 74

#### **Vlaamse Milieumaatschappij (VMM)**

Verantwoordelijke dvp Immissiememeetnetten lucht  
Kronenburgstraat 45  
B-2000 ANTWERPEN

#### Dr. Edward ROEKENS

phone : 00 (32) 3 244 12 31 /32  
fax : 00 (32) 3 238 96 87

#### **Laboratoire Interdisciplinaire en Sciences de l'Environnement (L.I.S.E)**

32,avenue du Maréchal FOCH  
62930 WIMEREUX

#### Richard SANTER

phone : 00 33 (0)3 21 99 64 26  
fax : 00 33 (0)3 21 99 64 01

## **1.2 RESULTATS DE LA PREMIERE TRANCHE : ANALYSE DES DONNEES EFFECTUEES SUR LE LITTORAL FRANCO-BELGE**

*Dans le premier rapport d'activités, nous vous avions présenté les actions entreprises dans le but d'analyser le phénomène du transport des polluants sur l'espace franco-belge. Pour mémoire, nous vous rappelons ici dans les grandes lignes les premiers résultats précédemment développés et vous invitons, si vous le souhaitez, à vous reporter au rapport de la première tranche le cas échéant.*

### **1.2.1 Etude bibliographique**

"Utilisation de l'observation de la terre pour une caractérisation fine des aérosols", bibliographie

- a) Étude documentaire
- b) Methodologie
- c) Recueil des données (MOS et CIMEL)
  - Site de Dunkerque
  - Site de Wimereux

### **1.2.2 Utilisation de la télédétection pour une caractérisation fine des aérosols**

- a) Phase 1 : recueil des données (1998-1999-2000)
- b) Phase 2 : développement (Océan & Terre)
- c) Liste des publications

### **1.2.3 Étude des aérosols particulaires**

- a) Campagne de février à mars 1998
- b) Campagne de Mars à Novembre 1999
- c) Campagne de juin à Juillet 2000
- d) Liste des publications

## **1.3 RESULTATS DE LA PREMIERE TRANCHE : ANALYSE DES DONNEES EFFECTUEES SUR LE BATEAU N.O BELGICA PAR NOS PARTENAIRES FLAMANDS**

*Comme précédemment, nous vous invitons à vous reporter au rapport de la première tranche si besoin :*

### **1.3.1 Method development**

- a) Sampling of air
- b) Sampling of rain water
- c) Development of the analytical technique

### **1.3.2 Summary of the results**

- a) Belgica Campaigns
- b) Sampling at Knokke
- c) Samples taken at the IUA Campus
- d) EPMA results

### **1.3.3 Problems**

### **1.3.4 Main conclusions**

### **1.3.5 Aim for the coming year**

## II- ANALYSE DES DONNÉES DE TELEDETECTION SPATIALES

*A partir de données atmosphériques principalement récupérées sur internet, notre laboratoire LISE retrace les flux des aérosols sur cartographie afin de les exploiter.*

The data sent by the SeaWiFS satellite captor made the determination of a plume possible on September 1999, 3<sup>rd</sup>, (see picture). This plume seems to go from the French coast to the English coast. It spreads on a distance of fifty kilometers lengthways and a few kilometers widthways. Yet, we cannot understand the phenomenon of flows of particles into the plume with the help of the picture alone. We therefore use some meteo data such as retrotrajectories of air masses and the profiles of relative humidity.

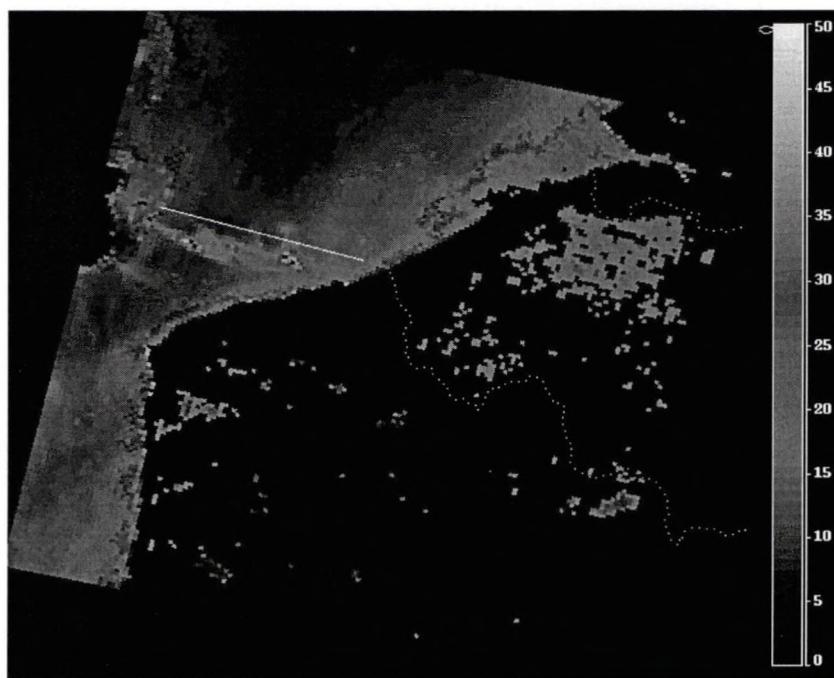
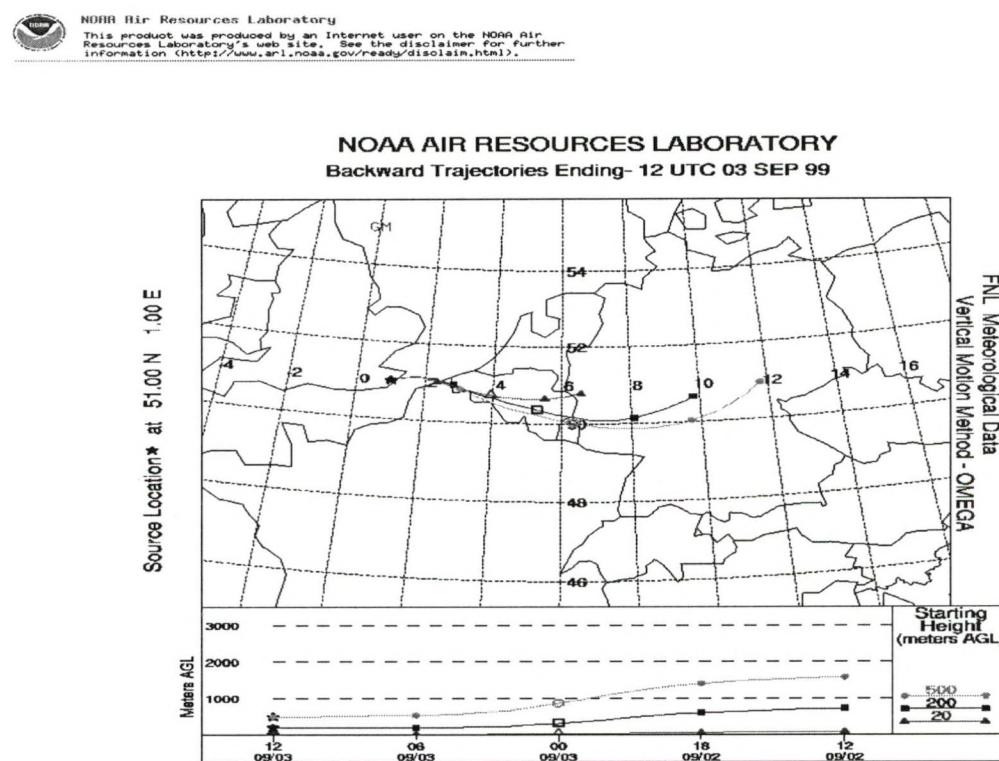
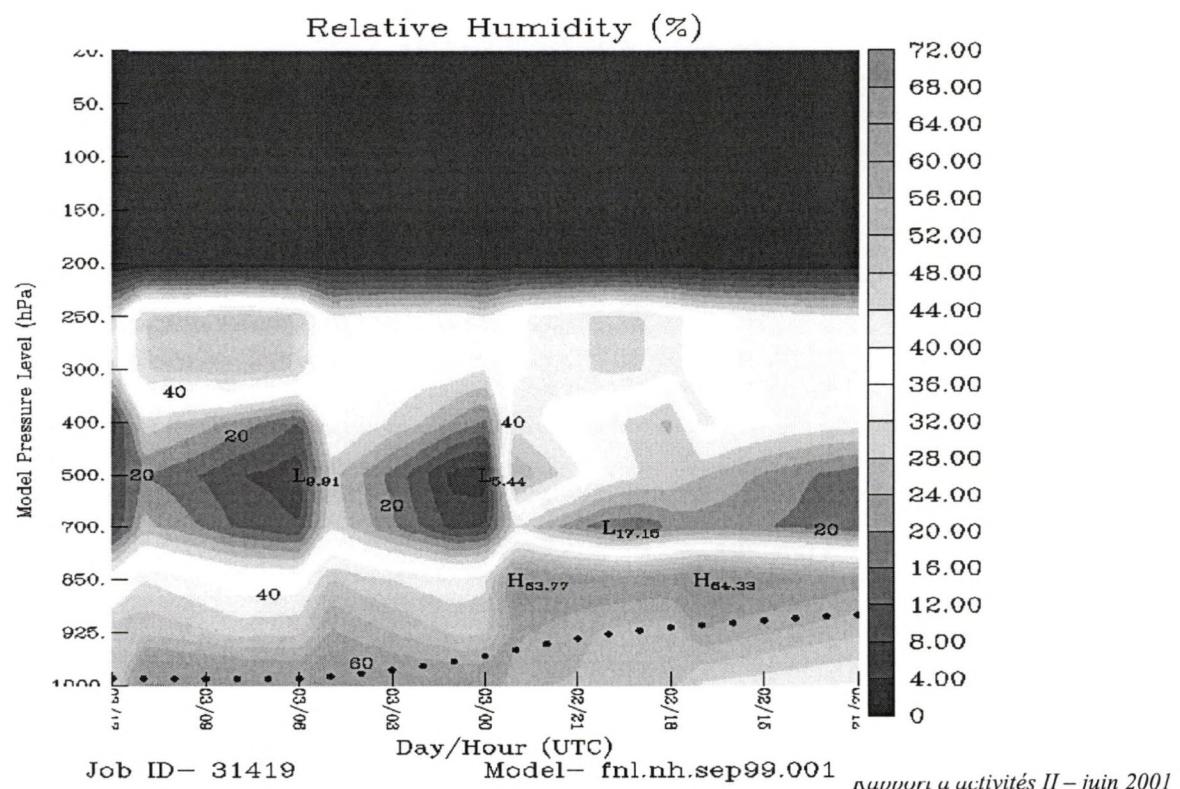


Fig x. PM<sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) from SeaWiFS on 03/09/1999 12h UT

Thanks to the drawing of Retrotrajectories of air masses, we can clearly see the direction of the plume. The air masses coming from the East show that the plume move from the French coasts to the English coasts.



In the same time, the map of Relative Humidity along the trajectories show a diving of air masses (black points). We understand there is a fall of aerosols.



## Dispersion model of aerosol particles

The HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model is the newest version of a complete system for computing simple air parcel trajectories to complex dispersion and deposition simulations. As a result of a joint effort between NOAA and Australia's Bureau of Meteorology, the model has recently been upgraded. New features include improved advection algorithms, updated stability and dispersion equations, a new graphical user interface, and the option to include modules for chemical transformations. Without the additional dispersion modules, Hysplit computes the advection of a single pollutant particle, or simply its trajectory.

The dispersion of a pollutant is calculated by assuming either puff or particle dispersion. In the puff model, puffs expand until they exceed the size of the meteorological grid cell (either horizontally or vertically) and then split into several new puffs, each one with its share of Pollutant mass. In the article model, a fixed number of initial particles are advected about the model domain by the mean wind field and a turbulent component. The model's default configuration assumes a puff distribution in the horizontal and particle dispersion in the vertical direction. In this way, the greater accuracy of the vertical dispersion parameterization of the particle model is combined with the advantage of having an ever expanding number of particles represent the pollutant distribution.

First attempt of the simulation :

- 18 h running simulation ending on 03/09/1999 at 12h UT
- 1500 kg/h continuous particles injection in Dunkerque area
- weak deposition rate
- one vertical layer between 0 and 500 m

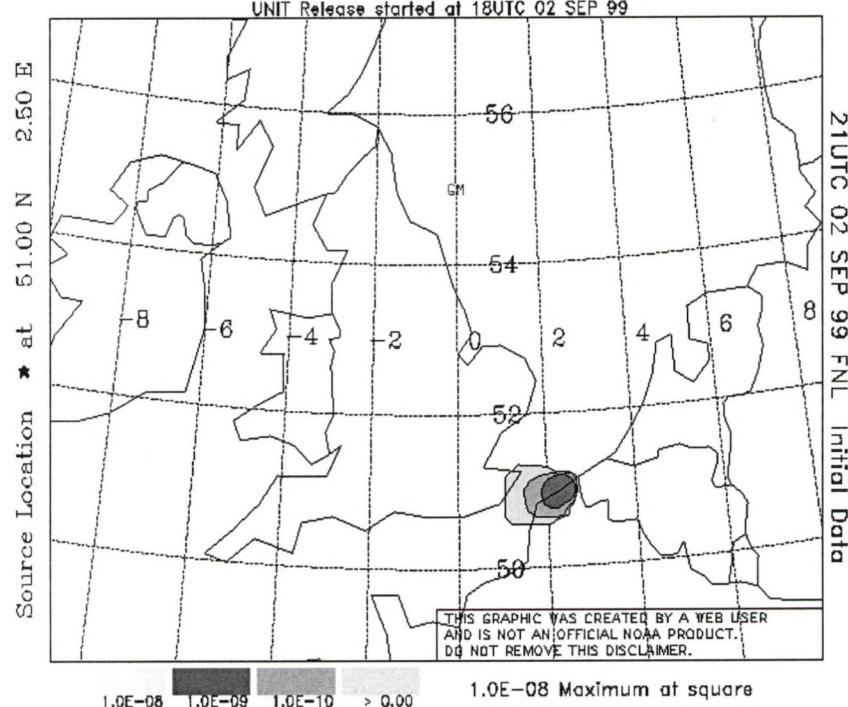


### NOAA Air Resources Laboratory

This product was produced by an Internet user on the NOAA Air Resources Laboratory's web site. See the disclaimer for further information (<http://www.arl.noaa.gov/ready/disclaim.html>).

### National Oceanic and Atmospheric Administration

Average Concentration from 00000 m TO 00500 m (Unit /m<sup>3</sup>)  
Averaged from 18UTC 02 SEP 99 TO 21UTC 02 SEP 99  
UNIT Release started at 18UTC 02 SEP 99

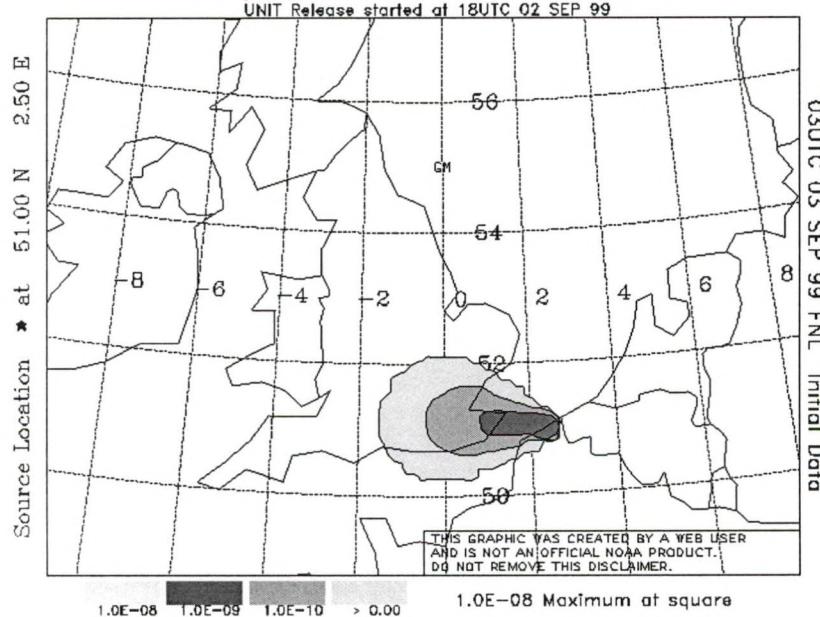


### NOAA Air Resources Laboratory

This product was produced by an Internet user on the NOAA Air Resources Laboratory's web site. See the disclaimer for further information (<http://www.arl.noaa.gov/ready/disclaim.html>).

### National Oceanic and Atmospheric Administration

Average Concentration from 00000 m TO 00500 m (Unit /m<sup>3</sup>)  
Averaged from 00UTC 03 SEP 99 TO 03UTC 03 SEP 99  
UNIT Release started at 18UTC 02 SEP 99





### NOAA Air Resources Laboratory

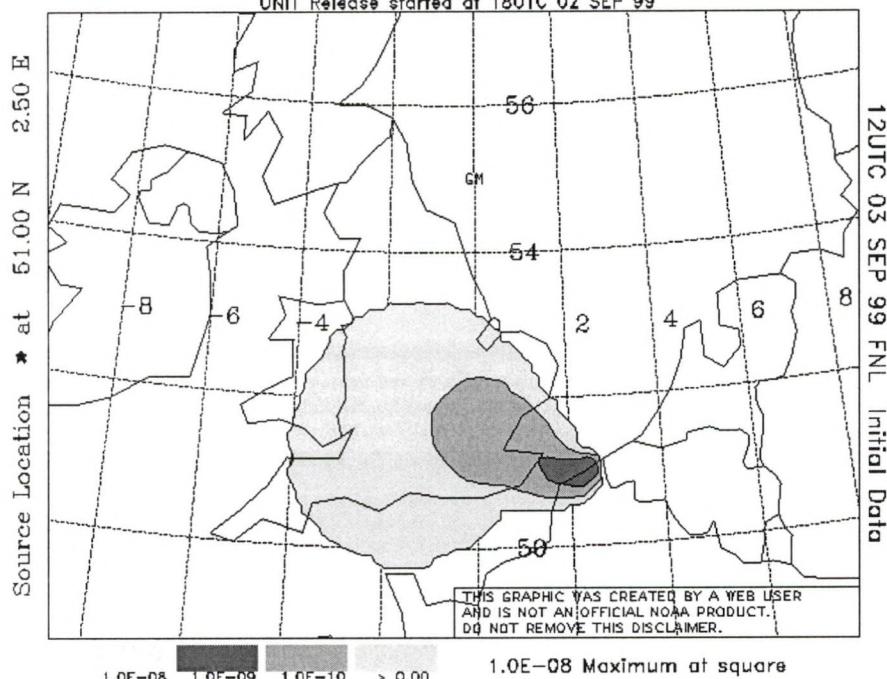
This product was produced by an Internet user on the NOAA Air Resources Laboratory's web site. See the disclaimer for further information (<http://www.arl.noaa.gov/ready/disclaim.html>).

### National Oceanic and Atmospheric Administration

Average Concentration from 00000 m TO 00500 m (Unit /m<sup>3</sup>)

Averaged from 09UTC 03 SEP 99 TO 12UTC 03 SEP 99

UNIT Release started at 18UTC 02 SEP 99



### III- ANALYSE DES DONNÉES OPTIQUES IN-SITU

#### 3.1 Composants de l'atmosphère et propriétés optiques associées

Le rayonnement solaire est perturbé par deux processus atmosphériques : l'absorption des gaz et la diffusion par les molécules et les aérosols.

##### a) Effet d'absorption

Dans l'atmosphère, les principaux gaz absorbants sont :

L'oxygène ( $O_2$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), la vapeur d'eau ( $H_2O$ ) et l'ozone ( $O_3$ ). On peut encore citer le méthane ( $CH_4$ ) et le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ).

L'oxygène et le dioxyde de carbone sont uniformément mélangés dans l'atmosphère en quantité constante.

Leur contribution en absorption se manifeste essentiellement autour de  $0,7 \mu m$  (pour l' $O_2$ ) et au delà de  $1 \mu m$  (pour le  $CO_2$ ).

Les contenus en vapeur d'eau et en ozone sont, quant à eux variables (Ils dépendent du jour et du lieu où l'on se situe.) Leur influence se manifeste autour de  $0,55 \mu m$  et  $0,65 \mu m$  respectivement.

Le méthane et le dioxyde d'azote présentent deux bandes d'absorption à  $2,3 \mu m$  et  $3,35 \mu m$  (pour le  $CH_4$ ) et à  $2,9$  et  $3,9 \mu m$  (pour le  $NO_2$ ).

##### b) Effet de diffusion

Selon la dimension des particules diffusantes, on distingue la diffusion moléculaire ou Rayleigh, et la diffusion par les aérosols.

On définit la fonction de phase comme la probabilité de diffusion dans la direction  $\theta$ .

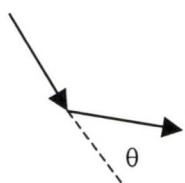


Figure 1

#### 3.2 Paramètres optiques de l'atmosphère.

##### a) Coefficient d'extinction.

Soit le flux énergétique monochromatique  $\phi_\lambda$  ( $W.\mu m^{-1}$ ) transporté par le rayonnement solaire.

Une partie du flux va donc être perdue, en rencontrant les particules et les molécules de l'atmosphère par absorption et/ou diffusion.

Le flux éliminé  $d\phi$  est proportionnel à  $\phi_\lambda$  et au parcours élémentaire  $dx$ . (d'après la loi de Beer )

$$d\Phi_\lambda = -\sigma_\lambda \cdot \Phi_\lambda \cdot dx \quad \text{Eq. 1}$$

Où  $\sigma$  est le coefficient d'extinction monochromatique qui caractérise globalement l'atténuation totale du faisceau direct.

### b) Epaisseur optique

Dans le cas de l'atmosphère, le coefficient d'extinction monochromatique dépend de l'altitude  $z$ . On définit l'épaisseur optique totale de l'atmosphère comptée à partir du sommet de l'atmosphère par :

$$\delta_\lambda = \int_0^\infty \sigma_\lambda(z) dz \quad \text{Eq. 2}$$

$\delta_\lambda$  sans dimension peut se décomposer en une somme de l'épaisseur optique des particules (ou aérosols), de l'épaisseur optique moléculaire (ou Rayleigh) et de l'épaisseur optique gazeuse (due à l'absorption moléculaire) :

$$\delta_\lambda^{total} = \delta_\lambda^{aerosol} + \delta_\lambda^{rayleigh} + \delta_\lambda^{gaz} \quad \text{Eq. 3}$$

On peut relier la notion d'épaisseur optique à celle de visibilité, suivant la figure 2 :

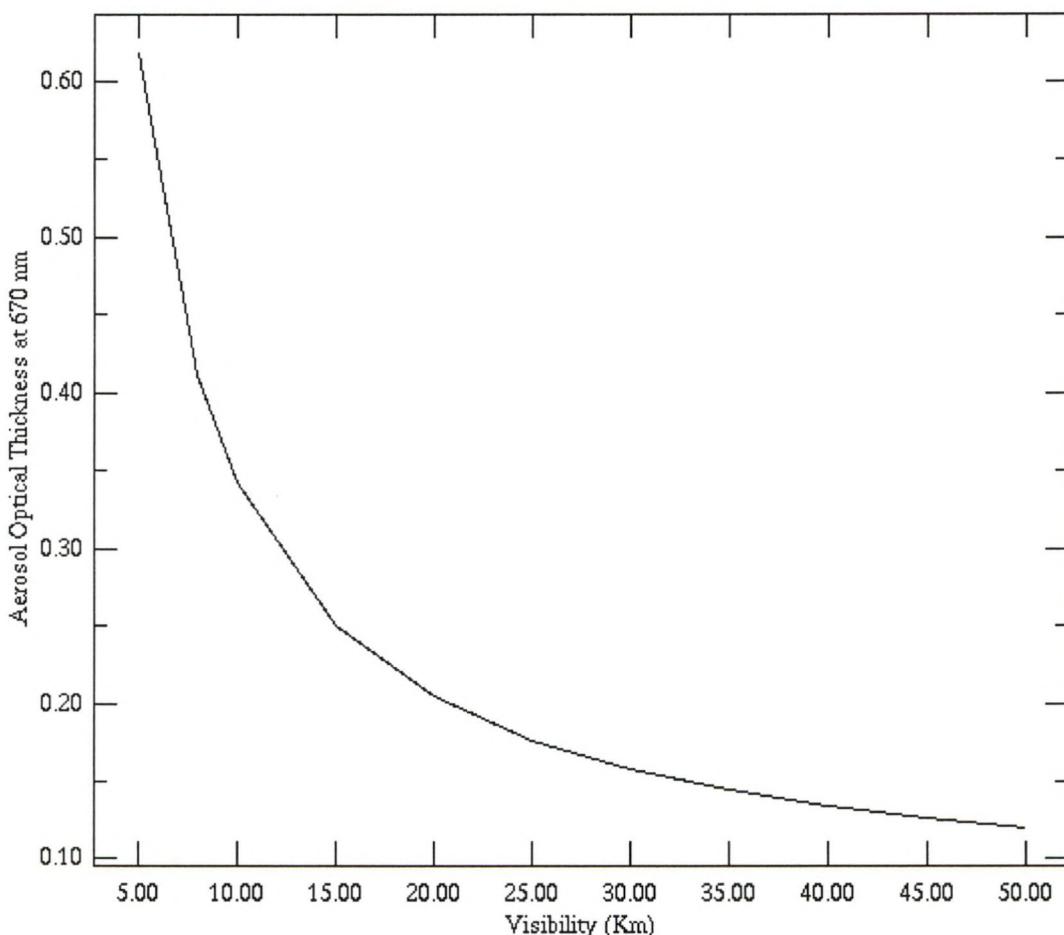


Figure 1 : Relation entre épaisseur optique aérosol et visibilité, à 670nm

### c) Fonction de distribution

Il existe plusieurs modèles de distribution en taille des particules. Celle utilisée dans notre cas est une loi de puissance. Elle décrit le nombre de particules de rayon r.  
Cette équation est connue sous le nom de loi de Junge.

$$n(r) = a \cdot r^v \quad \text{Eq. 4}$$

### d) Coefficient d'angström

Le coefficient est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{\delta}{\delta'}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)} \quad \text{Eq. 1}$$

Ce coefficient est caractéristique du modèle d'aérosols. Il est relié à la loi de Junge (Eq 4) par la relation

$$\alpha = 3 - v \quad (\alpha < 0) \quad \text{Eq. 2}$$

### 3.3 Eclairage reçu par le sol

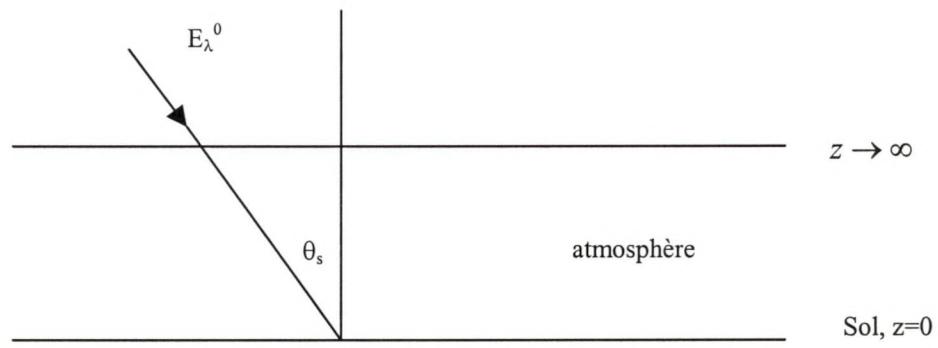
On définit l'éclairage monochromatique  $E_\lambda$  reçu par la surface dS comme le flux énergétique dΦ reçu par unité de surface (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )

$$E_\lambda = \frac{d\Phi_\lambda}{dS} \quad \text{Eq. 7}$$

Soit  $E_\lambda^0$  l'éclairage solaire au sommet de l'atmosphère. Si  $\delta_\lambda$  est l'épaisseur optique de l'atmosphère à la verticale, pour un trajet incliné, l'éclairage solaire direct au niveau du sol est :

$$E_\lambda(z = 0, \theta_s) = E_\lambda^0 \cdot e^{-\delta_\lambda / \cos \theta_s} = E_\lambda^0 \cdot e^{-m \delta_\lambda} \quad \text{Eq. 8}$$

Où  $\theta_s$  est l'angle solaire zénithal et m la masse d'air définie par  $m = 1/\cos \theta_s$

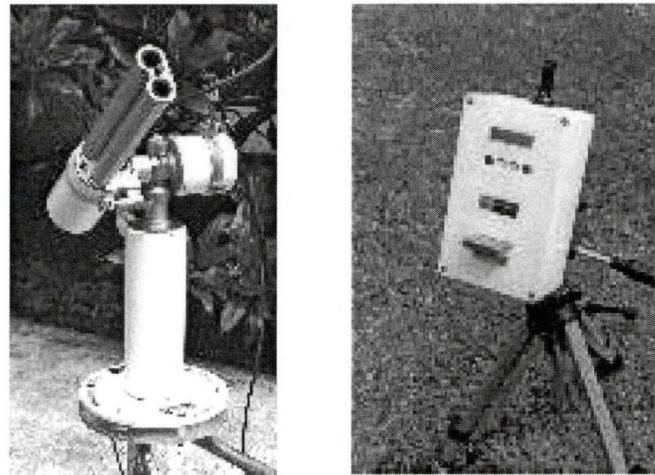


**Figure 3**

La masse d'air donne une indication sur la distance du trajet optique parcouru par le rayonnement solaire depuis le sommet de l'atmosphère jusqu'au sol. Typiquement, la masse d'air vaut 1 pour un soleil au zénith. Elle est de l'ordre de 10 pour un soleil levant ou couchant.

### 3.4 Principe des mesures atmosphériques

Les photomètres CIMEL mesurent l'extinction du rayonnement solaire dûe aux particules et aux molécules qui composent l'atmosphère.



*Photomètre automatique CIMEL      Photomètre portable CIMEL*

**Figure 4 : Les photomètres utilisés**

Le signal mesuré par le photomètre, sous forme de comptes numériques (CN) est directement proportionnel à l'éclairement énergétique reçu  $E_\lambda$ . Il s'exprime, d'après l'équation (4) par :

$$CN_\lambda = CN_\lambda^0 \cdot e^{-m\delta_\lambda} \quad \text{Eq. 9}$$

$CN_{\lambda}^0$  représente le compte numérique que mesurerait le photomètre à la longueur d'onde  $\lambda$  au sommet de l'atmosphère. C'est la constante d'étalonnage de l'appareil.  
On détermine cette valeur par la méthode des droites de Bouguer :

On trace le logarithme des comptes numériques mesurés en fonction de masses d'air différentes. (cf figure )

L'ordonnée à l'origine nous fournit la valeur  $CN_{\lambda}^0$  des comptes numériques que l'on mesurerait hors atmosphère.

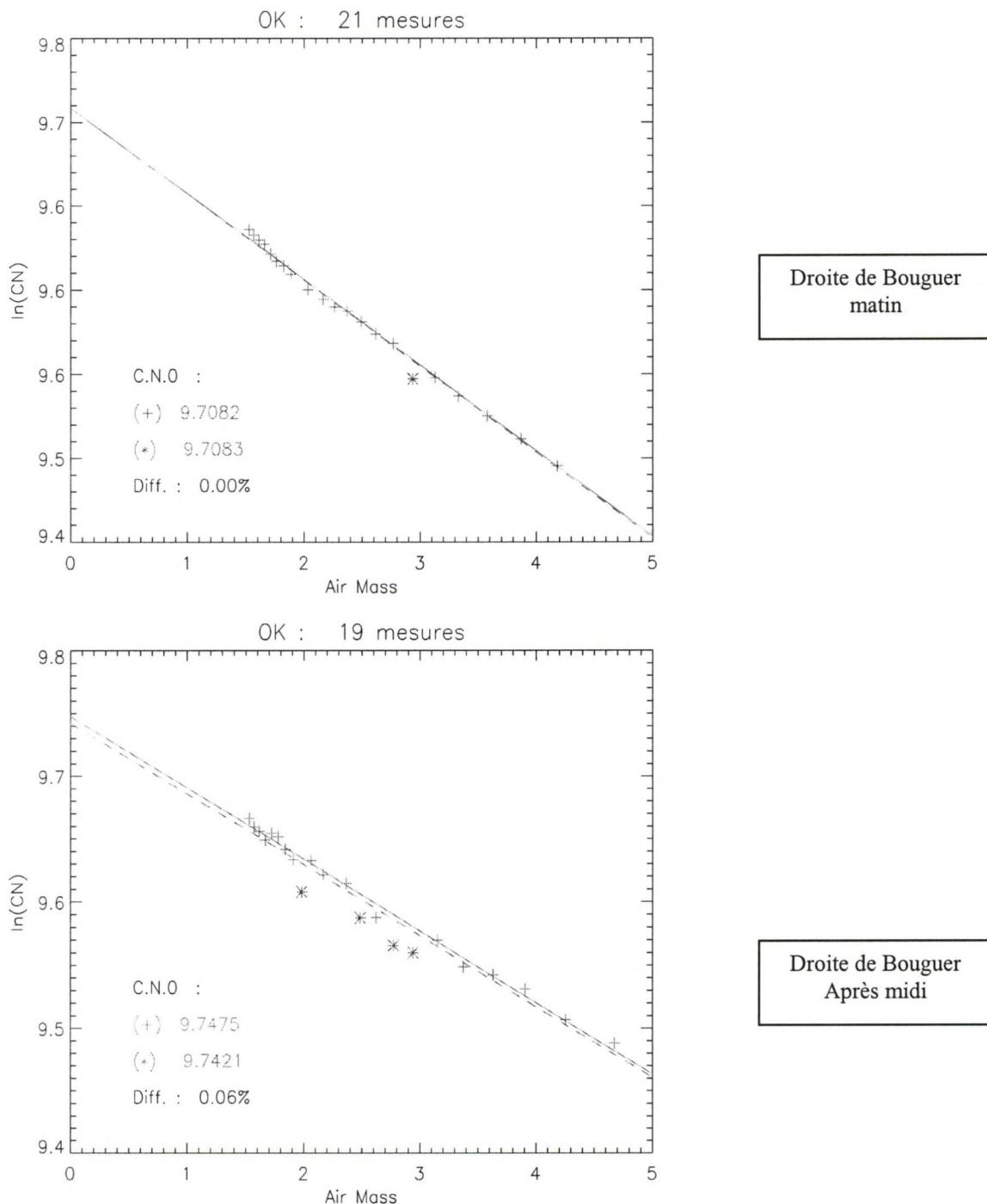


Figure 5 : Exemples de droites de Bouguer

Connaissant  $CN_{\lambda}^0$  et  $m$  (fonction de l'heure de la mesure), on peut donc en déduire  $\delta_{\lambda}$ . (cf équation 5)  
Les épaisseurs optiques rayleigh et ozone pouvant être modélisées, on en déduit alors aisément l'épaisseur optique aérosol  $\delta_{\lambda}$ . (cf équation 3)

### 3.5 Les mesures acquises sur le site de WIMEREUX

Depuis l'année 1995, un photomètre automatique CIMEL est en place à WIMEREUX. A partir de cet appareil, nous effectuons des mesures SUN (visées du soleil), lesquelles nous permettent de suivre les variations de l'épaisseur optique. Cet instrument fonctionne de manière automatique et sa mise en route est conditionnée par la valeur de l'angle solaire zénithal.

Deux autres protocoles de mesures (Plan principal et Almucantar) sont effectués à des intervalles de temps plus espacées. Ces mesures permettent, quant à elles, de déterminer la granulométrie des particules présentes dans l'atmosphère.

Toutefois, les données acquises n'ont de signification que si elles l'ont été par une journée bien ensoleillée, sans voile nuageux devant le soleil. La période la plus propice aux mesures sur le littoral se situe donc généralement entre les mois **d'Avril et Septembre**.

*Cf. Les tableaux en annexe qui résument les jours de fonctionnement du photomètre automatique – CIMEL de l'année 1996 à 2001. Données recueillies pour le site de WIMEREUX*

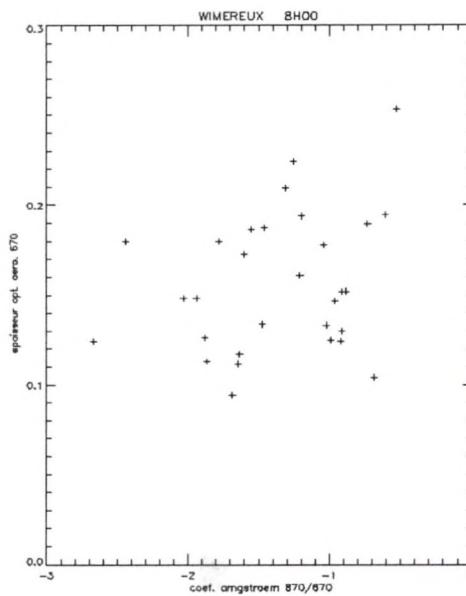
### 3.6 Coefficient d'Angström et épaisseur optique aérosol

#### 3.6.1 Relation entre l'épaisseur optique et la taille des particules

L'épaisseur optique des aérosols est proportionnelle à la quantité d'aérosols présente dans l'atmosphère.

Le coefficient d'angström caractérise quant à lui leur taille.

Qu'en est il lorsque l'on trace les épaisseurs optiques aérosol à 670nm en fonction du coefficient d'Angström 870/670 ?



**Figure 2**

L'étude sur WIMEREUX semblerait nous montrer que plus les particules sont petites, moins elles sont nombreuses.

Cependant, le nombre de points dont nous disposons est insuffisant pour que la tendance observée soit significative.

D'autre part, il serait intéressant de compléter cette étude en y incluant des paramètres météo (vent, humidité relative) car les propriétés des particules observées sont probablement fonction de ces paramètres.

### 3.6.2 Relation entre les coefficients d'Angström 870/670 et 670/440

L'eau apparaît comme noire sur les images prises à 670 et 870 nm. On visualise donc aisément l'influence des aérosols sur ces images.

Par contre, à 440nm, le signal émis par l'eau est loin d'être négligeable. (On peut s'en rendre compte en observant la couleur bleu-vert de la mer).

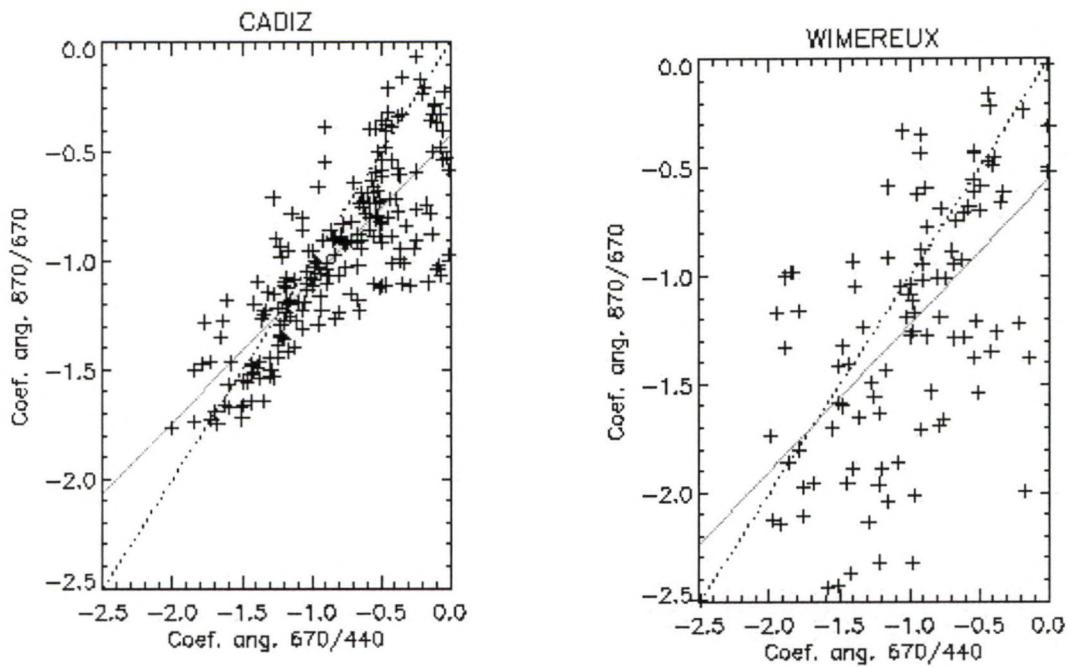
Il devient donc impossible de déterminer directement l'épaisseur optique des aérosols à cette longueur d'onde, grâce aux données satellite.

Les mesures CIMEL ne présentent pas ce problème puisqu'elles sont effectuées depuis le sol. Ainsi, elles se prêtent bien à l'établissement d'une relation supplémentaire afin de déterminer l'épaisseur optique aérosol  $\tau_a$  à 440nm.

Au dessus de l'eau, nous savons que :

$$\frac{\tau_a^\lambda}{\tau_a^{\lambda'}} = \alpha_{\lambda/\lambda'} \quad \text{Eq. 3}$$

Nous allons utiliser cette propriété pour déterminer  $\tau_a$  à 440nm.



**Figure 3**

Le graphe tracé pour le site de Cadix nous montre qu'on peut, à cet endroit, déterminer une relation entre  $\alpha_{870/670}$  et  $\alpha_{670/440}$ .

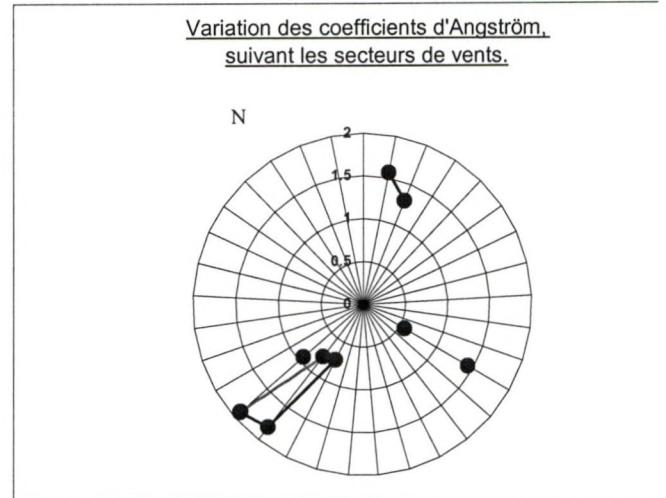
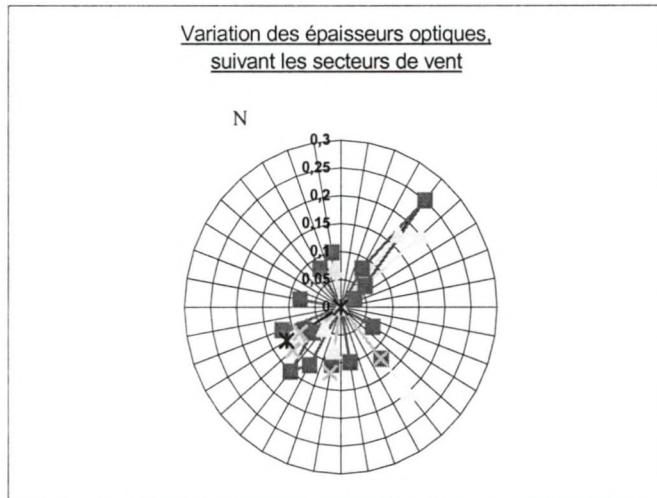
Connaissant  $\alpha_{870/670}$ , nous pouvons alors déterminer  $\alpha_{670/440}$  et remonter, grâce à l'équation (10) à  $\tau_a^{440\text{nm}}$ .

Cette relation est bien moins évidente lorsque l'on regarde le même graphe pour le site de Wimereux.

Ce site étant soumis à des régimes de vents très variables, il serait intéressant de refaire cette étude sur Wimereux, en tenant compte cette fois des directions et forces des vents, afin de voir si une relation plus évidente apparaît.

### 3.7 Influence des vents

Nous avons commencé à étudier l'impact de la direction du vent sur les valeurs des épaisseurs optiques et celles des coefficients d'Angström.



**Figure 4 : Variation des paramètres atmosphériques en fonction des secteurs de vent**

De manière évidente, les points se répartissent essentiellement pour des vents de sud-ouest et nord-est, qui correspondent aux directions des vents fréquemment rencontrés lors de journées bien ensoleillées.

Nous n'observons cependant rien de significatif concernant une variation de l'épaisseur optique en fonction du secteur de vent. Le jeu de données que nous avons traité est bien trop faible pour que l'on puisse observer une tendance.

La mise en confrontation de nos données atmosphériques avec des paramètres météorologiques est un travail fastidieux : l'idéal pour ce genre d'étude serait de disposer d'une base de données, ce qui nous permettrait de traiter, de manière systématique, un grand volume de données et donc de dégager des tendances plus marquées.

## **ANNEXES**

## Légende



Journées inexploitables

Journées ensoleillées ( ou avec apparition(s) du soleil )

Périodes où il y a eu intervention sur l'appareil.

Périodes où l'instrument n'était pas sur le site de Wimereux.

Journées exploitables ( Campagnes de mesures )

Mesures Croisées

## ANNEE 1995

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Janvier																															
Février																															
Mars																															
Avril																															
Mai																															
Juin																															
Juillet																															
Aout																															
Septembre																															
Octobre																															
Novembre																															
Décembre																															

## ANNEE 1996

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Janvier																															
Février																															
Mars																															
Avril																															
Mai																															
Juin																															
Juillet																															
Aout																															
Septembre																															
Octobre																															
Novembre																															
Décembre																															

## ANNEE 1997

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Janvier																															
Février																															
Mars																															
Avril																															
Mai																															
Juin																															
Juillet																															
Aout																															
Septembre																															
Octobre																															
Novembre																															
Décembre																															

Cimel arrêté : mauvais temps

Rapport d'activités II – juin 2001

## ANNEE 1998

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Janvier																															
Février																															
Mars																															
Avril																															
Mai																															
Juin																															
Juillet																															
Aout																															
Septembre																															
Octobre																															
Novembre																															
Décembre																															

## ANNEE 1999

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Janvier																															
Février																															
Mars																															
Avril																															
Mai																															
Juin																															
Juillet																															
Aout																															
Septembre																															
Octobre																															
Novembre																															
Décembre																															

Campagne Crau99

Vent fort

Temps couvert, vent, pluie

Remise en peinture du Cimel

## ANNEE 2000

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Janvier																															
Février																															
Mars																															
Avril																															
Mai																															
Juin																															
Juillet																															
Aout																															
Septembre																															
Octobre																															
Novembre																															
Décembre																															

## ANNEE 2001

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Janvier																															
Février																															
Mars																															
Avril																															
Mai																															
Juin																															
Juillet																															
Aout																															
Septembre																															
Octobre																															
Novembre																															
Décembre																															

Rapport d'activités II – juin 2001

## IV- ANALYSE DES ÉCHANTILLONS CHIMIQUES

### 4.1 Résultats des analyses des aérosols sur la région dunkerquoise par Opal'Air

*Ci-dessous, vous trouverez un certain nombre de données Opal'Air résultant d'une campagne de mesures effectuées à partir d'un laboratoire mobile, sur la commune de Bray-Dunes (stade municipal de la ville), du 19 au 30 juin 2000. Ce rapport reprend non seulement les mesures de particules de poussières en suspension, mais aussi l'ensemble des polluants pouvant constituer un panache de pollution.*

#### 4.1.1 Contexte de la campagne

Le but de cette campagne était d'appréhender l'impact réciproque des émissions régionales, qu'elles soient industrielles, urbaines ou liées au trafic routier, de part et d'autre de la frontière.

A l'issue des différentes campagnes prévues, sera étudiée l'implantation d'un site de mesures fixe (station dite « sentinelle ») pour la surveillance de la pollution gazeuse, des particules (PM10, Poussières sédimentables) et des paramètres météorologiques (gérés par le réseau OPAL'AIR).

Cette station d'observation - à vocation scientifique - permettra de mieux étudier des polluants dont la problématique de certains phénomènes doit s'envisager à une échelle plus large que le local ou le régional, notamment l'ozone (en tant que polluant gazeux) et les particules.

#### CARACTERISTIQUES DU SITE DE MESURES DE BRAY-DUNES

Situé à plus de 15 km à « vol d'oiseau » de la zone industrielle de Dunkerque et éloigné des sites industriels importants, il peut cependant subir l'influence de la circulation urbaine de la commune (faible pendant la saison pré-touristique) et de la rocade littorale A16 plus importante, notamment en terme de transports.

#### 4.1.2 Conditions météorologiques pendant la campagne (se reporter aux courbes jointes en annexe)

Pris globalement, les paramètres furent plutôt défavorables avec absence de conditions de dispersions, notamment : pression atmosphérique, température, rareté des pluies et vents souvent faibles.

- Pression atmosphérique :

Prédominance de conditions à caractère anticyclonique jusqu'au 30 juin 2000.

- Température :

Présence d'un temps chaud et relativement sec.

Les températures sont restées supérieures aux normales saisonnières.

La température moyenne était de 15°C, avec un minimum de 8,4 °C (le 27/06 à 4 h) et un maximum de 30,8°C (le 19/06 à 12 h).

- Vent (vitesse et direction) :

Présence de vents modérés à faibles de secteur Sud-Ouest dominant puis Nord en fin de période.

- Humidité :

Humidité relative moyenne de 72 %.

- Pluviosité :

Inférieure à la normale saisonnière (10 mm) sur 3 jours.

On distingue deux périodes contrastées :

- 1<sup>ère</sup> période du 19 au 24 juin avec des vents orientés au secteur Sud-Ouest, apportant un temps très chaud et sec
- 2<sup>ème</sup> période à partir du 24 juin avec l'établissement d'un régime de vents de secteurs Nord (Nord-Ouest puis Nord-Est) avec des températures plus basses.

Au cours de la journée du 20 juin, a été observé un phénomène de brise côtière. Ce dernier a eu des conséquences limitées en raison des conditions de nature orageuse, présentes en soirée sur la région.

Durant la journée du 19 juin, le vent synoptique a laissé la place à une condition de stagnation entraînant des conditions de dispersion médiocres. On a pu enregistrer ponctuellement une influence - limitée en concentration gazeuse mais plus significative pour les particules fines - de la zone industrielle Dunkerquoise sur la partie Est du Littoral.

#### **4.1.3 Bilan de la campagne (polluant par polluant)**

##### *Remarques préliminaires – Précautions d'usage :*

Le présent site de mesures s'apparente à un site rural. A ce titre, il donne une bonne indication de la pollution ambiante. Les mesures enregistrées ne sont représentatives que de la période considérée et dans une certaine mesure de la saison. Pour une caractérisation complète du secteur concerné, d'autres campagnes seront nécessaires à d'autres périodes de l'année, notamment en hiver.

- Dioxyde de Soufre SO<sub>2</sub> :

Ce polluant est émis par la combustion des combustibles fossiles, les sources fixes industrielles et les chauffages domestiques en hiver uniquement.

Il fait l'objet, depuis plus de vingt ans, de recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé, de directives européennes et plus récemment d'objectifs de qualité, de valeurs limites et de seuils ou niveaux d'alertes dans le cadre de la loi sur l'Air.

Les niveaux mesurés sont restés extrêmement faibles tant pour ce qui concerne le «bruit de fond» que pour les valeurs des maxima horaires.

Ce fait est confirmé par l'absence de sources industrielles à proximité immédiate.

Cependant, il conviendra de faire un état des lieux pour évaluer l'apport des chauffages domestiques pour l'hiver 2000.

- Oxydes d'Azote NO - NO<sub>2</sub> :

Ce polluant résultant de toutes les formes de combustion provient principalement des sources mobiles (véhicules).

Seul le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> fait l'objet, ceci depuis plus de dix ans, de recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé, de directives européennes et plus récemment d'objectifs de qualité, de valeurs limites et de seuils ou niveaux d'alertes dans le cadre de la loi sur l'Air.

Les premières mesures ont été modérées autant pour le «bruit de fond » que pour les valeurs extrêmes.

Les maxima horaires étaient de 105 µg/m<sup>3</sup> pour le NO<sub>2</sub> (seuil de "mise en vigilance" à 120 µg/m<sup>2</sup>) et 10 µg/m<sup>3</sup> pour le NO.

D'autres campagnes seront nécessaires - notamment en période hivernale - pour évaluer l'apport des chauffages domestiques ; les plus forts taux d'oxydes d'azote étant souvent observés pendant cette période.

- Ozone O<sub>3</sub> :

Ce polluant secondaire, c'est-à-dire non émis directement par une source, résulte du mécanisme photochimique à partir de précurseurs (NOx, C.O.V) principalement en été sous l'action du rayonnement UV solaire. Il provient essentiellement des sources mobiles.

Il fait l'objet, depuis plus de vingt ans, de recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé, de directives européennes et plus récemment d'objectifs de qualité, de valeurs limites et de seuils ou niveaux d'alertes dans le cadre de la loi sur l'Air.

Les niveaux mesurés ont été élevés tant en ce qui concerne le «bruit de fond » que pour les valeurs extrêmes. Ils correspondent à des valeurs normalement mesurées en cette saison pour des sites comparables.

Les moyennes journalières se situent dans la fourchette à 38 – 67 µg/m<sup>3</sup>.

Le maximum horaire atteint était de 154 µg/m<sup>3</sup>, le 19/06 vers 15 h ; soit une valeur dépassant le seuil 1 de vigilance.

#### Episode photochimique des 19 et 20 juin :

Compte tenu des conditions météorologiques présentes, les valeurs observées peuvent être attribuées :

- pour la journée du 19 juin, à un apport externe ;
- pour le lendemain, compte tenu de la réorientation des vents en cours de journée, on peut penser qu'à une formation d'ozone locale (résidu d'ozone de la veille non détruit pendant la nuit) s'ajoute probablement un apport extérieur

L'examen détaillé des variations locales du vent observé avec les teneurs en O<sub>3</sub>, au regard des directions de vent fournies par les rétro trajectoires, montre un effet de brise de mer, avec passage du vent d'ouest à nord-ouest le 19 en milieu d'après-midi et nord-est le 20, induisant un retour maritime de l'ozone.

Les rétro trajectoires (J-3) - obtenues auprès de Météo-France - indiquant l'origine et le parcours de la masse d'air (via le Rhin, l'Alsace, la Lorraine et l'Ile de France) finissant sur la zone frontalière, confirme un apport potentiel des polluants photochimiques, dont de l'ozone et ses précurseurs.

- Monoxyde de Carbone CO :

Il fait l'objet, depuis plus de vingt ans, de recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé. Il a pour origine tous les foyers de combustion. Ce composé chimique a la faculté de bien se disperser car il est très léger. Pour des raisons de proximité, il provient essentiellement des sources mobiles.

Les niveaux mesurés sont restés faibles tant en ce qui concerne le «bruit de fond» que pour les valeurs extrêmes. Elles ont été très en dessous des valeurs de référence.

En hiver, on pourrait observer des valeurs sensiblement plus élevées.

- Poussières en Suspension PM 10 :

Elles font l'objet, depuis plus de vingt ans, de recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé, de directives européennes et plus récemment d'objectifs de qualité, de valeurs limites et de seuils ou niveaux d'alertes dans le cadre de la loi sur l'Air. En site urbain ou à proximité d'axes routiers, ces particules proviennent essentiellement des gaz d'échappement des véhicules à moteur à explosion, et plus particulièrement de ceux équipés de motorisation diesel.

Les niveaux mesurés sont restés moyens en valeurs extrêmes journalières principalement.

En hiver, on doit s'attendre à une augmentation sensible des concentrations en particules.

#### 4.1.4 Résultats

POLLUANTS	Moyennes Journalières	Date du maximum
Dioxyde de Soufre SO <sub>2</sub>	0-4 µg/m <sup>3</sup>	20 juin
Monoxyde d'Azote NO	0-2 µg/m <sup>3</sup>	28 juin
Dioxyde d'Azote NO <sub>2</sub>	3-42 µg/m <sup>3</sup>	29 juin
Ozone O <sub>3</sub>	38-67 µg/m <sup>3</sup>	20 juin
Monoxyde de Carbone CO	0.1-0.2 mg/m <sup>3</sup>	29 juin
Poussières en Suspension	15-45 µg/m <sup>3</sup>	20 juin

Mini-maxi

POLLUANTS	Moyennes Horaires	Date du maxi et heure
Dioxyde de Soufre SO <sub>2</sub>	37 µg/m <sup>3</sup>	19 juin à 13 h
Monoxyde d'Azote NO	10 µg/m <sup>3</sup>	28 juin à 21 h
Dioxyde d'Azote NO <sub>2</sub>	105 µg/m <sup>3</sup>	28 juin à 16 h
Ozone O <sub>3</sub>	154 µg/m <sup>3</sup>	19 juin à 15 h
Monoxyde de Carbone CO	0.74 mg/m <sup>3</sup>	28 juin à 9 h
Poussières en Suspension	93 µg/m <sup>3</sup>	20 juin à 18 h

Maxi

(voir courbes pollution et météo en annexes)

#### **4.1.5 Comparaison avec des données du réseau fixe pour les polluants traceurs**

Ozone : Concernant les données mesurées sur les stations ozone du Littoral Dunkerquois, plusieurs concentrations dépassant les  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ont été enregistrées sur la journée du 19 juin, corrélées avec une faible valeur des concentrations en NOx. Cette situation correspond au niveau de mise en vigilance (anciennement alerte de niveau 1), avec deux capteurs au dessus de  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne horaire dans une plage de 3 heures.

Les autres variations journalières sont similaires aux fluctuations observées sur Dunkerque Centre ou Petite-Synthe.

Dioxyde de soufre : Une comparaison avec la station de Malo-Terminus a été faite, car c'est la plus proche et elle est située dans le même axe par rapport à l'agglomération Dunkerquoise. Les valeurs sont cohérentes, car inférieures aux mesures faites sur le réseau fixe pour la même période. Elles rendent compte ainsi de la dispersion spatio-temporelle du polluant.

Oxydes d'azote : Il est difficilement envisageable de réaliser une inter comparaison car c'est un polluant de proximité instable par réaction photochimique.

Monoxyde de Carbone : Il ne serait pas pertinent de réaliser une comparaison car il s'agit d'un polluant de proximité stable chimiquement.

Poussières (PM 10) : Une comparaison est plus complexe à entreprendre, car les poussières peuvent être originaires de plusieurs sources potentielles (industries, trafic urbain et routier). La composante industrielle est généralement prépondérante. Elles peuvent faire l'objet de transport à moyenne et longue distance.

Dans le futur, les données sont à compléter par une mesure PM 2.5 pour connaître l'impact des véhicules diesel.

#### **4.1.6 Résultats de la première phase d'intercomparaison**

Un premier travail de comparaison entre les données recueillies de part et d'autre de la frontière sur deux sites - séparés d'environ 5 km à vol d'oiseau - a permis de dégager quelques enseignements intéressants :

- qualitativement, les courbes font apparaître des tendances quasi parallèles à plus de 90% du temps pour tous les polluants. Cependant, ponctuellement, il peut apparaître des effets locaux (de proximité) ;
- quantitativement, les valeurs mesurées (moyennes ou maxima horaires) sont du même ordre de grandeur à quelques pour-cent près (5 à 10%). De la même façon, on obtient des valeurs sensiblement plus élevées sur quelques polluants lors de courtes périodes isolées. Ce phénomène concerne le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> et les PM 10.

On a pu observer lors de l'épisode photochimique des 19 et 20 juin 2000, des valeurs maximales en ozone identiques ( $154 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et des valeurs moyennes égales ou très proches.

Du point de vue métrologique, les appareillages utilisés sont du même type ou de performance équivalente.

#### **4.1.7 Évaluation de l'influence des zones**

Compte tenu des facteurs météorologiques et notamment du vent, le point de mesures s'est trouvé sous l'influence de différents secteurs :

- marin (mer du Nord) : 30 %
- terrestre rural (Flandres) : 30%
- agglomération Dunkerquoise : 15 %
- agglomérations belges-flamandes : 10 %
- locales : 15 %

#### **4.1.8 Conclusion**

Cette première campagne a permis une approche du contexte local et un repérage des sites de mesures potentiels. Elle a permis d'avoir une estimation globale de la pollution en conditions estivales "classiques".

On a été en présence d'un épisode photochimique du 19 au 20 juin, d'ampleur modérée, mais tout à fait intéressant du point de vue du phénomène lui-même.

La qualité de l'air est globalement restée bonne sur le site. L'influence des zones industrielles a été très peu ressentie pour les polluants gazeux et modérée pour les particules. Les valeurs mesurées ont respecté les directives européennes et les valeurs guides.

Le seul problème que l'on a été amené à rencontrer, en été, est la pollution photochimique (ozone) lors d'épisodes de chaleur. Ce phénomène - limité dans le temps - ne concerne au plus que quelques jours dans l'année, et touche indifféremment toute la zone Transmanche - Mer du Nord avec des apports extérieurs (agglomérations régionales et îles britanniques) souvent prépondérants. Son ampleur est également limitée par les conditions littorales locales qui induisent un air plus frais (régime de brise côtière) que celui régnant plus à l'intérieur des terres, notamment dans les grandes agglomérations.

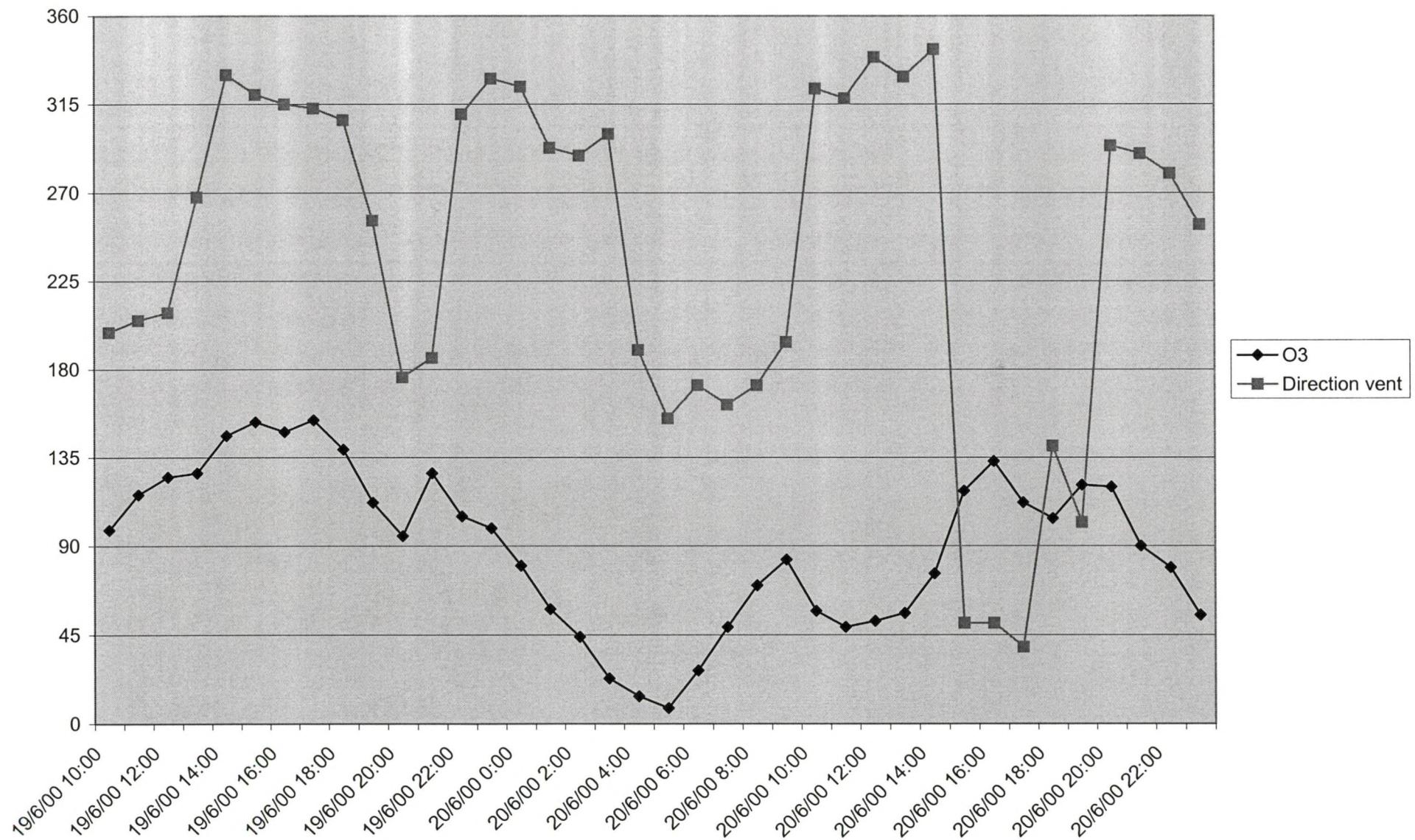
Les mesures enregistrées, compte tenu de l'éloignement relatif de sources industrielles, ont pour origine principale la pollution urbaine, notamment le trafic. Dans le cas que constitue l'ozone, l'origine peut être mixte. En plus de la fabrication photochimique "locale" s'ajoute probablement une composante extérieure.

Ces faits seront à confirmer notamment avec les résultats obtenus par nos collègues du Kent.

Ces premiers résultats de mesures sont encourageants car cohérents. Ils sont aussi la preuve de la bonne fiabilité des mesures. Ils confirment l'intérêt de ce type d'études et mettent en avant l'importance de la connaissance des mécanismes de transfert des polluants atmosphériques gazeux (ozone) et particules fines (PM 10).

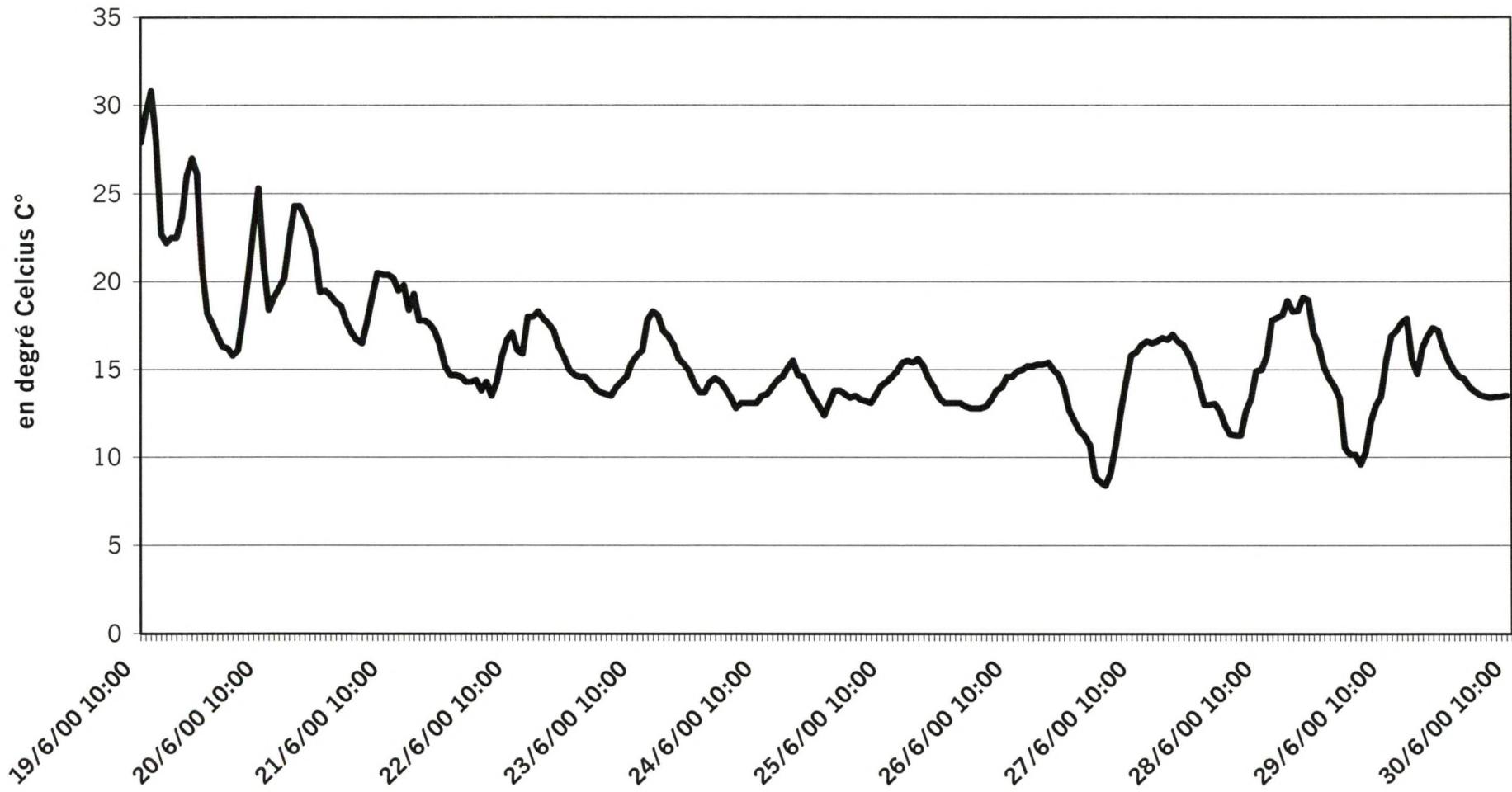
Ainsi, sur ces points, d'autres campagnes seront nécessaires pour couvrir, notamment, d'autres types de situations climatiques.

## **ANNEXES**

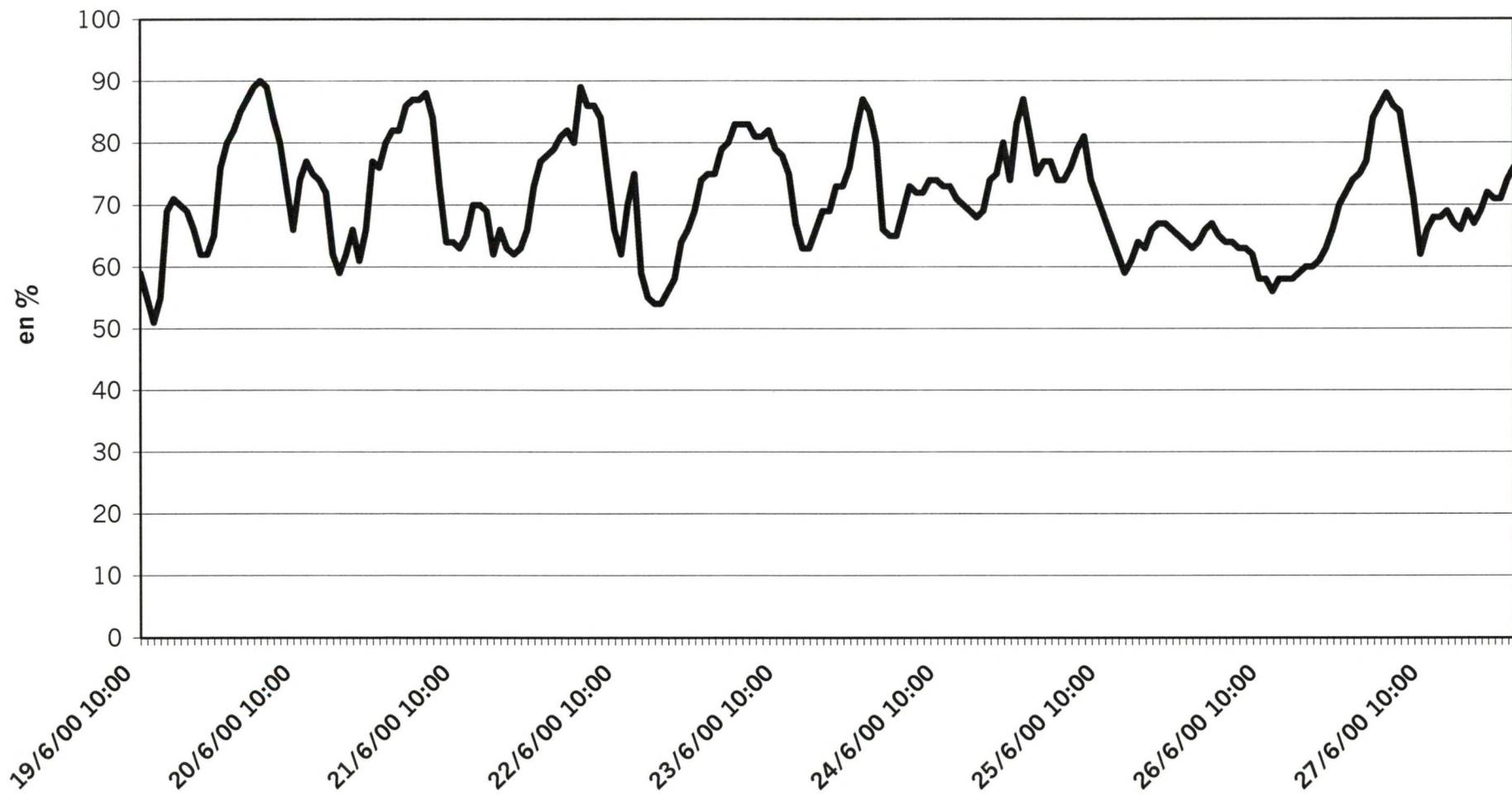


VALEURS LIMITES ET OBJECTIFS DE QUALITE									
Polluants	Valeurs Limites			Valeurs Seuils Alerta	Base	Objectifs de Qualité	Base	Observations	Période de Référence
		période	base						
<b>SO<sub>2</sub></b>	80 µg/m <sup>3</sup> (1)	annuelle	médiane moy. Jour	600 µg/m <sup>3</sup>	moy. horaire			santé	an tropique
	120 µg/m <sup>3</sup> (2)	annuelle	médiane moy. Jour						
	130 µg/m <sup>3</sup> (3)	hiver	médiane moy. Jour			40 - 60 µg/m <sup>3</sup>	moy.an		
	180 µg/m <sup>3</sup> (4)	hiver	médiane moy. Jour			100 - 150 µg/m <sup>3</sup>	moy. jour		
	250 µg/m <sup>3</sup> (5)	annuelle	percentile 98 moy. Jour						
	350 µg/m <sup>3</sup> (6)	annuelle	percentile 98 moy. Jour						
<b>NO<sub>2</sub></b>	200 µg/m <sup>3</sup>		horaire	400 µg/m <sup>3</sup> (moy.horaire)	percentile 98 (moy.horaire)	50 µg/m <sup>3</sup>	percentile 50	santé	an civil
						135 µg/m <sup>3</sup>	percentile 98		
							(moy. Horaire)		
<b>O<sub>3</sub></b>				360 µg/m <sup>3</sup>	horaire	200 µg/m <sup>3</sup>	horaire	santé	an civil
						110 µg/m <sup>3</sup>	moy. 8 h		
						65 µg/m <sup>3</sup>	moy. jour		
<b>CO</b>						10 mg/m <sup>3</sup>	moy. 8 h	santé	an civil
<b>Poussière en suspension PM 10</b>					annuelle	30 µg/m <sup>3</sup>			
<b>Benzène</b>				.		2 µg/m <sup>3</sup>	moy. An	santé	an civil
(1) Si la valeur correspondante pour les particules en suspension est supérieure à 40 µg/m <sup>3</sup>									
(2) Si la valeur correspondante pour les particules en suspension est inférieure ou égale à 40 µg/m <sup>3</sup>									
(3) Si la valeur correspondante pour les particules en suspension est supérieure à 60 µg/m <sup>3</sup>									
(4) Si la valeur correspondante pour les particules en suspension est inférieure ou égale à 60 µg/m <sup>3</sup>									
(5) Si la valeur correspondante pour les particules en suspension est supérieure à 150 µg/m <sup>3</sup> - pas de dépassement plus de 3 jours consécutifs de 250									
(6) Si la valeur correspondante pour les particules en suspension est inférieure ou égale à 150 µg/m <sup>3</sup> - pas de dépassement plus de 3 jours consécutifs de 350									

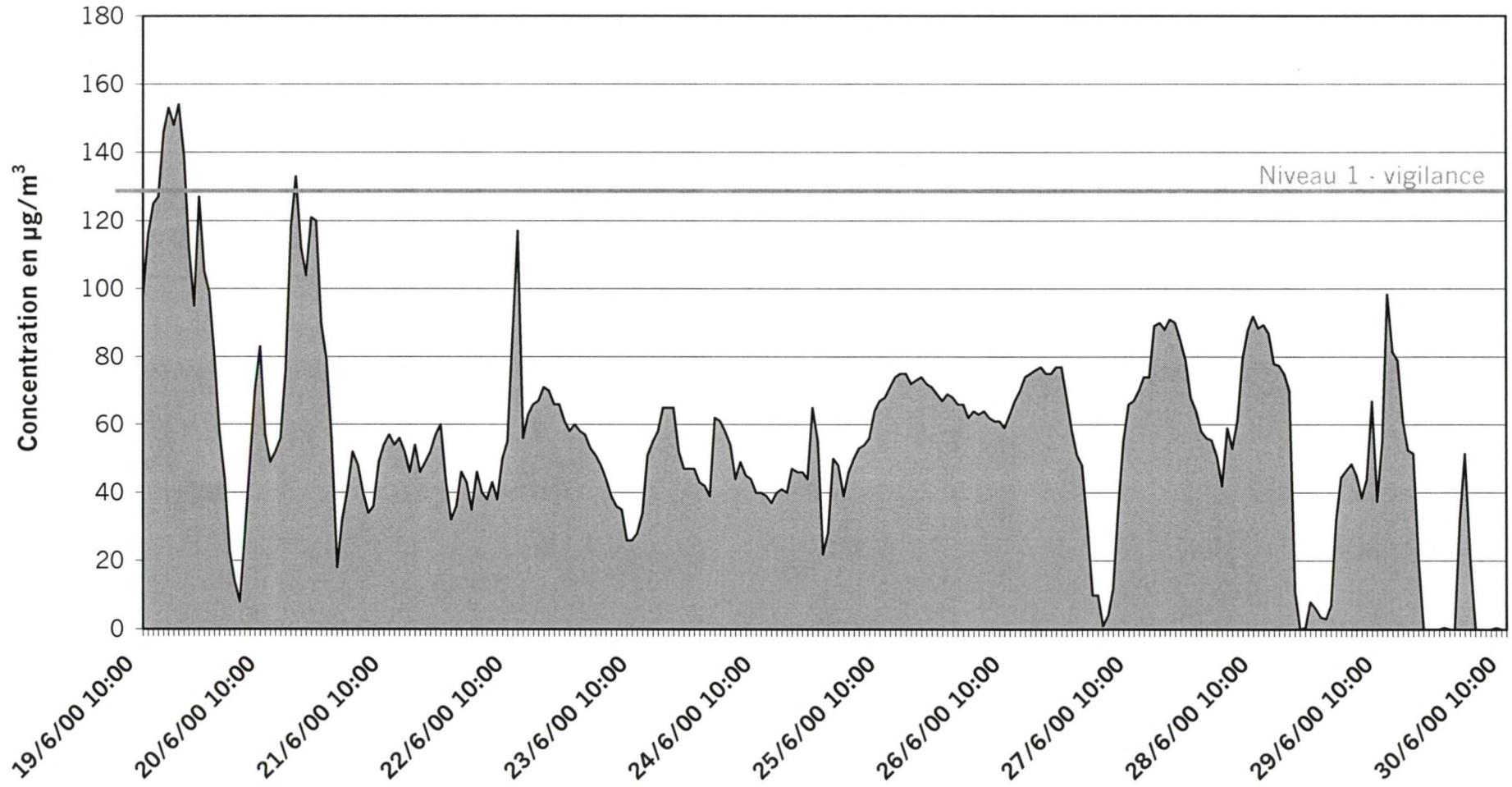
## Température de l'Air - BRAY-DUNES



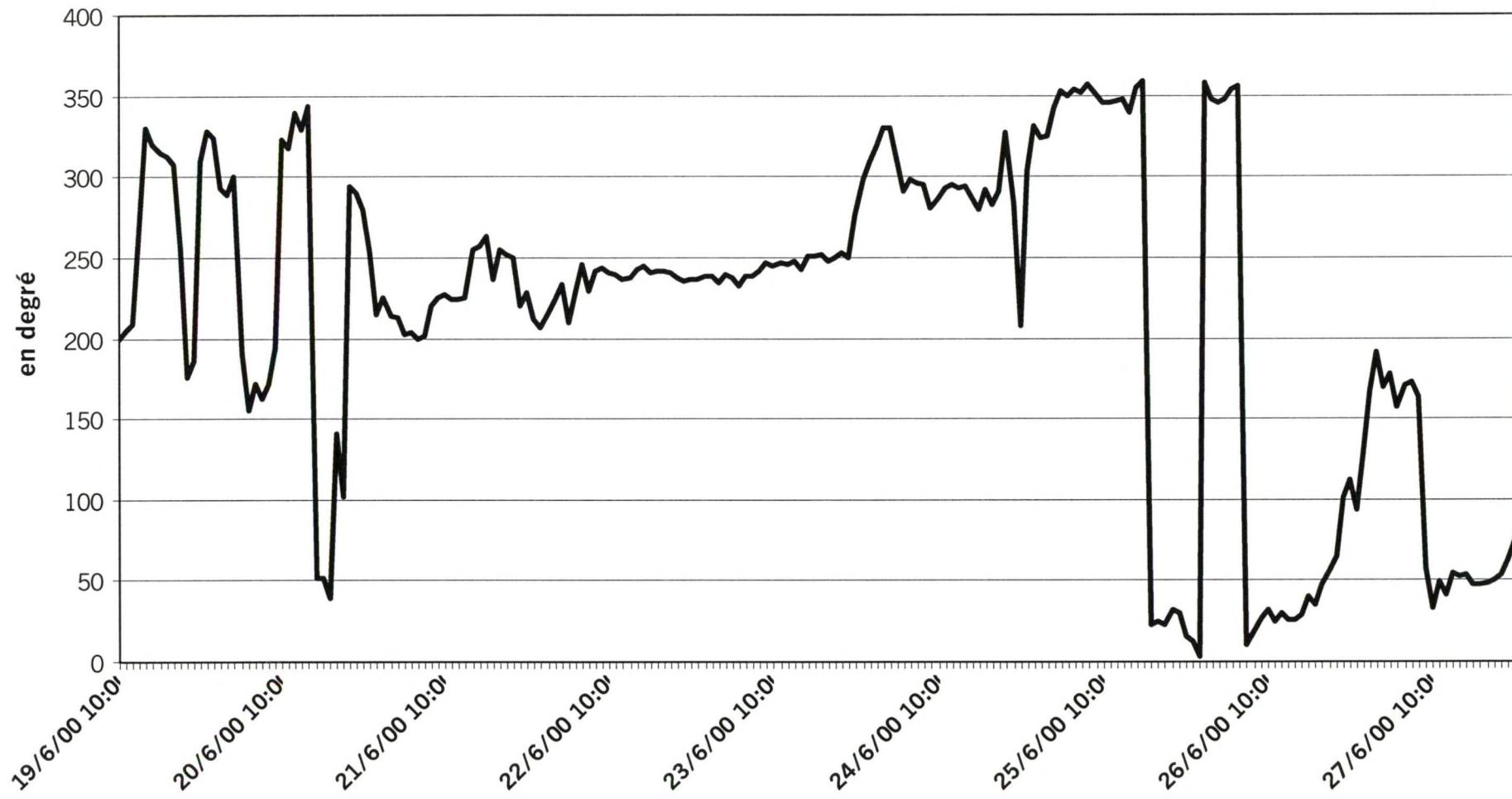
## Humidité - BRAY-DUNES



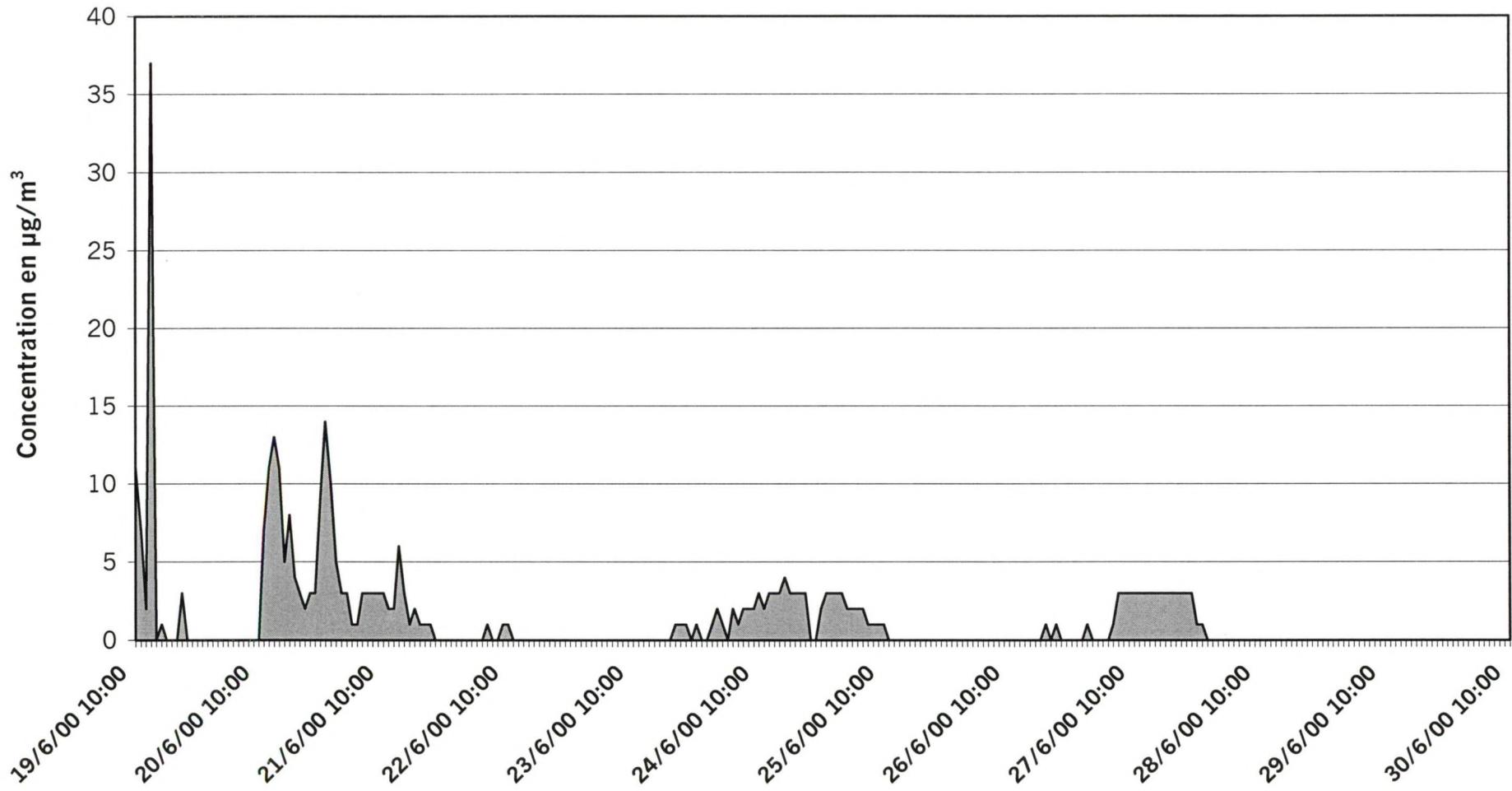
## Ozone O<sub>3</sub> - BRAY-DUNES



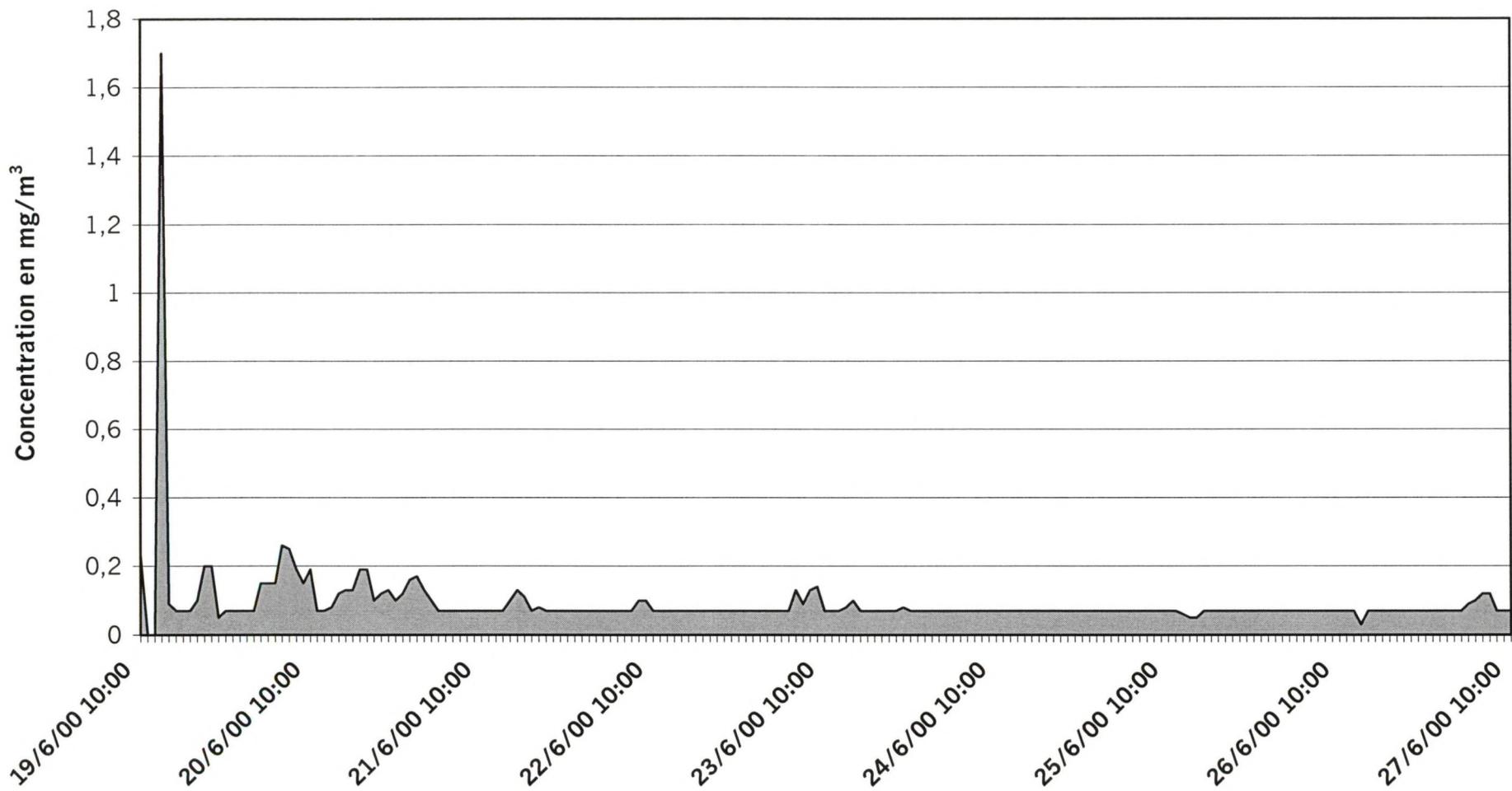
## Direction du Vent - BRAY-DUNES



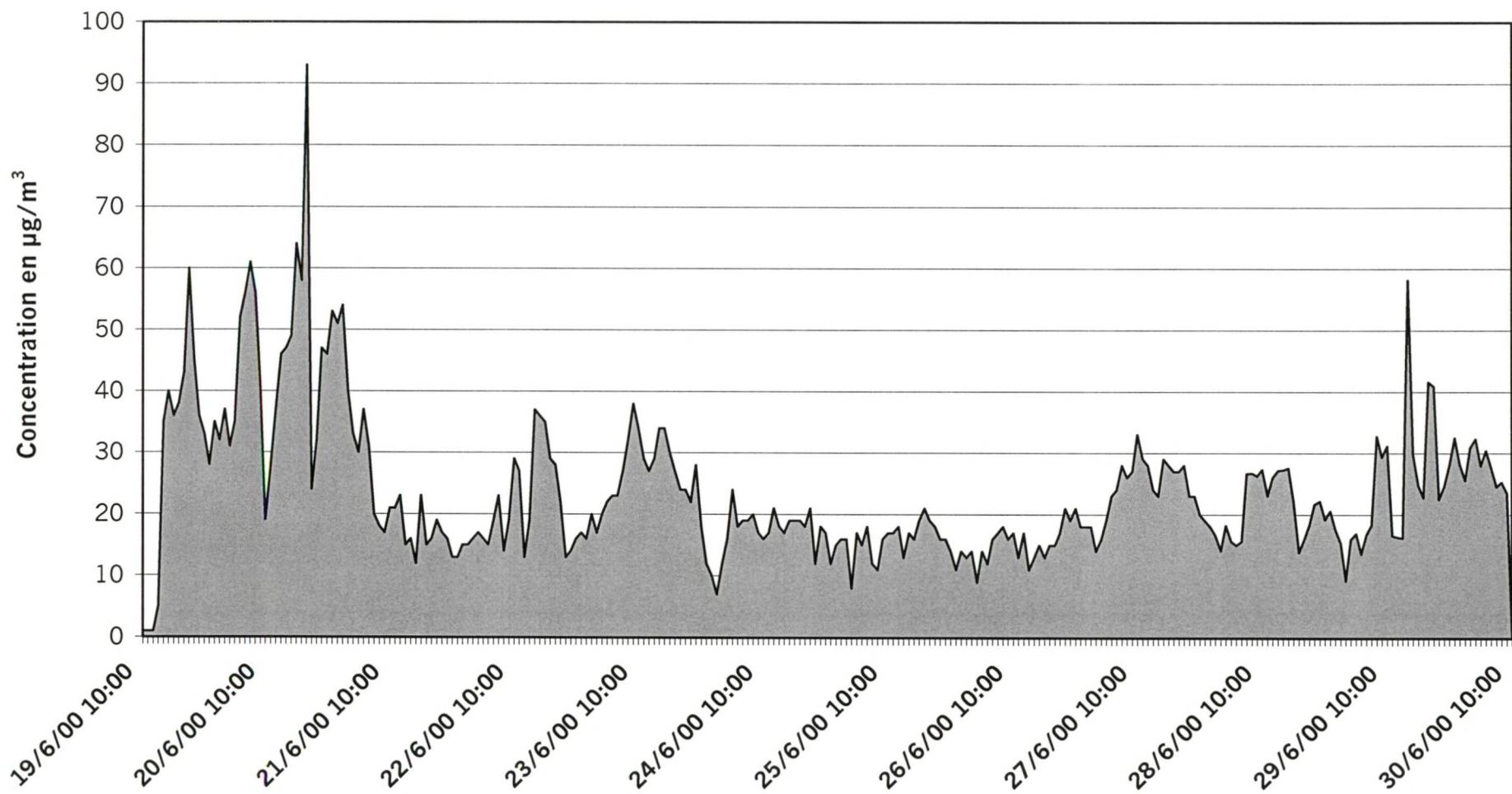
## Dioxyde de Soufre SO<sub>2</sub>. BRAY-DUNES



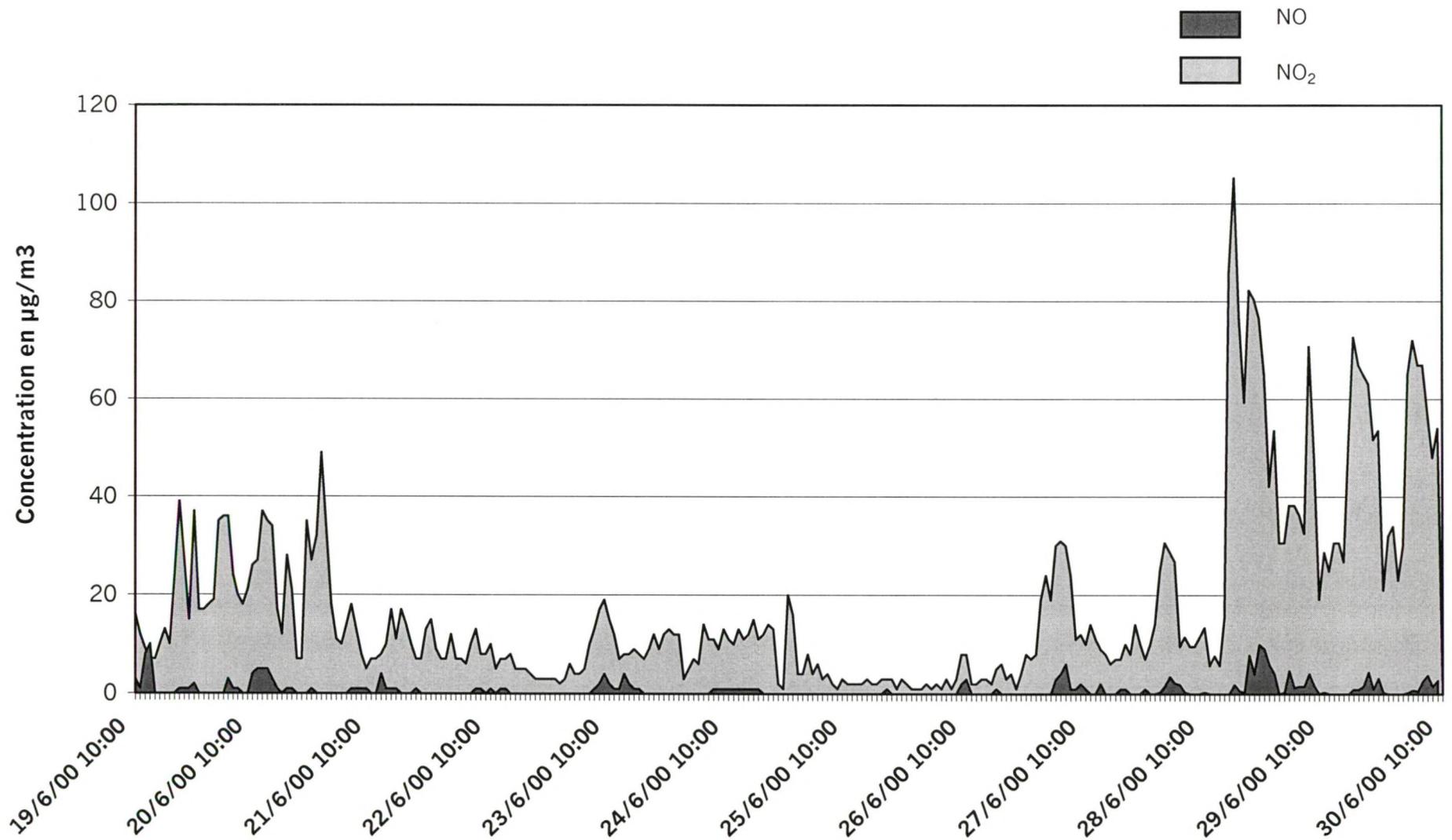
**Monoxyde de Carbone CO - SAINT-MARTIN-au-LAERT**  
**Laboratoire Mobile n°1**



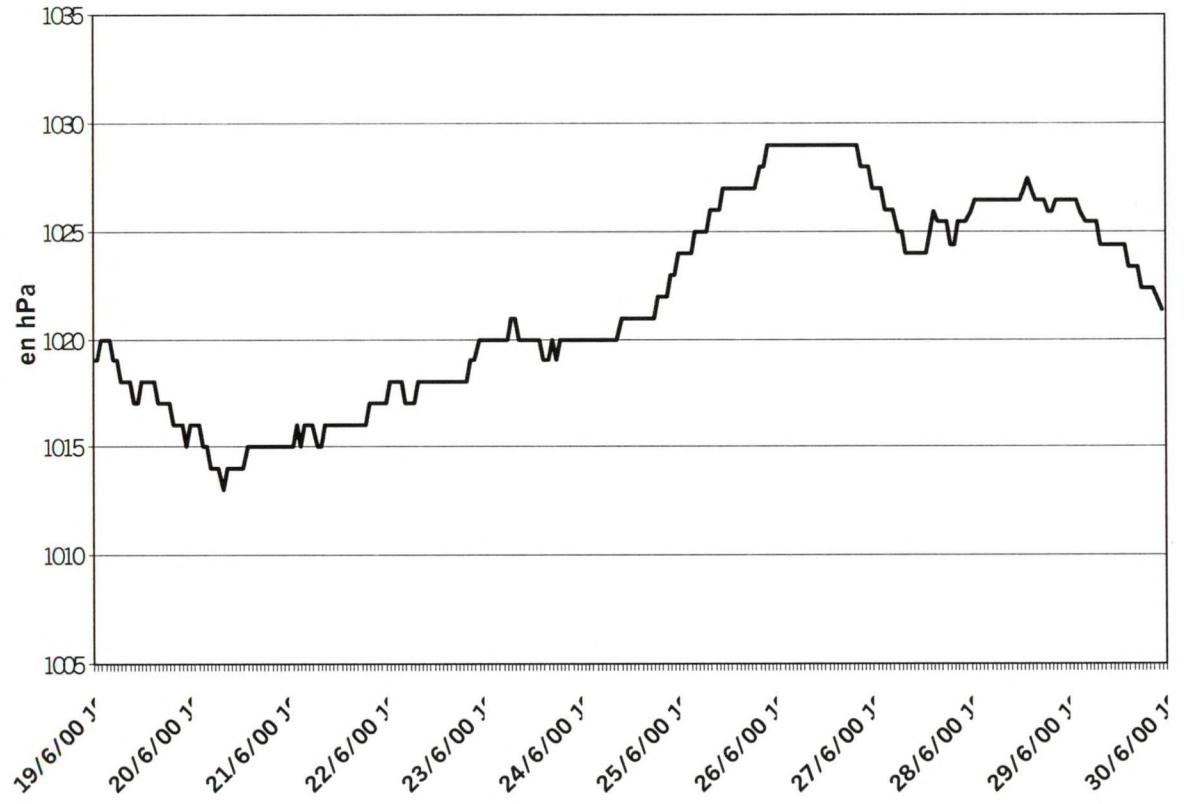
## Poussières en Suspension - BRAY-DUNES



## Oxydes d'Azote NOx - BRAY-DUNES



## Pression Atmosphérique - BRAY-DUNES



## **4.2 Résultats des analyses des aérosols sur le littoral flamand par VMM**

*Les résultats ci-dessous concernent les prélèvements effectués par nos partenaires flamands sur la période de juin et juillet 2000. Ils font suite à la campagne de mesures effectuées en 1998 et 1999, analysées dans le rapport d'activités de la première tranche.*

### **4.2.1 Sampling**

#### *A Sampling at the Belgian Coast*

Samples were collected on a weekly base in Knokke. Over a period of nearly one year (the sampling campaign was started in the middle of July 1999), particulate matter and gases were collected on a weekly base. In the beginning of May, also some rain water samples were collected. Three May impactor samples (24h) were taken from April 11 until April 14 and one on April 19. The different stages were leached and analysed. The results of these samples are depicted in figs 1-4. A comparable size distributions of chloride and sodium can be seen, especially in the coarse fraction. This fraction represents the primary seasalt aerosols and the secondary reaction products like ammonium chloride and sodium nitrate.

An opposite size distribution can be noted for the nitrate, ammonia and sulphate aerosols. These aerosols can be found in the smaller aerosol fractions. These are clearly secondary ammonium sulphate and ammonium nitrate aerosols. The sampling campaign in Knokke was terminated at the end of May.

The sampling campaign in Adinkerke was started at the ninth of June. Gaseous nutrients like ammonia, nitric acid and nitrous acid were sampled daily, using a sequential annular denuder set-up, 2000-01K, URG, NC, USA. The particulate matter was collected on a Whatman GF/B filter, over a period of 3 days, using a high-volume pump. An automatical sequential rain water sampler collected the precipitation over the several rain events during the sampling period. The sampling was terminated at the end of July.

In table 1 the different activities during the sampling campaign in Adinkerke are represented.

		Trace elements	Particulate matter	Gases	Rain
fri	09/June		X		
sat	10/June			X	
sun	11/June			X	
mon	12/June			X	
tu	13/June		x	X	
we	14/June		x	X	
th	15/June	X	x	X	
fri	16/June		X	X	
sat	17/June	X	x	X	
sun	18/June		x	X	
mon	19/June		X	X	X
tu	20/June		x	X	
we	21/June		x	X	
th	22/June		X	X	X
fri	23/June		x	X	X
sat	24/June		x	X	X
sun	25/June		x	X	X
mon	26/June		x		
tu	27/June		x	X	
we	28/June		x	X	X
th	29/June		X	X	
fri	30/June		x		X
sat	01/July		x		
sun	02/July		x		
mon	03/July		x		
tu	04/July	X	X		
we	05/July		x		X
th	06/July		x		X
fri	07/July		x		
sat	08/July		x		X
sun	09/July		x		X
mon	10/July		x		X
tu	11/July		x		X
we	12/July	X	X		X
th	13/July		x		X
fri	14/July		x		X
sat	15/July		x		X
sun	16/July		x		X
mon	17/July		X		X
tu	18/July		x		
we	19/July		x		
th	20/July		x		
fri	21/July		x		
sat	22/July		x		
sun	23/July		x		
mon	24/July		x		
tu	25/July		X		

**Table 1: Scheme of the Adinkerke sampling campaign.**

Kust 1

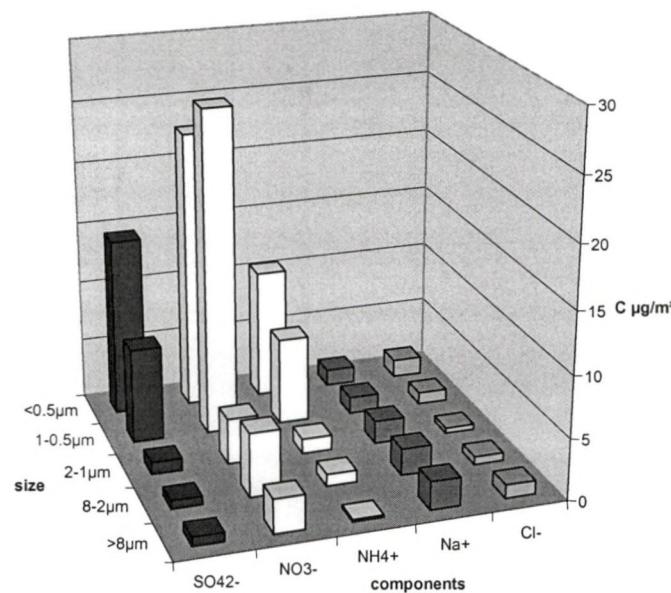


Fig 1: May impactor sample of April 11. Due to the wind coming from the SE to SW, a clearly continental air mass composition can be seen. Low sodium and chloride concentrations and rather high ammonium, nitrate and sulphate concentrations.

Kust 2

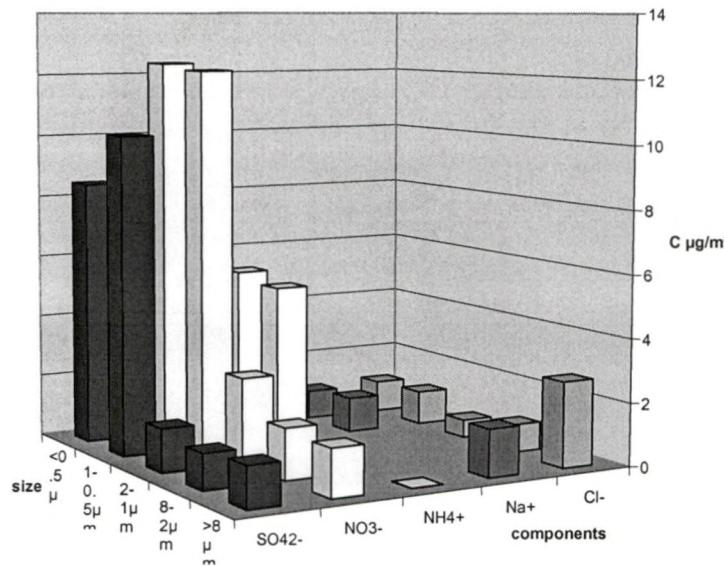


Fig 2: The May impactor sample of April 12, with the wind coming from S-SSW, shows a comparable air mass composition to the day before.

Kust 3

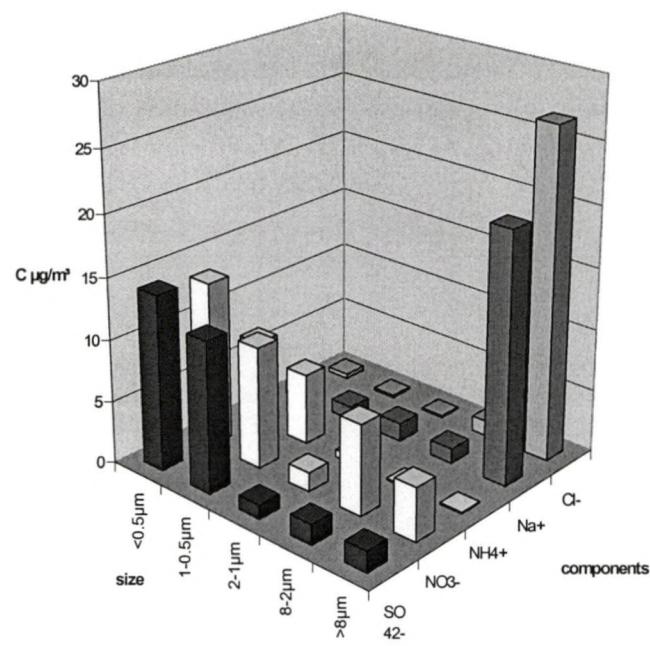


Fig 3: On April 13, the wind came from the south, turning to the West, resulting in a marine contribution (high chloride and sodium concentration in the coarse fraction).

Kust 4

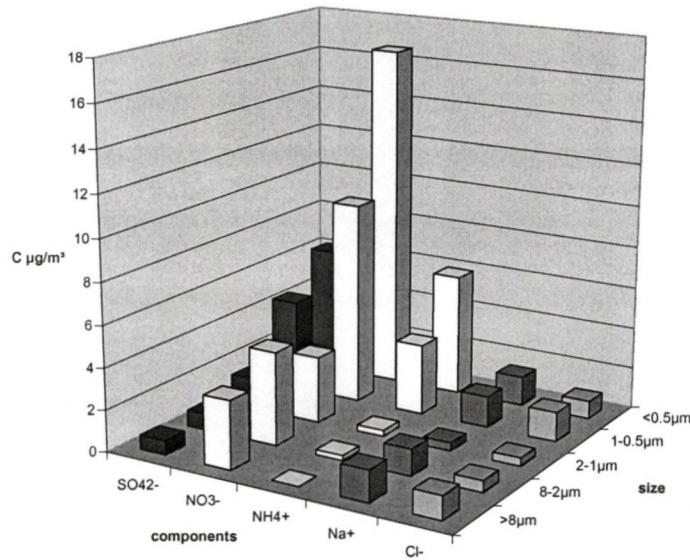


Fig 4: On April 19, the air mass coming from the S-SE shows a clear continental origin.

## B Sampling on the North Sea

The first sampling campaign on board of the research vessel Belgica during the ns 9/00 (from March 27 to 31, 2000) had to be aborted on the 29<sup>th</sup> of March due to stormy weather. All the filter samples were ruined due to seaspray blown over the ship. There were also two samples taken, using a May impactor. All the different stages were leached and the results are depicted in figs. 5 and 6. The second sampling campaign on the Belgica (ns 24/00 from October 2-6) was also not a big success. There was a wind speed of 8-9 Bft and only a fraction of the sampling could be carried out.

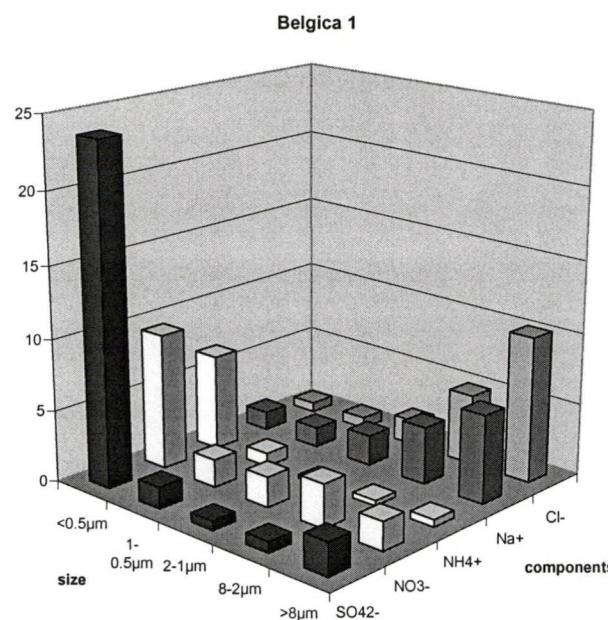


Fig 5: On the first Belgica sample (March 27, Belgian Continental Plate) we can see a clear marine influence (coarse sea salt particles), combined with a continental history (small secondary sulphate, nitrate and ammonia aerosols).

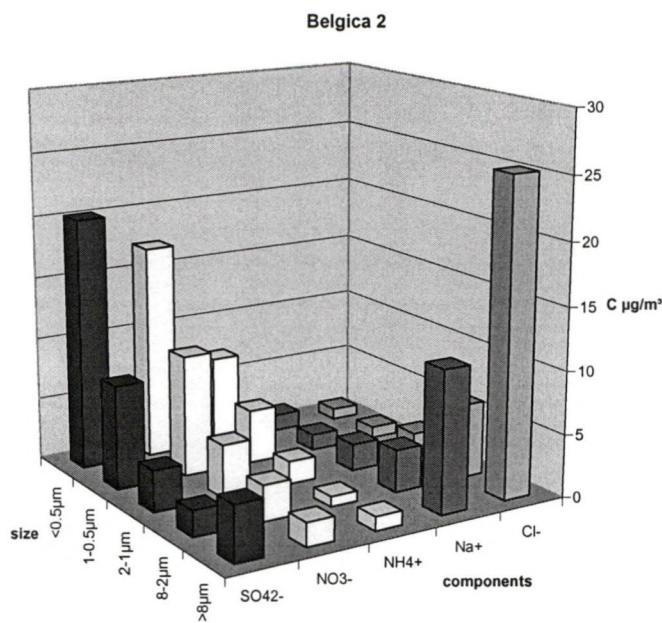


Fig 6: On the second Belgica sample (March 28, Belgian Continental Plate and Scheldt estuary) a comparable size distribution for the different components can be seen.

#### 4.2.2 Remarks

All the collected samples were treated and stored in a deepfreezer at  $-20^\circ\text{C}$ . These samples will be analysed as soon as the new Ion Chromatography (IC) device arrives.

#### 4.2.3 Recent developments

In the framework of the new EU directives the following developments can be noticed.

- Three Hg monitors will be bought and installed. The necessity of monitoring the Hg deposition will be examined.
- A comparison is made between PM10 measurements with gravimetry and with monitors. After the tests more monitors of PM10 and/or PM2.5 will be installed.
- Projects to study the chemical composition of fine dust are in progress
- The sampling stations of heavy metals will be renewed to comply with the PM10 sampling.
- At six stations, measurements of CO will be started.
- Extra measurements of  $\text{NO}_x$  will be started.

## **4.3 Analyse des prélèvements effectués sur Wimereux selon la technique de "RPE" (Résonance par Électro-magnétisme)**

### **4.3.1 Introduction**

In order to improve the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy in the field of atmospheric particles, one first study has been done at Wimereux. This site represents a simple case where only one major source of emission is present : The FeMn metallurgy plant SFPO (10 % of the world production). The objective was so to determine the particles of FeMn and follow their flows.

This work constitute a first step necessary before considering more complicated cases with many sources of emissions like the area of Dunkerque.

### **4.3.2. Use of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy in the study of $\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}$ ions in Atmospheric Aerosols Particles.**

#### **A- INTRODUCTION**

The North Sea is surrounded by some of the most industrialized nations in the world. In recent years, considerable concerns have arisen on the extent of the pollution particularly by trace metals in this area (Baeyens and Dedeurwaerder, 1991 ; Injuk et al. 1998) . Analytical tools like GFAAS, PIXE (Duta et al. 1998 ; Borbely-Kiss et al., 1998), Mossbaüer spectroscopy (Hoffman et al., 1996) are today available to study metals in aerosols, but Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy remains a technique so rarely used for the study of atmospheric particles. The aim of this work was to characterize Fe and Mn in atmospheric aerosols and to present the possibilities of EPR spectroscopy in the field of airborne particulate matter. The first EPR application to aerosols study was done in the period 1958 to 1961: experiences were performed on cigarette smoke in order to improve a dependence between the number of unpaired electrons and the carcinogenic activity of tobacco smoke (Austen and Ingram, 1952 ; Ingram, 1961). Until 1988, the cigarette smoke is the first aerosol subject concerned by EPR. Dzuba et al., in 1988, were the first authors who studied the EPR spectrum of materials collected on a filter after filtration of atmospheric air. More recently, Yordanov and al. (1996) applied this technique for quantification of carbonaceous products in aerosols in the urban air of Sofia, Bulgaria.

#### **B- METHODOLOGY**

Atmospheric aerosols were collected at Wimereux ( $50^{\circ}45'N$ ,  $1^{\circ}39'E$ ), a French station located on the eastern coast of the English Channel (Fig. 1). This site is by S-SW winds directly under the influence of emissions of an important ferromanganese metallurgy plant implanted at Boulogne-sur-Mer distant 5 km from Wimereux. Aerosols were sampled from November 1998 to June 1999 at the top of a 10 meters mast onto cleaned Whatmann 41 cellulose filters for a period of 24 h by a high capacity air aspiration device at a flow rate of  $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  on which is connected a calibrated dry gas volume meter (Gallus 2000, Schlumberger®). Samples were performed too at 20 km (Cape Gris-Nez) and 80 km (Dunkerque) from the source of emission in order to observe the evolution of the chemical forms of Mn during the atmospheric transport.

Metals concentrations were measured by GFAAS (Perkin Elmer Analyst 600). EPR spectra were recorded with an X-band (9.56 GHz) Brüker EMX spectrometer at 293K (room temperature) and 77K (liquid nitrogen temperature). The filter was divided into narrow tapes (about 1 mm wide) and for analyses (i) at 293 K introduced into a quartz tube (ii) at 77K directly put into a quartz Dewar® filled with liquid nitrogen - and then placed into the cavity of the spectrometer.

## C- RESULTS AND DISCUSSION

77K EPR response of the material collected on the filter is shown in Fig. 2. The broad signal ( $g=2.04\text{--}2.21$ ,  $\Delta H=220\text{--}520\text{G}$ ) resulting from strong interactions between two or more paramagnetic species so-called "agglomerated", is always present and do not allow any species identification. The sextet signal centred at  $g=2.00$  characterize isolated  $\text{Mn}^{2+}$  ions.  $\text{Fe}^{3+}$  ions are identified by the low intense signal at  $g=4.3$ . This one was rarely observed on our samples. The narrow singlet line at  $g=2.002$  is attributed to carbonaceous radicals and is present on almost all the spectra with variable intensities according to the wind direction. EPR spectra can be analysed with two approaches : the first one is quantitative knowing that the signal areas are proportional to amounts of paramagnetic species, the second one is qualitative observing the signal and its characteristics (g-factor, hyperfine constant).

### a) General study

Relative amounts of total paramagnetic species,  $N_S$ , were estimated using the normalised double integration  $DI/N$  given by the Brüker software WINEPR. To obtain a value of  $N_S$  independent of the analytical and sampling conditions, we also use the formula (1) :

$$N_S = \frac{M \cdot DI / N}{m \cdot V} \quad (1)$$

where  $M$ ,  $m$ ,  $V$  are respectively the weight of the entire filter, the mass of the portion analysed and the sampled air volume. This calculation was performed on the 293 K spectra. Relative amounts of carbonaceous products  $N_R$  were approximated using the formula :

$$N_R = \frac{I(\delta H)^2 \cdot M}{m \cdot V} \quad (2)$$

where  $I$  and  $\delta H$  are respectively the intensity and the width (peak to peak) of the radical signal. This estimation was done on the 77K spectra ; in our case signals of carbonaceous products are only present at this working temperature.

Results of these calculations are plotted versus the wind direction (Fig. 3a and 3b). Maximum amounts of paramagnetic species are encountered when the atmospheric aerosols are from continental origin, minimum ones are when the wind blows from the sea (Fig. 3a). We can easily explain that observation: sources of emissions are mostly located on the continent thus quantities of paramagnetic species are higher for air masses coming from this origin. The same observation can be done for the amounts of carbonaceous products (Fig. 3b) and we can involve the same reason ; however some values for aerosols from the Fe-Mn metallurgy sector cannot be calculated, in fact the signal of carbonaceous radicals is superposed to the isolated  $\text{Mn}^{2+}$  ions one.

Amounts of carbonaceous radicals are plotted against amounts of paramagnetic species in Fig. 4 and the tendency is that higher the quantity of paramagnetic species is, more important is that of carbonaceous radicals : whatever the wind direction these two parameters are proportional.

Correlations between metals concentrations and EPR parameters were investigated. No evident relation is underlined for Mn, however good reliability is evidenced between Fe concentrations in aerosols and total amounts of paramagnetic species (Fig. 6). Paramagnetic species could be mostly issued from iron compounds.

### b) Influence of the wind direction

293K and 77K EPR spectra of aerosols for different wind directions at Wimereux are shown in Fig. 6 and Fig. 7. No specific 293K spectrum can be attributed to a defined origin, however this can be

done with 77K spectra : spectra with a signal of isolated Mn<sup>2+</sup> ions ( $g=2.00$  and hyperfine constant  $A=96G$ ) can be placed on the one hand and on the other hand spectra without this kind of response. The first type of spectrum is encountered for winds from the ferromanganese metallurgy site (190°-220°) and the second form of spectrum is done by aerosols collected from other wind directions. In EPR spectra of particles collected during average wind directions of 166° and 237° (out 190°-220° sector), the specific signal of Mn<sup>2+</sup> is present : the average wind direction represents the principal wind direction during the sampling time and in those cases the wind sector effectively sampled was including emissions of the FeMn metallurgy plant. A sampling was performed during rainy meteorological conditions and under a possible influence of the SFPO (180°), the spectra in Fig. 7 does not exhibit any Mn<sup>2+</sup> characteristic signal. Particles from this source seem not to have reached our sampling point, the washout effect of the rain can be put forward. Relative amounts of Mn<sup>2+</sup> ions can be estimated using the equation (2) applied to the first line of the isolated Mn<sup>2+</sup> ions spectra and are plotted versus the wind direction in Fig. 8. Amounts of Mn<sup>2+</sup> ions are maximum for winds from the Fe-Mn metallurgy plant ; the origin of these Mn<sup>2+</sup> ions is clearly defined : Fe-Mn metallurgy plant.

### c) Cascade impactor sampling

To be sure that the signal of isolated Mn<sup>2+</sup> ions with hyperfine constant  $A=96 G$  is specific to the source of emission, a sampling by cascade impaction was done about 200 meters from this site. Size fractionated particulate matter is sampled by use of a 5 stage plus back up filter high volume cascade impactor (Sierra Instruments Model 235). Table 1 indicates, for each impaction stage experimental values for the aerodynamic 50% cut-off diameter (Flament et al., 1986). Fig. 9 represents spectra obtained for aerosols according to their size at 77K. Spectra for particles of which equivalent aerodynamic diameter (ead) is below 1μm – stage 4 to 6 - are quite different from those with ead up to 1μm – stage 1 to 3. A signal at low magnetic field is added for the lowest stages. Thus the EPR signal can be decomposed into the sum of four elementary signals. The first one results from Mn<sup>2+</sup> isolated ions and is constituted of six lines centred at  $g=2.00$  distant of 96G from one another, the second one is due to carbonaceous radicals and is centred at  $g=2.00$ , the third one is given by the so-called agglomerated paramagnetic species and the last one present at low magnetic field, attributed to a ferromagnetic phase containing Mn. Exact identification needs more specific samplings and other analytical tools.

Calculations previously defined have been done. As it was observed for the global study of particulate matter at Wimereux too, a correlation between amounts of paramagnetic species and carbonaceous products exists ( $R^2>0.9$ ) at SFPO site.

Carbonaceous radicals and paramagnetic species seem to be preferentially associated with the finest fraction of aerosols (Fig. 10). However, this observation must be taken with some precautions, in fact the quantity and in particular the weight of particles on the different stages is unknown and that does not authorize us to conclude definitively.

### d) Mn Source tracer

In all the spectra except the spectra of stage 6 particles, isolated Mn<sup>2+</sup> ions signals are present with a very low intensity. Corresponding hyperfine constant,  $A=96 G$ , is the same as that one found at Wimereux and it is possible to affirm that Mn present at Wimereux comes from the Fe-Mn metallurgy plant. The constant  $A=96G$  could act as a tracer for this source of emission. Aerosols were sampled at Cape Gris-Nez and Dunkerque, respectively 20 and 80 km distant from the source of emission and for winds blowing from the Fe-Mn plant. Spectra obtained are summarized in Fig. 11. Particles sampled at Wimereux and Cape Gris-Nez give a higher EPR signal of isolated Mn<sup>2+</sup> ions with the same hyperfine constant and g-factor value proving that Mn keeps the same chemical environment during its atmospheric transport from the source of emission to these two sites and between the sites. At Cap Gris-Nez, we also observe Mn<sup>2+</sup> ions with other hyperfine constants  $A=75$

G and A=88 G. Those ones were encountered for winds coming from England and we can also distinguish several forms of Mn at this site (A=96 G from SFPO ; A=75 G and A=88 G from England). Particles collected at 80 km from the SFPO source does not exhibit any characteristic signal whereas Mn is effectively present in the sample : chemical form of the Mn could have changed at a distance between 20 km and 80 km from the source of emission, or more probably, particles from the source have not reached Dunkerque. Sampling between 20 km and 80 km should be performed to determine which hypothesis is the good one.

#### e) Exact identification of Mn (II) compound.

According to Simanek et al. (1970) and Chepeleva et al. (1977), the constant A=96 G could be attributed to  $\text{MnCl}_2$  compounds : chlorides are one of the most important component of the atmosphere in our study area (sea front) ; the confirmation has been done with Scanning Electronic Microscopy in combination with X-ray spectrometry (SEM-EDX) . This technique is the most important and widely used method for morphological and compositional particle characterization (Ortner, 1999, Gunst et al., 2000). The major advantage of -EDX is to access on the exact composition of each particle. SEM-EDX analysis was performed on the 438 VP microscope (LEO, Cambridge, England) equipped with an Energy Dispersive X-ray spectrometer (IXRF, USA). A sample collected at Wimereux with S-SW winds was analysed to confirm the form of Mn suggested by EPR spectroscopy. In order to obtain a realistic data set, 500 particles have been processed. The data set has been submitted to a Hierarchical Cluster Analysis (IDAS Software from University of Antwerp), then similar particles are grouped into the same class (cluster). Results of this data reduction are shown in Fig. 12. S-SW winds aerosols sample is composed in 7 clusters among which one is Mn-Cl with the relative proportion 1 to 2. A probable identification of a such compound is  $\text{MnCl}_2$  and confirm the EPR investigation.

### D- CONCLUSION

EPR has been introduced successfully to the study of atmospheric aerosols, in particular for the track of  $\text{Mn}^{2+}$  ions. This tool allows us to observe three forms of Mn - (i) isolated, (ii) agglomerated , (iii) in magnetic phase (ferromagnetic and antiferromagnetic) - depending on the size of particles and on the distance of the source of emission. This latter parameter seems to be very important for the speciation study of metals contained in aerosols. At Cape Gris-Nez, three different isolated  $\text{Mn}^{2+}$  ions were distinguished : A=75 G and A=88 G from England and A=96 G from the SFPO site. The constant A=96 G can act as a tracer for emissions of the FeMn metallurgy plant SFPO and can be ascribable to  $\text{MnCl}_2$  compounds. Correlation between the amounts of paramagnetic species and Fe concentrations has been found as soon as the correlation between amounts of paramagnetic species and carbonaceous radicals has been found too. We also confirm that atmospheric particles have different properties according to their size. Exact identification of chemical species does not appear possible with only EPR. Therefore its association with SEM-EDX technique giving individual composition of particles seems to be a very powerful tool for chemical characterization of atmospheric aerosols.

## **E- REFERENCES**

Austen D.E.G., Ingram D.J.E., Trans. Faraday Soc., vol. 54, 1958, p 400.

Baeyens W. and Dedeurwaerder H., 1991. Particulate trace metals above the southern bight of the North Sea II. Origin and behaviour of trace metals. Atm. Env. 25 A, 1077-1092.

Borbely-Kiss I., Kertesz Zs., Koltay E., Szabo Gy., Tar K., 1999. Composition and sources of urban and rural atmospheric aerosol in eastern hungary. Nucl. Instr. Meth. B 150, 339-344.

Chepeleva E.V., Zhilinskaya E.A., Lazukin V.N., Chernov A.P., Olkovskii V.E., 1977. Titre. Phys. Stat. Solids 82, 189-192.

Dutta R.K., Sudarshan M., Bhattacharyya S.N., Chakravortty V., Chintalapudi S.N., 1998. Quantitative PIXE analyses of ferromanganese oxide deposits from different locations of the Indian Ocean and a deposit from the Pacific Ocean. Nucl. Instr. Meth. B 143, 403-413.

Dzuba S.A., Puskin S.G., Tsvetkov Y.N., 1988. EPR as applied to the study of chemical composition of atmospheric aerosols. Dokl. AN USSR 299, 1150.

Flament P., 1986. Les métaux-traces associés aux aerosols atmosphériques : apports au milieu marin sur le littoral Nord-Pas-de-Calais. PhD Thesis, University of Lille, France.

Hoffmann P., Dedik A.N., Enslig J., Weinbruch S., Weber S., Sinner T., Gütlich P., Ortner H.M., 1996. Speciation of iron in atmospheric aerosol samples. J. Aerosol Sci. 37, 325-337.

Ingram D.J.E., Acta Med. Scand. Suppl., vol.369, 1961, p 43.

Injuk J., Van Grieken R., De Leeuw G., 1998. Deposition of atmospheric trace elements into the North Sea : coastal, ship, platform measurements and model predictions. Atm. Env. 32, 3011-3025.

Simanek E., Müller K.A., 1970. J. Phys. Chem. Solids 31, 1027-1040.

Yordanov N.D., Veleva B., Christov R., 1996. EPR study of aerosols with carbonaceous products in the urban air. Appl. Magn. Reson. 10, 439-445.

## **ANNEXES**

### **Figures and tables**

TABLE 1 : 50 % cut off particles diameter  $D_{p,50}$  (specific gravity = 2 g.cm<sup>-3</sup>)

Stage number	$D_{p,50}$ ( $\mu\text{m}$ )
1	5.08
2	2.10
3	1.04
4	0.64
5	0.33
6 (Back up)	0.04

Figure 1 : Sampling location

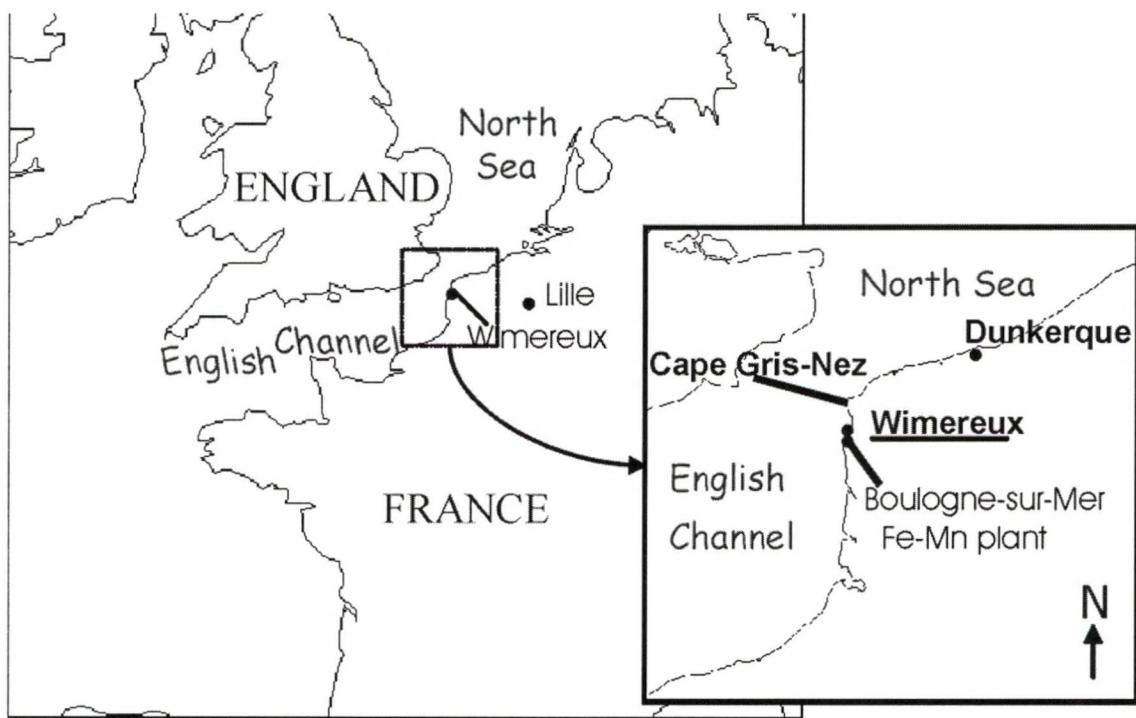


Figure 2 : Typical EPR spectrum (77K) of atmospheric aerosols - Identification of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and carbonaceous radicals.

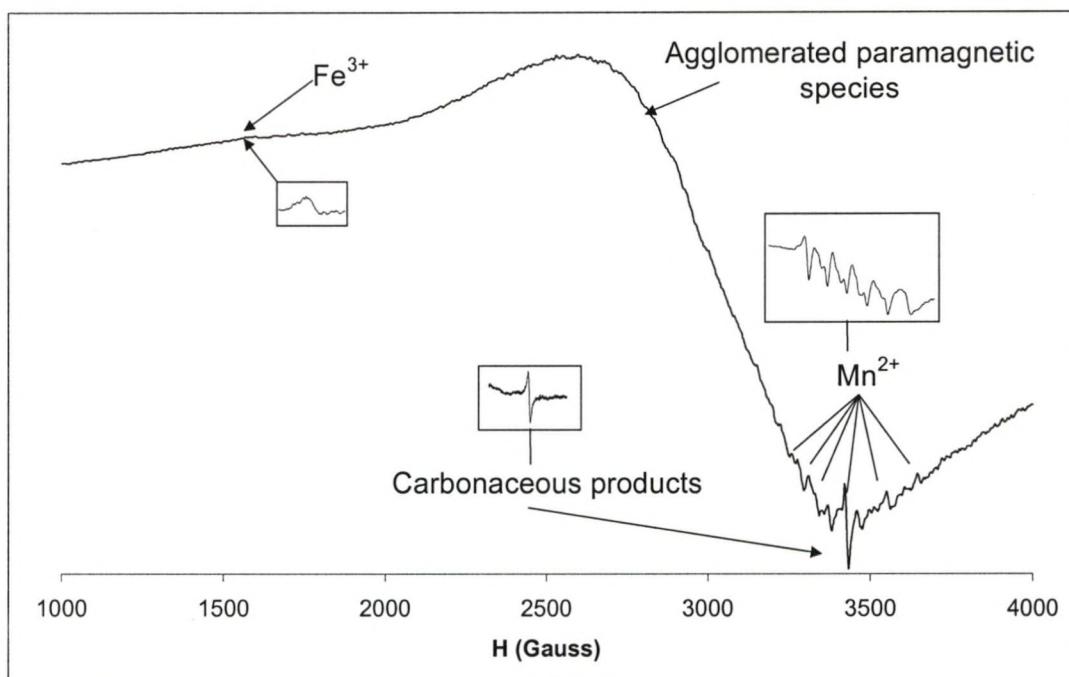


Figure 3a : Amounts of paramagnetic species versus the wind direction

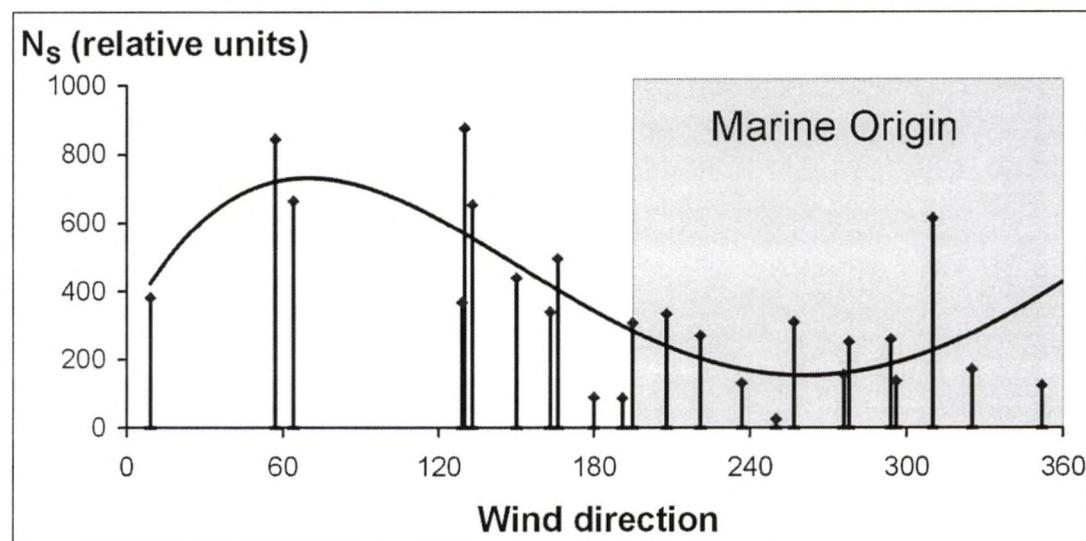


Figure 3b : Amounts of carbonaceous radicals versus the wind direction.

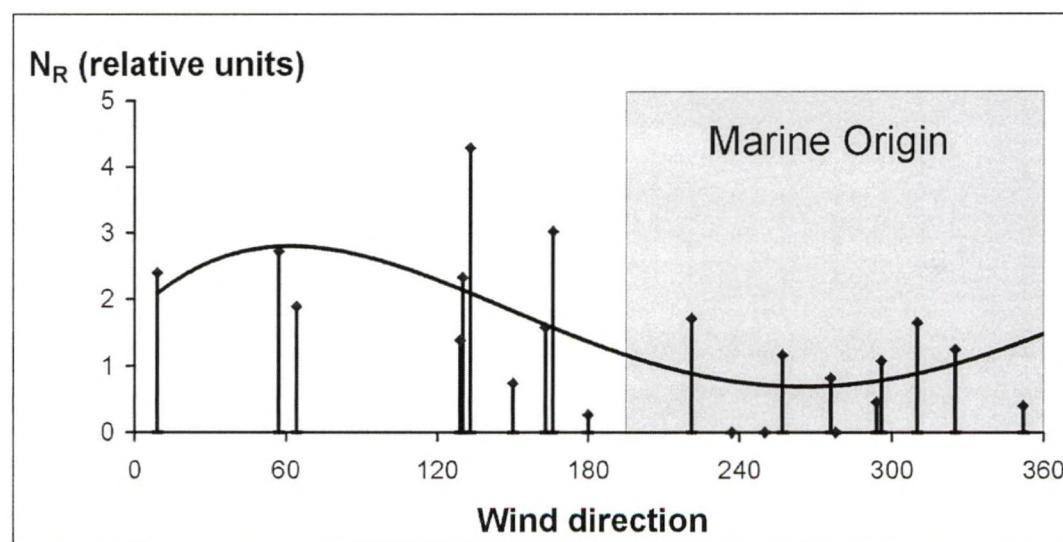


Figure 4 : Amounts of carbonaceous radicals versus amounts of paramagnetic species (arbitrary units)

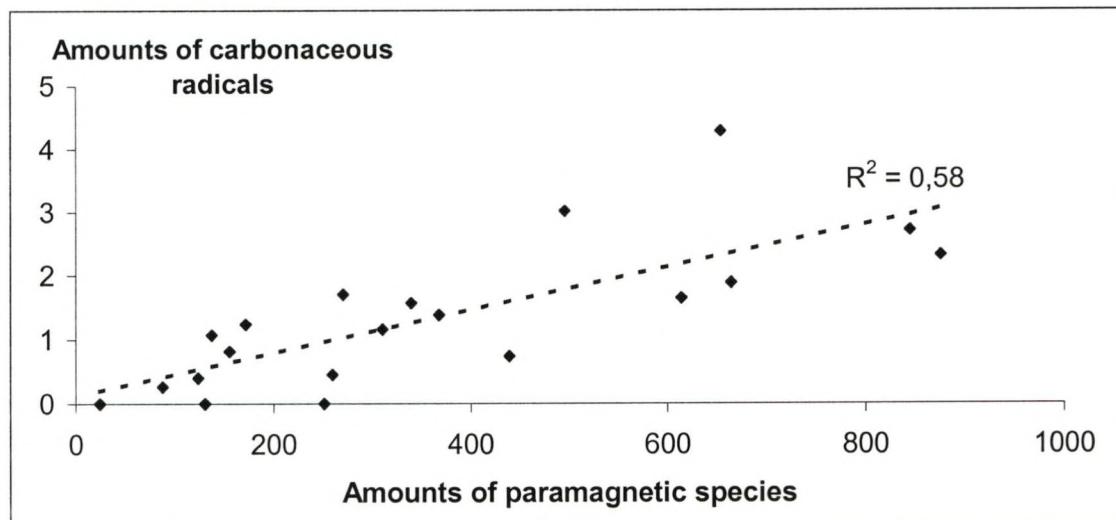


Figure 5 : Fe concentrations in aerosols versus amounts of paramagnetic species

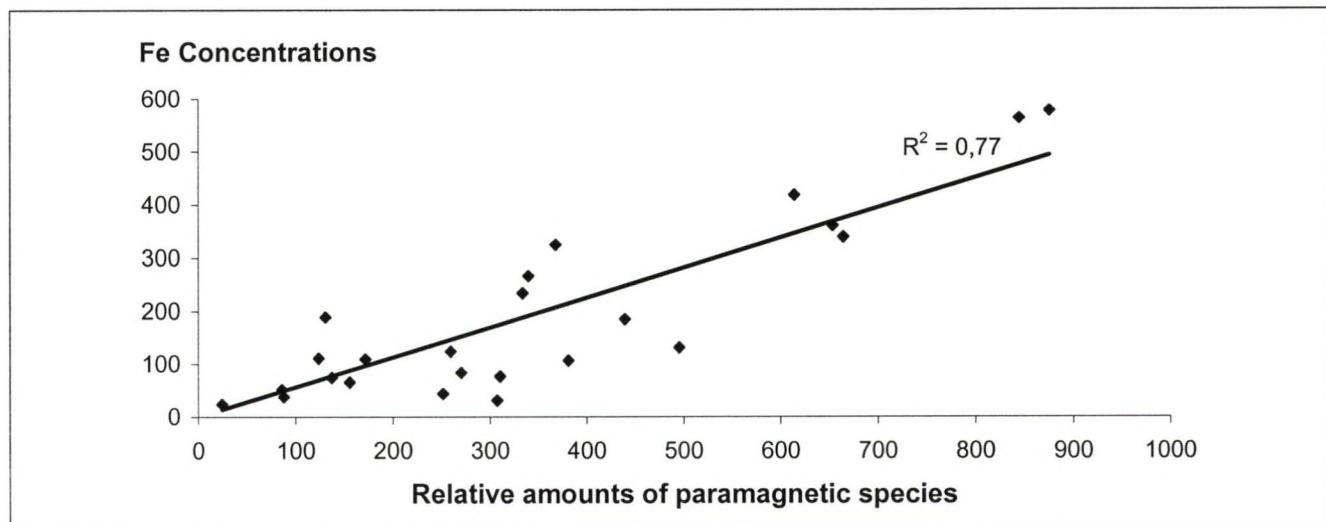


Figure 6 : 293 K EPR spectra for aerosols collected at Wimereux according to the wind direction

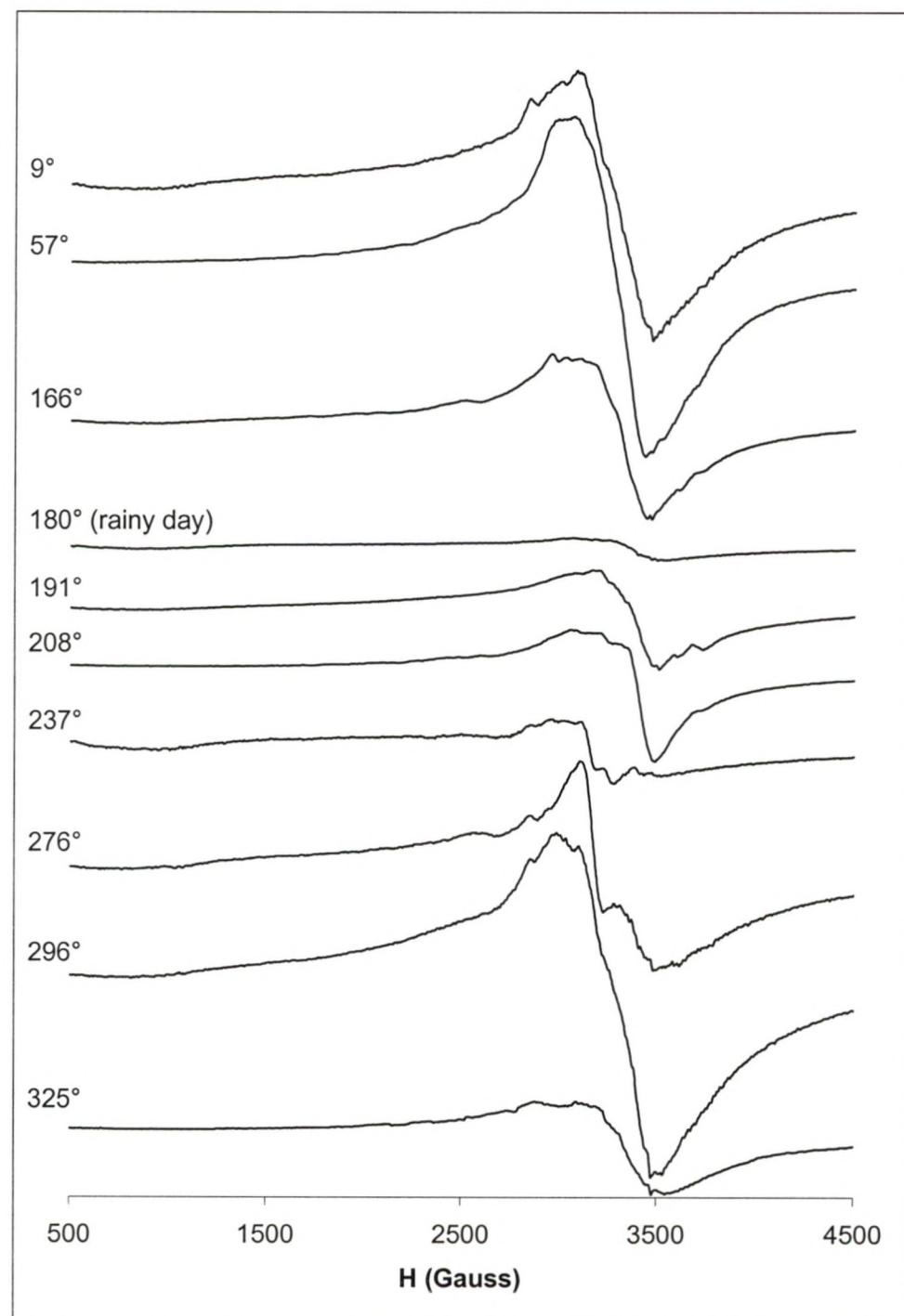


Figure 7 : 77 K EPR spectra for aerosols collected at Wimereux according to the wind direction

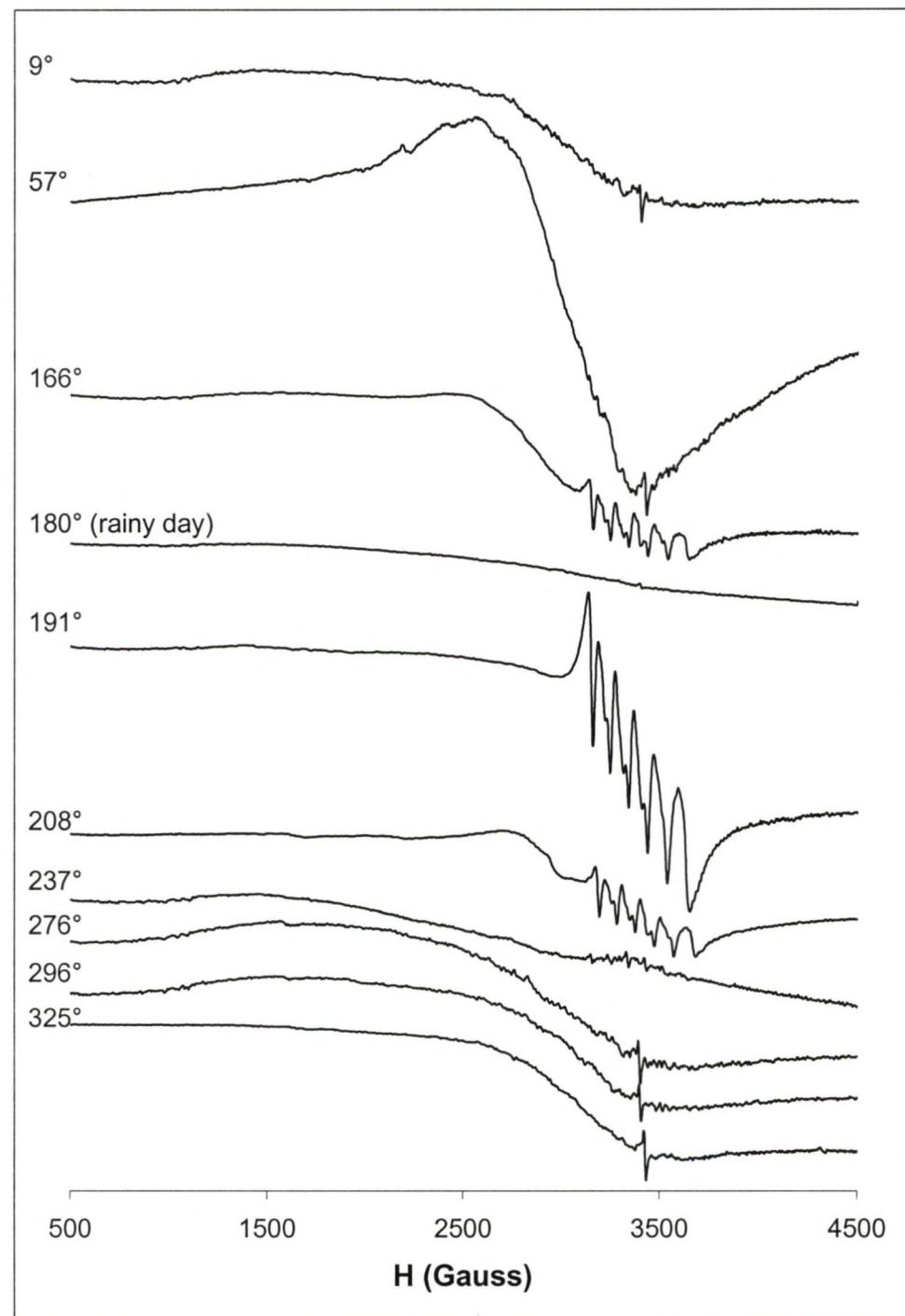


Figure 8 : Amounts of Mn<sup>2+</sup> ions versus the wind direction

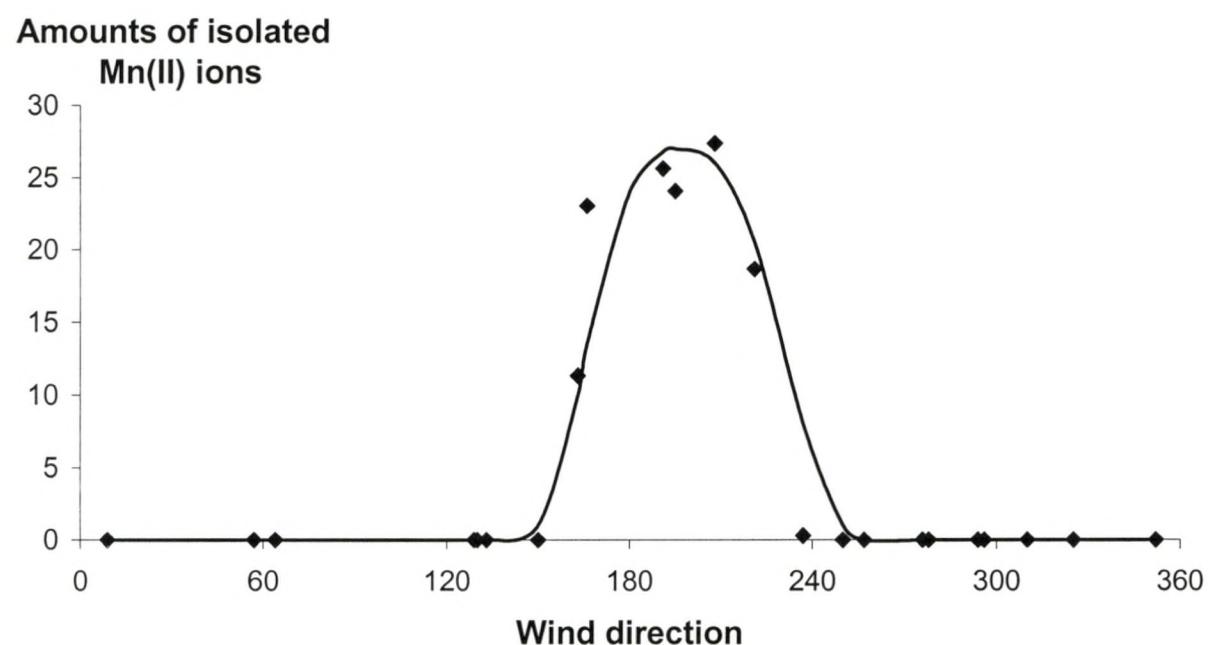


Figure 9 : 77 K EPR spectra of aerosols collected at SFPO site with a 5 stage plus back up (labelled 6) cascade impactor

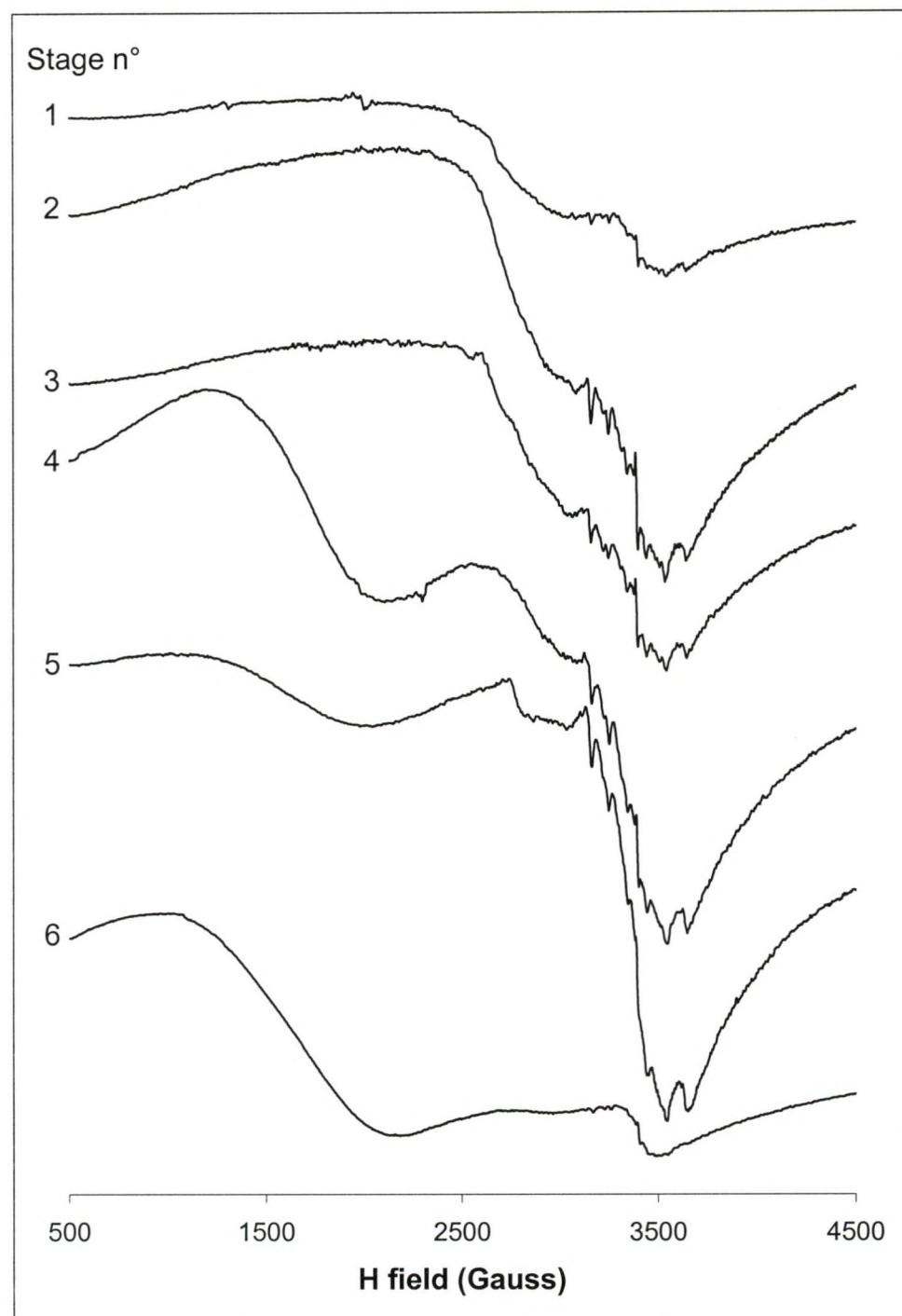


Figure 10 : Amounts of paramagnetic species and carbonaceous products versus size of particles at SFPO site

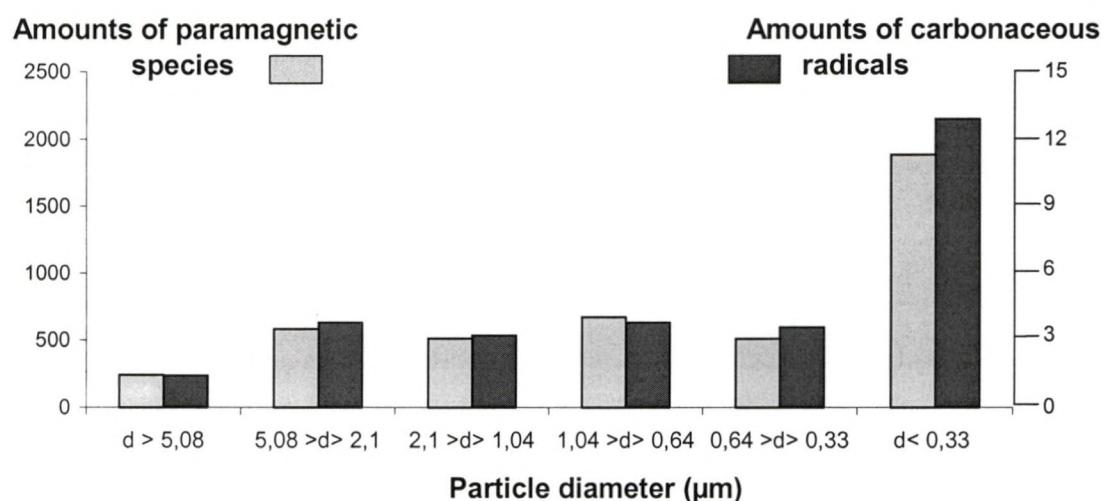


Figure 11 : 77K EPR spectra of aerosols collected at different distances of the FeMn metallurgy plant SFPO and under its influence

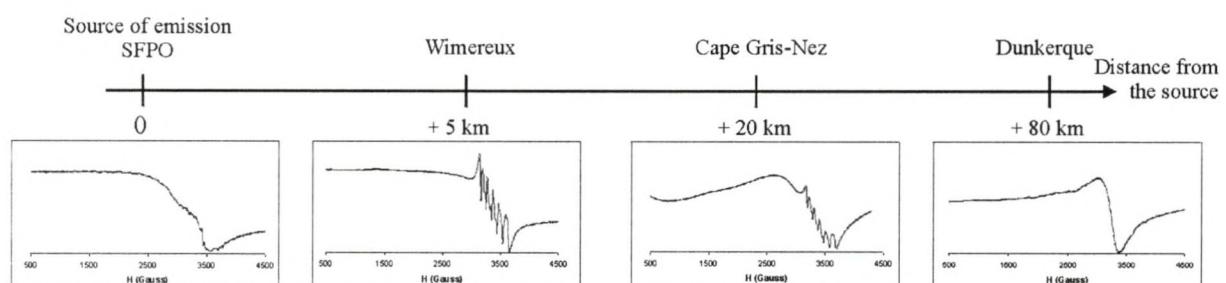
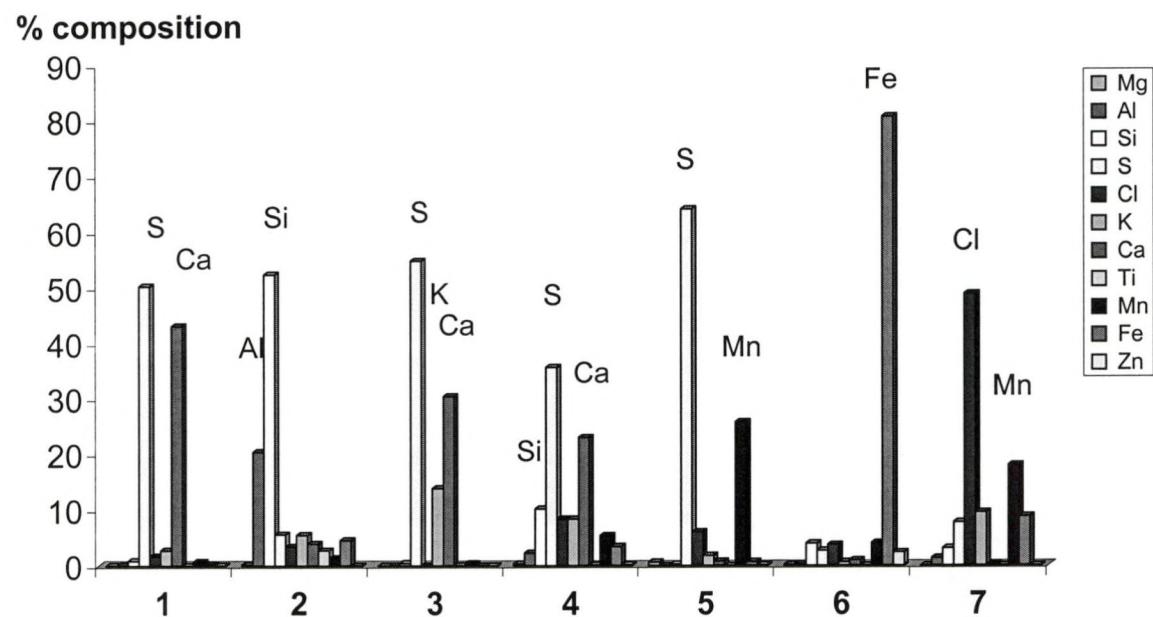


Figure 12 : Classes of particles in an atmospheric aerosol sample collected at Wimereux by S-SW winds



## 4.4 Analyse de la composition des aérosols et émissions particulières sur le littoral

### 4.4.1 Introduction

Dans le cadre du programme Interreg – Flandres "Particules atmosphériques polluantes sur le littoral franco-belge de la Mer du Nord : leur transport transfrontalier et leur impact sur l'environnement", quatre campagnes avaient été prévues sur l'étude des aérosols particulaires. Les deux premières campagnes, l'une effectuée en février-mars 1998 et l'autre de mars à novembre 1999, avaient pour but d'étudier :

- (i) les relations pouvant exister entre la composition des aérosols collectés dans le détroit du Pas de Calais (Cap Gris Nez) et leur origine.
- (ii) d'évaluer l'importance des sources d'émissions particulières métalliques non négligeables du fait de l'important complexe industriel de la zone dunkerquoise.

Les deux campagnes suivantes réalisées en juin-juillet 2000 et janvier-février 2001, avaient pour but essentiel d'évaluer les échanges particulaires transfrontaliers entre le nord de la France et la Flandre belge.

### 4.4.2 Campagne de Février-Mars 1998 :

Afin d'étudier dans les meilleures conditions les relations entre la composition des aérosols et leur origine, il nous a semblé intéressant de réaliser des prélèvement d'aérosols particulaires au niveau du Cap Gris Nez, ce qui avait l'avantage de collecter les échantillons soit d'origine marine, soit d'origine continentale, ou les deux à la fois (Angleterre), et les prélèvements pouvaient être considérés comme représentatifs des masses d'air arrivant sur ce site.

Le rapport de la DRIRE de 1998 met nettement en évidence que trois zones principales sont la cause des plus importants rejets industriels de poussières : la zone boulonnaise, la zone dunkerquoise ainsi que la région lilloise associée au bassin minier. De ce fait, trois points d'échantillonnages avaient été prévus entre ces zones sources et le Cap Gris Nez: le Mont Duez (N-E de Boulogne), le Platier d'Oye (W de Dunkerque) et St-Floris (W de Lille). Cette campagne réalisée entre le 16 février et le 10 mars 1998, nous a permis de ne retenir que les deux premiers sites après l'étude des rétrotrajectoires des masses d'air.

Les teneurs en éléments majeurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , C organique) relevées lors de cette campagne sont consignées dans la figure 1.

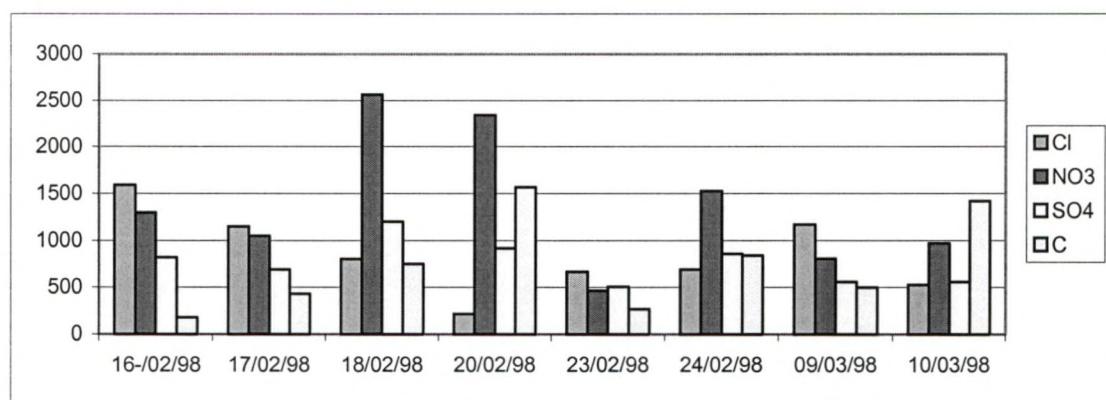


Fig.1 – Eléments majeurs au Cap Gris Nez

La prise en considération des rétrotrajectoires des masses d'air relatives aux échantillons récupérés sur les trois premiers étages de l'impacteur en cascade, montre que ces aérosols sont en majeure partie d'origine marine (16/02 ; 17/02 ; 23/02 et 09/03) confirmé par une valeur élevée du rapport  $\text{Cl}^-/\text{C}_{\text{org}}$  (Fig.2) et caractérisé également par la taille de leurs particules supérieure au micron, ce qui n'est pas le cas pour les autres prélèvements.

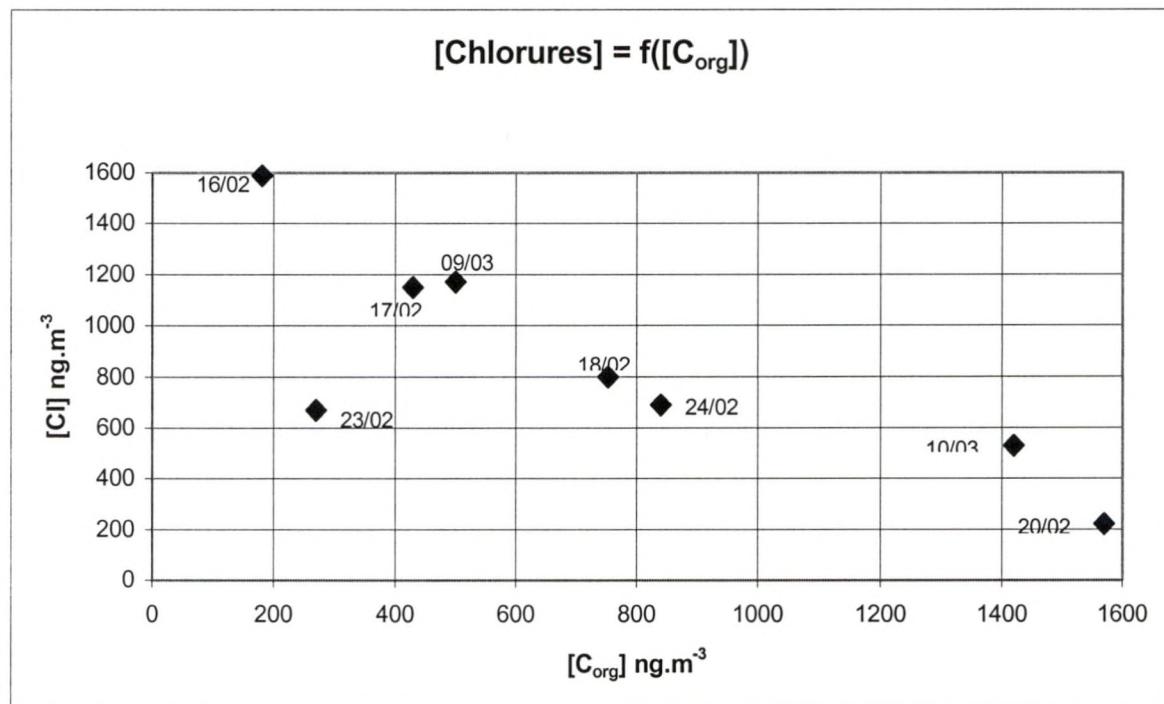


Fig.2

L'étude des rétrotrajectoires nous conforte dans cette affirmation :

- 16/02 Atlantique + Sud de l'Angleterre
- 17/02 Côte est de l'Angleterre
- 23/02 Atlantique Nord + Irlande + SW Angleterre + Manche
- 09/03 Côtes belges + Nord de la France

La caractérisation des aérosols d'origine continentale est parfaitement mise en valeur par une répartition granulométrique centrée sur les aérosols de taille submicromique ainsi que par une teneur en carbone organique élevée et associée à une teneur en chlorure relativement faible, caractéristiques des émissions anthropiques. C'est ainsi que le 18/02, et le 20/02, nous relevons une majorité de fines particules  $<1\mu$ , d'origine boulonnaise, alors que le 10/03, l'origine est dunkerquoise, caractérisée par une importante teneur en ions sulfates de taille inférieure au micron et par la masse d'air d'origine scandinave.

#### 4.4.3 Campagne de Mars à Novembre 1999

Au cours de cette campagne, les prélèvements ont été réalisés à Dunkerque (site des Darses) par filtration totale, et nous ont permis à partir d'une trentaine d'échantillons :

- D'évaluer les concentrations en anions majeurs (chlorure, nitrate, sulfate) (Fig.3), ainsi que celles de trois éléments (fer, manganèse, cuivre) Fig.4)
- De relier les teneurs obtenues à leurs sources d'émission à l'aide des données météorologiques Fig.5)
- De dégager les tendances de pollution en fonction des résultats obtenus.

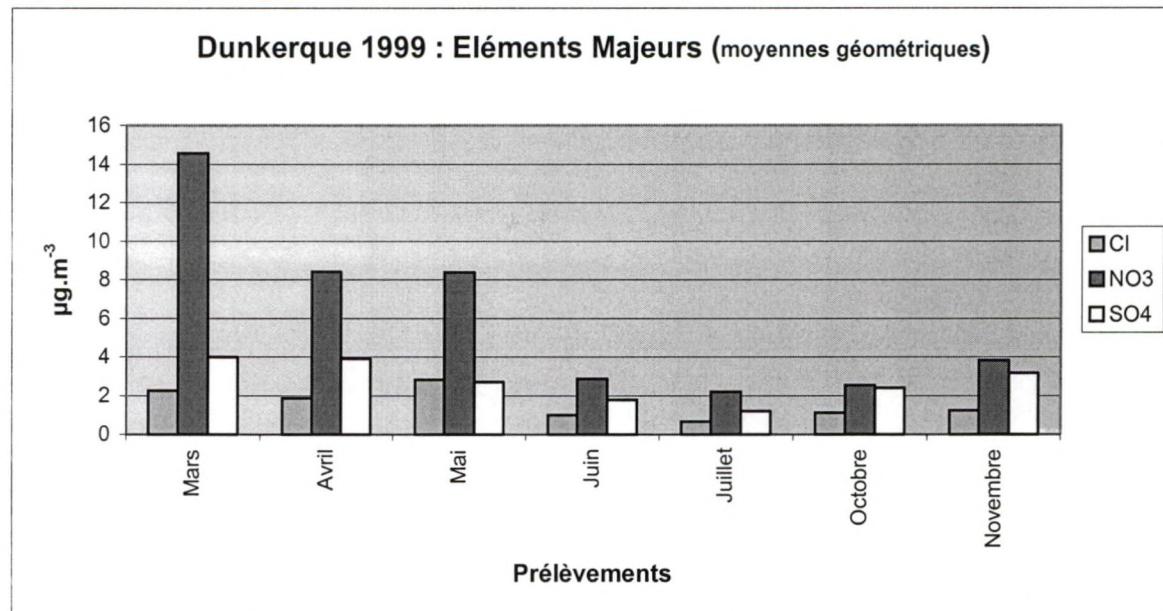


Fig.3

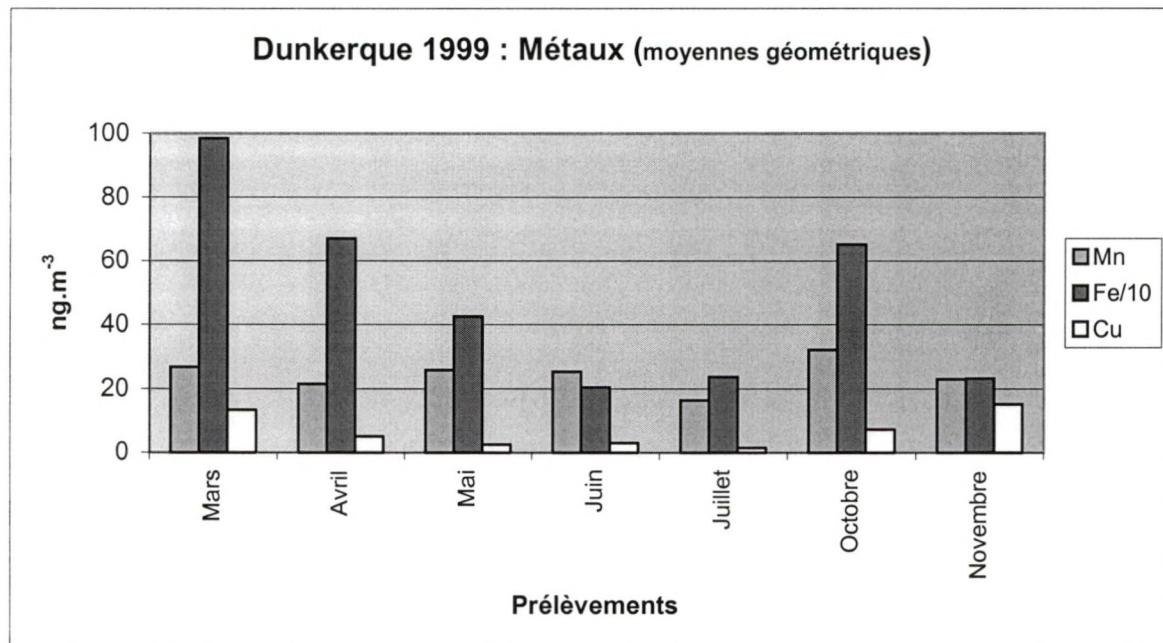
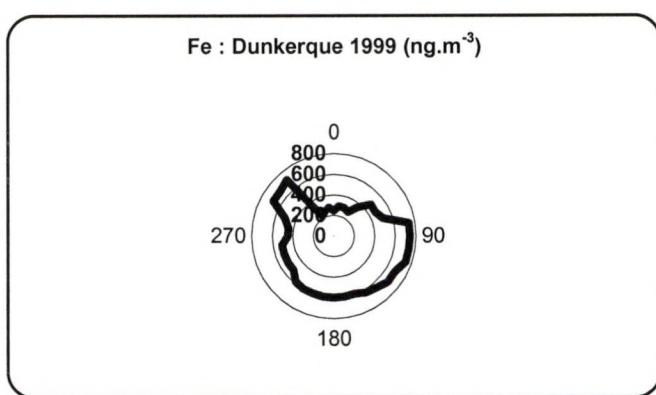
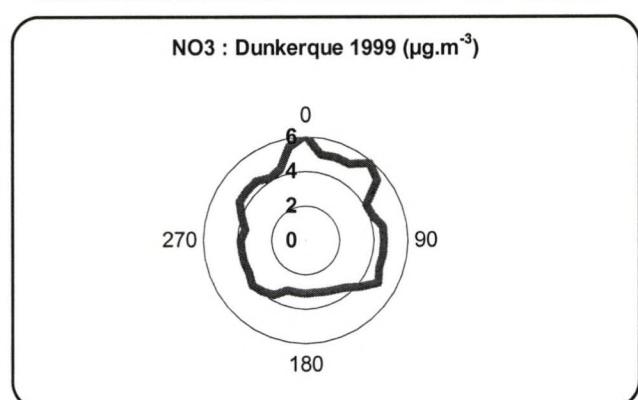
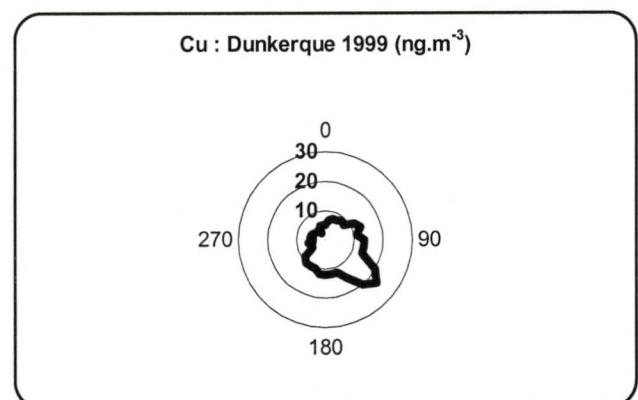
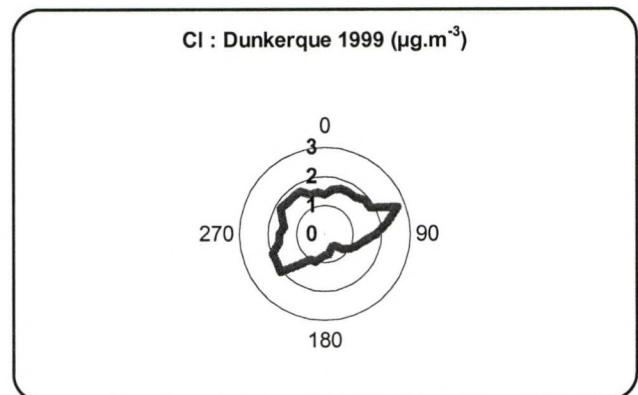


Fig.4

Nous pouvons constater à partir de ces résultats l'influence saisonnière sur les teneurs aussi bien en éléments majeurs qu'en éléments métalliques. En effet ces teneurs décroissent lorsque l'on aborde la période estivale, étant donné que les vents dominants sont à cette époque de N-NE et S-SW, et dans ces conditions notre point de prélèvement n'est pas soumis directement à l'influence de la zone industrielle, ce qui n'est plus le cas en dehors de cette période. La figure 5 nous donne un aperçu de l'importance de l'évolution de la teneur de nos différents éléments en fonction de la direction des vents



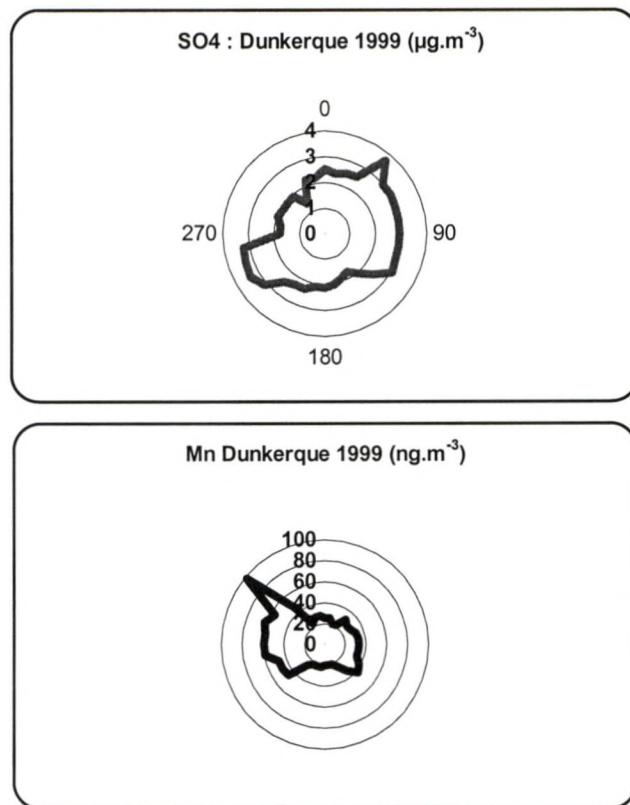


Fig.5

Cette étude a mis en évidence que le rapport  $[\text{SO}_2]/[\text{SO}_4^{2-}]$  augmentait de façon significative au cours des mois d'été, ce qui permet d'évaluer, dans une certaine mesure, l'influence des conditions météorologiques sur la transformation du  $\text{SO}_3$  en sulfate. Une étude portant sur un plus grand nombre d'échantillons englobant les effets saisonniers, permettrait de vérifier la validité de cette tendance.

#### 4.4.4 Campagne de Juin-Juillet 2000

Cette campagne effectuée du 16 juin au 22 juillet 2000 avait pour but essentiel d'évaluer les échanges transfrontaliers. A cet effet, les prélèvements ont été réalisés en continu en même temps à Dunkerque (site des Darses) et à Les Moëres. Les aérosols particulaires ont été échantillonnés par filtration totale et impaction en cascade sur filtres cellulose, et par filtration totale sur filtre Nuclépore pour une étude par MEB.

Les analyses réalisées à ce jour concernent les anions majeurs qui nous montrent l'influence et l'importance des vents (Fig.6).

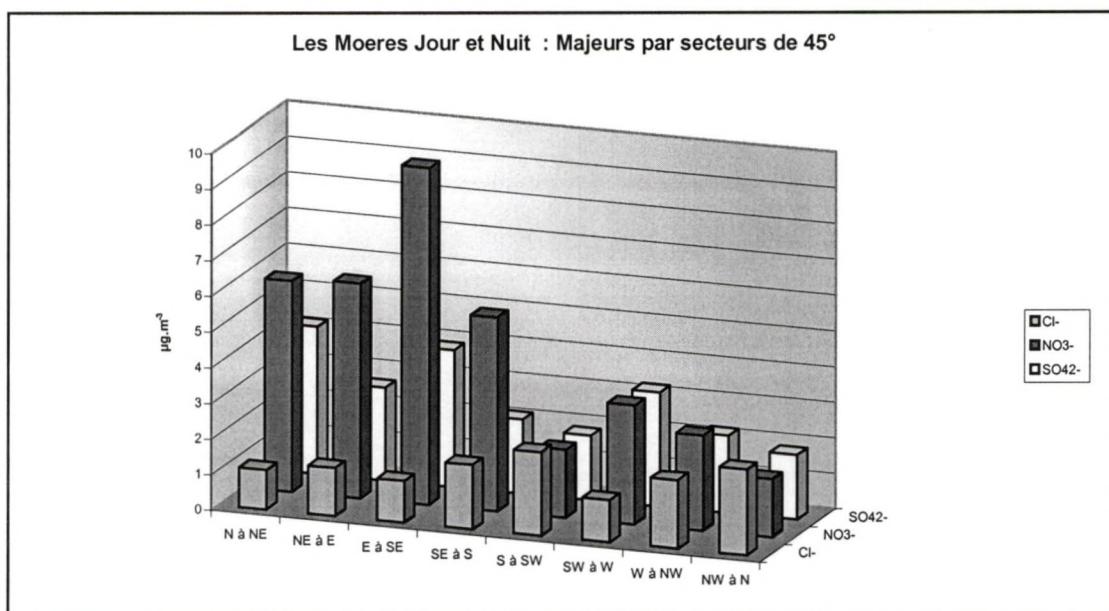
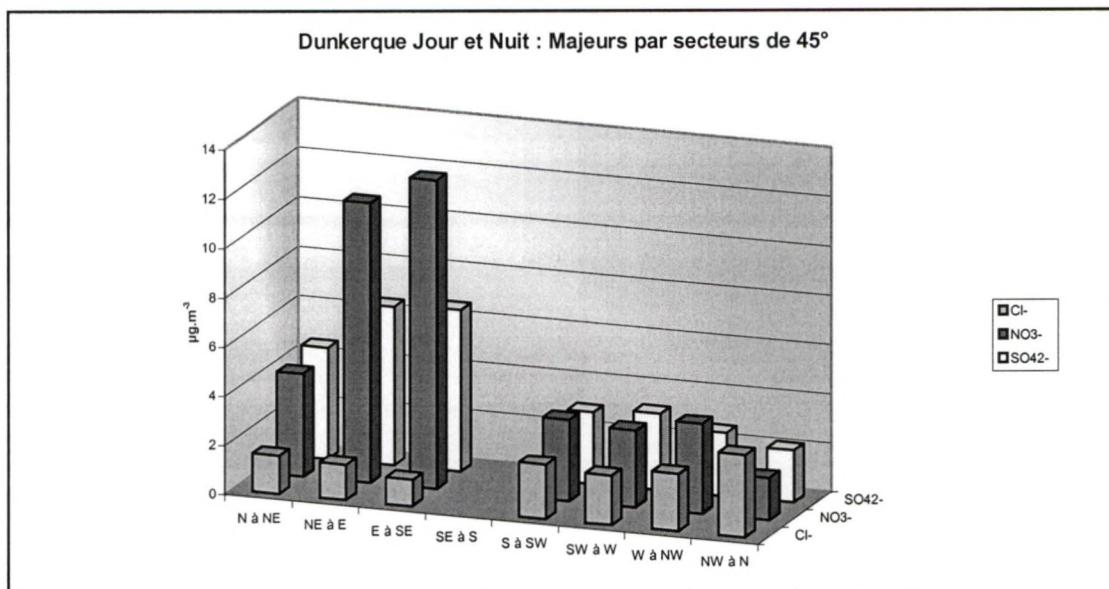
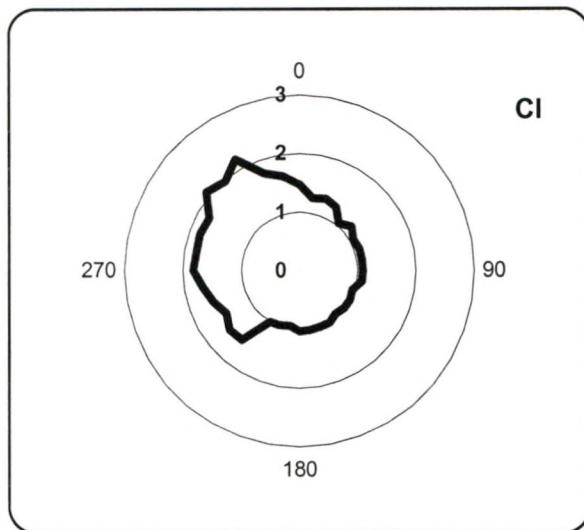


Fig.6

Il apparaît nettement à travers ces résultats, que les teneurs en éléments majeurs sont nettement prépondérantes pour des vents de NE à SE-S pour atteindre des valeurs maximales pour des directions de vent d'E à SE, notamment en ions sulfate et nitrate. Par ailleurs, les teneurs en ces deux espèces d'ions sont plus importantes aux Moëres pour des vents de W, ce qui est normal étant donné la position géographique de ce point de prélèvement par rapport à Dunkerque.

La figure suivante (Fig.7) permet de mettre en évidence de façon plus précise l'évolution des teneurs en ions majeurs en fonction de la direction des vents pour nos deux sites de prélèvements mis en place au cours de cette campagne.

DUNKERQUE : Jour – Nuit  
Moyennes géom. ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )



LES MOERES : Jour - Nuit  
Moyennes géom. ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )

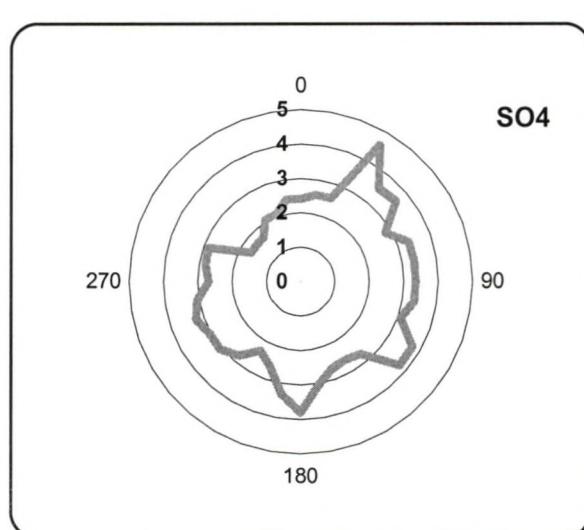
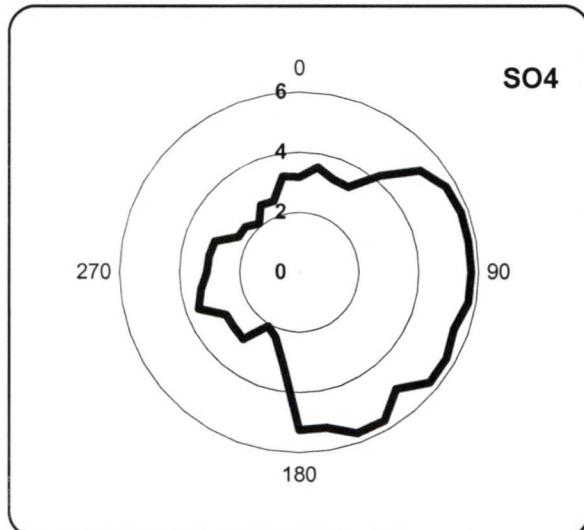
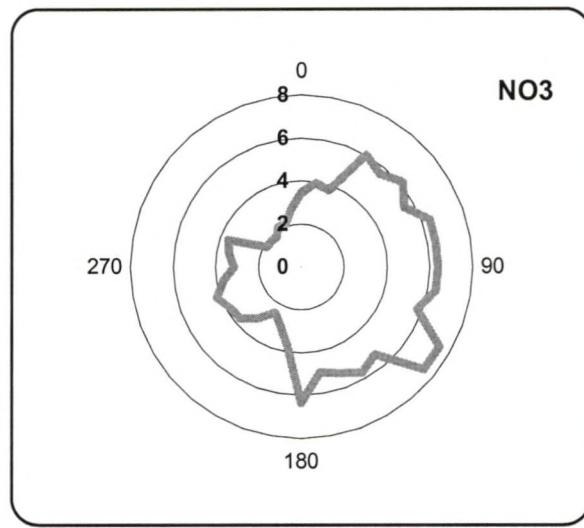
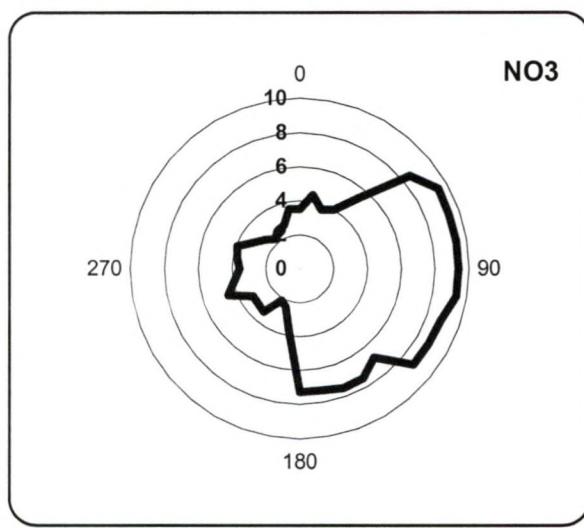
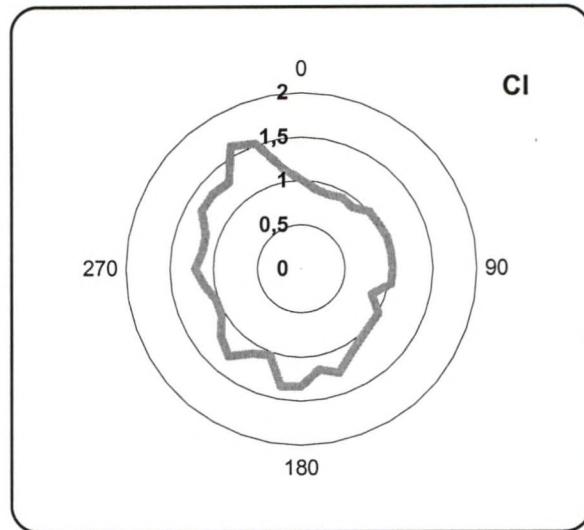


Fig.7

Si nous observons l'évolution des teneurs en ions sulfate et nitrate, nous constatons qu'elles évoluent de façon uniforme pour les trois campagnes considérées, et qu'elles affichent une parfaite corrélation comme le montre la figure 8

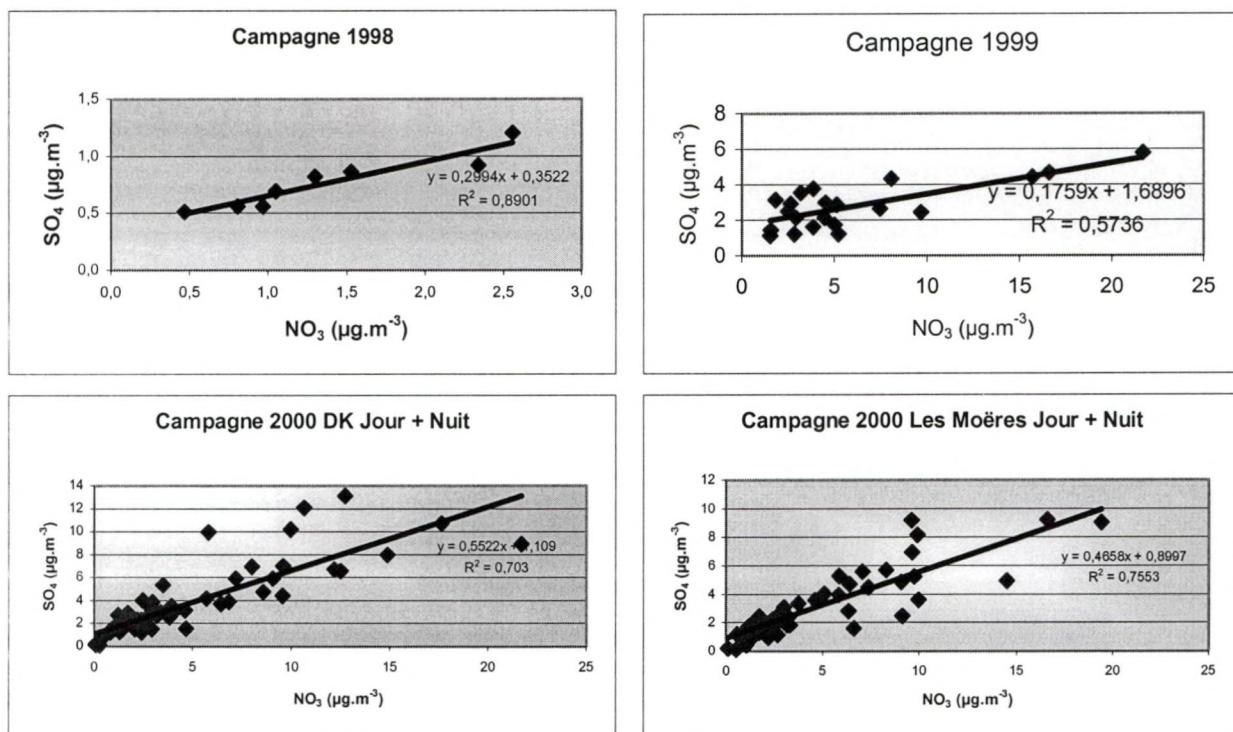


Fig8

Les analyses en cours actuellement permettront d'obtenir des résultats plus significatifs concernant les échanges transfrontaliers notamment grâce à la connaissance de la distribution granulométrique de certains éléments métalliques lors de leur prélèvement par impaction en cascade, ainsi que leur caractérisation physico-chimique par l'étude par microscopie électronique à balayage.

## V- PROMOTION ET VALORISATION DU PROJET

Des actions de sensibilisation sont régulièrement menées par l'ensemble des membres du programme (Opal'Air, Université du littoral, VLIZ...), actions d'information en direction de la presse locale et régionale réalisées lors des diverses campagnes de mesures afin de mobiliser un large public aux problèmes de la qualité atmosphérique et notamment de transport des particules polluantes.

Par ailleurs, outre l'organisation de conférences (cf. rapport d'activités du 24 novembre 2000, chapitre IV), l'accent a été plus récemment mis sur la réalisation d'un site internet de présentation du programme INTERREG, accessible à l'adresse ci-dessous :

→ <http://mren.univ-littoral.fr/INTERREG/>

Ce site réunit nos partenaires "transfrontaliers" mobilisés autour de ce projet et permet facilement d'accéder aux sites de chacun d'entre eux, ce qui favorise ainsi les échanges et accélère la mise en commun des travaux et informations.

Nous vous rappelons les principaux sujets développés :

- 1- La présentation du projet, avec ses tenants et aboutissants (cf. Chapitre I de ce rapport)
- 2- Les rapports scientifiques sur les premiers travaux, à savoir :
  - les campagnes de l'hiver 1998 (Nord-Pas de Calais, Belgique)
  - les campagnes réalisées en 1999-2000 (Cap Gris-Nez, zone frontalière)
  - ... ainsi qu'un espace d'échanges.
- 3- Des liens vers nos partenaires (qui ils sont, leurs missions...)
- 4- La mise en images et description des techniques et procédés utilisés

L'architecture du site du programme « Interreg Nord-Pas de Calais – Flandres » est d'ores et déjà terminée. Vous trouverez d'ailleurs en annexe la page « index » du site.

L'accès direct à une version intégrale en français ainsi qu'en anglais sera achevé d'ici le 31 juillet 2001.

## **ANNEXE**



(1998-2001)

# POLLUTING ATMOSPHERICAL PARTICLES OVER THE FRENCH-FLEMISH NORTH SEA COAST

TRANSPORT & IMPACT

Partners :



English  
*version*



Française  
*version*

PRESENTATION

RESULTS

PARTNERS

INSTRUMENTATION

**The ambition of the project is to increase the relative knowledge to the phenomenon of borderline transport of aerosols to marine and terrestrial levels.**

Maison de la Recherche en Environnement Naturel (MREN)  
32, avenue du Maréchal FOCH - 62930 WIMEREUX  
Tel : +33 (0)3. 21 996 400 - Fax : +33 (0)3. 21 996 401

#### Informations pratiques

Dernière mise à jour : février 2001  
Webmaster

Rapport d'activités II – juin 2001

## **VI- BILAN ET PERSPECTIVES**

*Suite à ce programme financé par Interreg II, l'ensemble des partenaires s'est mobilisé pour étendre le consortium à des utilisateurs finaux, en particulier :*

- associations spécialisées dans la prévention de la pollution atmosphérique,
- collectivités,
- institutions spécialisées dans le problème de santé publique.

*... et ce, en vue de soumettre une proposition dans le cadre d'Interreg III, dont nous présentons ci-dessous les grandes lignes.*

### **6.1 Air quality and aerosol: who pollute whom?**

#### **6.1.1 Context**

PM2.5 and PM10 European regulation.

#### **6.1.2 Objectives**

- 1) Metrology: improve PM2.5 and PM10 data
- 2) From abundance maps to the sources: de-convolute local generation and external inputs.
- 3) On line information on the aerosol loading?
- 4) Associate end users

### **6.2 Methodology and associated tasks**

#### **6.2.1 Metrology**

- 1) synergy between in-situ data.
- 2) space remote sensing as a complementary tool:
- 3) study alternative methods for in situ PM measurements (such as optical measurements).
- 4) evaluate the contribution of lidar measurements

#### **6.2.2 Transport**

- 1) make available regional models for air- mass transport and add aerosol advection
- 2) back trajectory to identify the sources
- 3) aerosol chemical composition of the aerosol to better know their origins.
- 4) compare with emission data at the sources.

#### **6.2.3 Information**

- 1) Web page of the project
- 2) Relevant data base
- 3) Use internet to provide relevant informations on aerosols.

