

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE : 14/DS/2020

SERIE :01/CH/2020

UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

SOUTENANCE DE MEMOIRE
PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES

**CARACTERISATION ET ORIGINE DES PM₁₀ ET DES ELEMENTS
METALLIQUES DANS UNE Zone URBAINE DE LA VILLE DE
CONSTANTINE**

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE, PHYSIQUE ET ENVIRONNEMENT

Présenté par :

M^{me} BENCHARIF MADANI FAIROUZ

EPOUSE BENHIZIA

Soutenu le : 13 février 2020

Devant le Jury :

Président : Mr BOULKAMH Abdelazziz

Rapporteur : Mr ALI-KHODJA Hocine

Examineur : Mr CHIKHI Mostafa

Examineur : Mme ZOUAGHI Razika

Examineur : Mr DJEBABRA Mebarek

Examineur : Mr BOUSBA Salim

Pr Université Frères Mentouri Constantine 1

Pr Université Frères Mentouri Constantine1

Pr Université Salah Boubnider Constantine 3

Pr Université Frères Mentouri Constantine 1

Pr Université de Batna 2

M.C.A Université Salah Boubnider Constantine 3

Remerciement

Ce manuscrit est le résultat de mon travail de thèse, réalisé dans le laboratoire de pollution et traitement des eaux (LPTE), Je tiens à exprimer mon immense gratitude à toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail de recherche.

Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui ont accepté de rapporter et de juger ce manuscrit, J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Boulkamh Abdeaziz pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je suis très reconnaissante envers Madame Zouaghi Razika d'avoir accepté de participer au jury en tant qu'examinateur. Je remercie également Monsieur Chikhi Mostapha, Monsieur Bousba Salim et Monsieur Djebabra Mebarek d'avoir accepté de juger mon travail de thèse.

J'adresse mes remerciements particulièrement au Pr Ali-khodja Hocine pour l'encadrement de cette thèse, merci pour m'avoir donné envie à la recherche dans le domaine de la pollution atmosphérique, et pour votre patience illimitée, car malgré toutes vos occupations, vous étiez toujours disponible pour moi et toute l'équipe du laboratoire (LPTE), toujours présent pour m'aider à résoudre les problèmes que j'ai rencontrés durant la thèse. C'était vraiment un grand plaisir de travailler avec vous et pour moi c'est une chance de vous avoir eu comme directeur de thèse.

Je tiens également remercier tous mes collègues thésards du laboratoire LPTE (Kemouche amina, Lokorai kenza, Terrouche ahmed, Naidja lamri et Bouziane mokhtar) qui ont contribué, chacun à sa manière à l'ambiance amicale qu'ils font régner au laboratoire, et pour leur profonde sympathie.

Je tiens particulièrement à faire part du plaisir que j'ai eu à vous côtoyer, pour les merveilleux moments d'entraides, et de discussions. Merci à Terrouche ahmed, pour m'avoir dépanné lorsque j'en ai eu besoin et m'avoir accompagné au début de la campagne de mesure plusieurs fois sur terrain. Un merci spécial à Amina pour son aide précieuse pour l'analyse chimique de mes échantillons ainsi qu'à ces conseils judicieux. Merci du fond du cœur à Kenza pour tous les bons moments que nous avons partagés ensemble, un très grand merci à Lamri et Mokhtar pour leurs conseils, leurs encouragements et leur bonne humeur quotidienne.

Mes remerciements sont aussi destinés à ma famille, ma belle-famille et tous mes amis pour m'avoir soutenu.

Enfin, mais peut-être j'aurais dû commencer par les personnes qui comptent le plus pour moi, ma petite famille (mon mari Nabil et mes enfants Sara, bouchra et Atef).

Je voudrais sincèrement remercier du fond du cœur et pour qui, aucune formule ne serait assez forte : mon mari Nabil qui a toujours subi avec le sourire et un grand dévouement les difficultés

énormes qu'on a rencontrées lors des prélèvements sur le terrain : installation, réparation du préleveur de poussière, changement des filtres, montées et descentes du toit où est placé le préleveur, il n'a jamais cessé de m'appuyer et de m'encourager dans tous ce que je faisais, il m'a aidé à m'accrocher et à ne pas abandonner.

Une pensée très particulière à mes défunts parents à qui je dédie ce mémoire.

Je voudrais aussi remercier le personnel de l'Institut d'évaluation environnementale et de recherche sur l'eau (IDAEA-CSIC, Barcelone, Espagne) pour nous avoir fourni les filtres et réaliser les analyses chimiques.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	
1. Problématique de la pollution atmosphérique particulaire en milieu urbain	5
2. L'enjeu de l'étude des particules atmosphériques	6
3. La pollution de l'air en Algérie	10
3.1. Les dispositifs de surveillance des particules en Algérie	11
3.2. État de la pollution particulaire en Algérie	12
CHAPITRE II : LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES	
1. Propriétés physico-chimiques des particules	14
1.1. Définition et origine des particules	14
1.2. Classification des particules	14
1.2.1. Classification selon la granulométrie	14
1.2.2. Classification selon l'origine	15
1.2.3. Classification selon le mode de formation	16
1.3. Temps de séjour des particules	18
1.4. Composition des particules atmosphériques	20
1.4.1. La matière minérale	22
1.4.2. Les espèces carbonées	22
1.4.3. Les espèces ioniques	23
1.4.4. Les éléments métalliques	23
1.5. Effets toxiques des métaux particuliers	24
1.6. Différentes sources de métaux	26
1.6.1. Sources naturelles	26
1.6.2. Sources anthropiques	28
CHAPITRE III : IDENTIFICATION DES SOURCES DES PARTICULES METALLIQUES	
1. Identification des sources des éléments métalliques : Introduction	35
2. Différentes méthodes d'identification des sources	35
2.1. Les méthodes exploratrices	36
2.1.1. Facteurs d'enrichissement	36

2.1.2. Rapports élémentaires	37
2.2. Les méthodes statistiques multivariées	41
2.2.1. Principe fondamental de conservation de la masse	42
2.2.2. Les différents modèles récepteurs	42
2.2.3. Quelques études dans le monde sur l'identification des sources	43
2.3. L'analyse en composantes principales	45
2.3.1. La matrice de corrélation	45
2.3.2. L'étape d'extraction	46
2.3.3. La matrice factorielle	48
2.3.4. La phase de rotation	48

CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES

1. Présentation du site d'étude	49
1.1. Introduction	49
1.2. Description de la région d'étude	49
1.3. Météorologie	50
2. Prélèvement des échantillons	51
2.1. Appareil de prélèvement : L'échantillonneur HVS (Tisch Environmental TE-6070)	51
2.2. Protocole d'échantillonnage	53
3. Analyse chimique	54
3.1. Choix du type de filtre utilisé	54
3.2. Protocole de digestion	54
3.2.1. Protocole de digestion choisi	56
3.2.2. Nettoyage du matériel de laboratoire	57
3.3. Éléments analysés	58
3.4. Choix des techniques d'analyse	58
3.4.1. Analyse par ICP-MS pour les éléments traces	59
3.4.2. Analyse par ICP-AES pour les éléments majeurs	61
4. Modèles numériques utilisés	64
4.1. Le modèle HYSPLIT	64
4.2. Les cartes d'aérosols BSC/DREAM	65

CHAPITRE V : PRÉSENTATION ET ANALYSE DES RÉSULTATS DE LA CAMPAGNE DE MESURE

Caractérisation des particules sur le site	66
1.1. Données météorologiques	66
Concentrations des PM ₁₀	66
1.2. Comparaison des concentrations des PM ₁₀ avec la littérature	67
1.2.1. Variations saisonnières des PM ₁₀	68
1.3. Composition des éléments métalliques	75
1.4. Variations saisonnières des éléments métalliques	79
1.5. Effets de la pluviométrie sur les concentrations des éléments métalliques	81
1.6. Comparaison des concentrations des éléments métalliques avec la littérature	83

CHAPITRE VI : IDENTIFICATION DES SOURCES DES PM₁₀ A L'AIDE DE METHODES EXPLORATRICES ET DU MODELE RECEPTEUR ET DISCUSSION

1. Identification des sources des particules fines PM ₁₀	85
1.1. Facteurs d'enrichissement	85
1.1.1. Facteurs d'enrichissement par rapport à la source crustale	85
1.1.2. Facteurs d'enrichissement par rapport à la source marine	89
1.2. Corrélations des éléments métalliques	89
1.3. Calcul des rapports élémentaires de caractérisation	94
1.4. Analyse en composantes principales ACP	97
1.4.1. Généralités	97
1.4.2. Application de l'analyse ACP au jeu de données	99
1.4.3. Les composantes extraites de l'analyse ACP	100

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale	105
---------------------	-----

Perspectives	107
--------------	-----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	108
------------------------------------	------------

ANNEXES	140
----------------	------------

Liste des abréviations

ACP : Analyse en composantes principales

BC : Black Carbon

BSC/DREAM: Barcelona Supercomputing Center- Dust REgional Atmospheric Model

CE : Carbone élémentaire

CID : Charge Injection Device

CMB: Chemical Mass Balance

CO: Carbone Organique

COV : Composé Organique Volatile

D_p : Diamètre des particules

ETM : Eléments en traces métalliques

ED-XRF : Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

FA: Factor Analysis

FCC: Fluid catalytic converter

FE : Facteur d'Enrichissement

FAAS : Flame Atomic Absorption Spectroscopy

GFAAS: Graphite furnace atomic absorption spectroscopy

HAP: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HF: Acide Fluorhydrique

HR-ICP-MS: High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

HREE's: Heavy Rare-Earth Elements

HYSPLIT: HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory

IARC: International Agency for Research on Cancer

INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis

ICP-AES: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ICP-OES: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry

KMO : Paramètre de Keyser-Meyer-Olkin

PNAE-DD : Plan National d'Actions pour l'Environnement et le Développement Durable

LREE's: Low Rare Earth Elements.

MLRA: Multi-Linear Regression Analysis

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration

NO_x : Les oxydes d'azote

Liste des abréviations

OMS : Organisation mondiale de la santé

PCA : Principal Component Analysis

PGE : Platine Group Elements

PM : Particulate Matter

PM₁₀ : Matière particulaire de diamètre inférieur à 10 µm

PM_{2,5} : Matière particulaire de diamètre inférieur à 2,5 µm

PM_{1,0} : Matière particulaire de diamètre inférieur à 1,0 µm

PM_{0,1} : Matière particulaire de diamètre inférieur à 0,1 µm

PMF: Positive Matrix Factorisation

PIXE: Particle-Induced X-ray Emission

REE's: Rare Earth Elements

SAA: Spectroscopy atomic Absorption

SIA: Secondary Inorganic Aerosols

TSP : Total Suspended Particle

UCC : Upper Crust Composition

XRF : X-Ray fluorescence

List des Figures

Figure 1 : Classement global des facteurs de risque de décès pour toutes les causes et pour tous les âges et sexes en 2015 (Source : State of Global Air, 2017)	5
Figure 2 : Pénétration des particules dans l'appareil respiratoire	7
Figure 3 : L'impact de l'exposition aux particules sur la santé (Kim et al., 2015)	8
Figure 4 : Géolocalisation des études d'attribution des sources pour les PM10 et PM2.5 dans le monde (Karagulian F, 2015)	12
Figure 5 : Sources et processus de formation des particules influençant la distribution en taille et la composition chimique des particules atmosphériques (adapté de Raes, et al., 2000)	18
Figure 6 : Table périodique des éléments. Le fonds grisé correspond aux 41 métaux de masse volumique supérieure à 5 g.cm ³ et le cercle indique les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents (Lamaison, 2006)	23
Figure 7 : Schéma des différentes méthodes d'identification des sources (European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models, révision 2019)	41
Figure 8 : Classement des différents modèles récepteur selon le degré de connaissances requises sur les sources de pollution avant modélisation (Viana, et al., 2008)	42
Figure 9 : Types de variance rapportés dans la matrice factorielle	45
Figure 10 : Localisation géographique de la région d'étude	50
Figure 11 : Moyennes mensuelles des températures et précipitations à Constantine	50
Figure 12 : Localisation du site du prélèvement	51
Figure 13 : Echantillonneur des PM ₁₀ : Tich Environmental modèle 6070	52
Figure 14 : Photos des différentes parties du collecteur TE 6070	53
Figure 15 : Représentation schématique du principe d'analyse par ICP	60
Figure 16 : Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS (Thermo Fisher Scientific modèle X-Series 2)	61
Figure 17 : Spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-AES (Thermo Fisher Scientific modèle ICAP650)	62
Figure 18 : Variation temporelle des concentrations journalières moyennes de PM ₁₀	67
Figure 19 : Concentration des PM ₁₀ pour différentes saisons	69
Figure 20 : Variations mensuelles de la concentration en PM ₁₀ et des précipitations	69
Figure 21 : Rose des vents pour différentes saisons	71
Figure 22 : L'événement de poussières désertiques du 15/04/2015 à 12 UTC, (à gauche) rétrotrajectoire développée par HYSPLIT à une altitude de 750, 1500 et 2500 m au-dessus du	

Liste des illustrations

- niveau de la mer pour un temps de remontée de 5 jours, (à droite) Concentrations des poussières désertiques modélisées par BSC/Dream forecast : Barcelona Super Computing Centre / Dust Regional Atmospheric Model 72
- Figure 23 : L'événement de poussières désertiques du 03/05/2015 à 12 UTC, (à gauche) rétrotrajectoire développée par HYSPLIT à une altitude de 750, 1500 et 2500 m au-dessus du niveau de la mer pour un temps de remontée de 5 jours, (à droite) Concentrations des poussières désertiques modélisées par BSC/Dream forecast : Barcelona Super Computing Centre / Dust Regional Atmospheric Model 73
- Figure 24 : L'événement de poussières désertiques du 15/05/2015 à 12 UTC, (à gauche) rétrotrajectoire développée par HYSPLIT à une altitude de 750, 1500 et 2500 m au-dessus du niveau de la mer pour un temps de remontée de 5 jours, (à droite) Concentrations des poussières désertiques modélisées par BSC/Dream forecast : Barcelona Super Computing Centre / Dust Regional Atmospheric Model 73
- Figure 25 : L'événement de poussières désertiques du 01/09/2015 à 12 UTC, (à gauche) rétrotrajectoire développée par HYSPLIT à une altitude de 750, 1500 et 2500 m au-dessus du niveau de la mer pour un temps de remontée de 5 jours, (à droite) Concentrations des poussières désertiques modélisées par BSC/Dream forecast : Barcelona Super Computing Centre / Dust Regional Atmospheric Model 74
- Figure 26 : L'événement de poussières désertiques du 06/10/2015 à 12 UTC, (à gauche) rétrotrajectoire développée par HYSPLIT à une altitude de 750, 1500 et 2500 m au-dessus du niveau de la mer pour un temps de remontée de 5 jours, (à droite) Concentrations des poussières désertiques modélisées par BSC/Dream forecast : Barcelona Super Computing Centre / Dust Regional Atmospheric Model 74
- Figure 27 : Concentrations moyennes des éléments majeurs durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016) 75
- Figure 28 : Concentrations des éléments-traces durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016) 76
- Figure 29 : Évolution temporelle des concentrations des éléments des terres rares (Y, Sc, La) et des PM₁₀ durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016) 76
- Figure 30 : Évolution temporelle des concentrations des éléments des terres rares (Ce, Pr, Nd) et des PM₁₀ durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016) 77
- Figure 31 : Évolution temporelle des concentrations des éléments des terres rares (Sm, Gd, Dy) et des PM₁₀ durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016) 77

Liste des illustrations

Figure 32 : Proportion en masse des éléments les plus abondants analysés pendant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)	78
Figure 33 : Variation des concentrations des éléments réglementés Pb, Cd, Ni et As comparés à leurs seuils recommandés par la CE selon les directives : 1999/30/CE pour Pb et 2004/107/CE pour Cd, Ni et As	78
Figure 34 : Variations saisonnières des concentrations des éléments Al, Fe, K, Mg et Na durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)	79
Figure 35 : Variations saisonnières des concentrations des terres rares durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)	80
Figure 36 : Variation saisonnière des concentrations des éléments Ti, Mn, Sr et Pb durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)	80
Figure 37 : Variation saisonnière des concentrations des éléments Be, Sb et Sn durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)	81
Figure 38 : Concentrations des éléments majeurs (Al, Fe, Ca, Na, S) lors d'un événement de fortes précipitations (98 mm) le 25/08/2015	82
Figure 39 : Concentration des éléments de terre rare lors d'un événement de fortes précipitations (98 mm) le 25/08/2015	82
Figure 40 : Concentration des éléments-traces (Cu, Pb, P, Ti) lors d'un événement de fortes précipitations (98 mm) le 25/08/2015	82
Figure 41 : Concentration des éléments-traces (Zn, V, Mn, Sr, Zr, Sn, Sb, Ba) lors d'un événement de fortes précipitations (98 mm) le 25/08/2015	83
Figure 42 : Facteurs d'enrichissement des éléments métalliques dans les PM ₁₀ pour différentes saisons (l'aluminium est utilisé comme élément de référence)	87
Figure 43 : Facteurs d'enrichissement des éléments métalliques dans les PM ₁₀ (FE < 10) pour différentes saisons (l'aluminium est utilisé comme élément de référence)	88
Figure 44 : Facteurs d'enrichissement de quelques éléments métalliques dans les PM ₁₀ pour différentes saisons (le sodium est utilisé comme élément de référence)	89
Figure 45 : Graphique des valeurs propres de l'analyse par ACP	100
Figure 46 : Profils de sources extraits de la base de données par l'analyse ACP	104

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résumé de quelques études sur la pollution particulaire réalisées en Algérie	13
Tableau.2 : Description générale des émissions de particules et des types de sources (McMurry, Shepherd, & Vickery, 2004)	17
Tableau 3 : Dépôt par voie sèche cumulé de particules sur une surface plane horizontale durant une minute, par sédimentation et diffusion et temps de résidence atmosphérique. Particules sphériques de masse volumique 1 g.cm^{-3} et de concentration $1 \text{ particule.cm}^{-3}$	20
Tableau 4 : Comparaison des différentes fractions de particules	21
Tableau 5 : Effets majeurs toxiques et écotoxiques des éléments-traces métalliques	25
Tableau 6 : Réglementation européenne pour Pb, As, Cd, Ni dans les PM_{10}	26
Tableau 7 : Composition de la croûte continentale supérieure moyenne en ppm pour les éléments majeurs et quelques éléments traces	27
Tableau 8 : Composition des éléments majeurs de l'eau de mer	28
Tableau 9 : Principales émissions atmosphériques d'éléments traces par les sources naturelles (en tonnes par an)	28
Tableau 10 : Principales émissions atmosphériques d'éléments traces par les sources anthropiques (en tonnes par an)	29
Tableau 11 : Principaux éléments émis par différentes sources industrielles	33
Tableau 12 : Éléments traceurs associés à différentes sources d'émission	36
Tableau 13 : Quelques rapports élémentaires utilisés dans la littérature	38
Tableau 14 : Principaux résultats de quelques études sur l'identification des sources	43
Tableau 15 : Quelques exemples de mise en solution et d'analyse de particules atmosphériques dans la Littérature	56
Tableau 16 : listes des éléments analysés dans cette étude par ICP-AES et ICP-MS	58
Tableau 17 : Conditions instrumentales du spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-MS	61
Tableau 18 : Conditions instrumentales du spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-AES	62
Tableau 19 : Limites de détection des éléments majeurs et traces analysés par ICP-AES et ICP-MS	63
Tableau 20 : Résumé des paramètres météorologiques et des concentrations de PM_{10} à Constantine	66

Liste des illustrations

Tableau 21 : Comparaison des concentrations des PM ₁₀ obtenues dans notre étude à celles de la littérature	68
Tableau 22. Concentrations moyennes des PM ₁₀ (µg/m ³), éléments majeurs (µg/m ³) et éléments-traces (ng/m ³) provenant de différentes villes du monde, comparés aux données obtenues dans notre étude	84
Table 23 : Corrélations des éléments métalliques (les corrélations en gras sont significatives au niveau 0.01)	92
Tableau 24 : Rapports élémentaires de la présente étude comparée à ceux de la littérature	96

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

L'Afrique du Nord, comme d'autres régions émergentes, est confrontée aux impacts de la pollution particulaire. Bien qu'il n'y ait pas de données spécifiques à cette région sur les conséquences de cette pollution, notamment en tant que cause de mortalité et de maladies respiratoires et cardiovasculaire, les dernières estimations de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) en avril 2014, indiquent que la pollution de l'air ambiant était responsable de près de 3,7 millions de décès de personnes de moins de 60 ans et qu'approximativement un million de personnes dans le monde en meurent prématurément chaque année, dont 50 000 en Afrique. L'organisation a également souligné que la pollution de l'air figure parmi les risques les plus importants pour la santé dans le monde (Who, 2016).

L'Afrique est actuellement le continent qui connaît la plus grande croissance démographique. L'urbanisation et l'industrialisation rapide peuvent mener à la dégradation de la qualité de l'air à travers ce continent (Petkova et al., 2013).

Les différents climats de l'Afrique exercent une forte influence sur les niveaux des particules. Pour la majorité des pays de l'Afrique du nord, qui présentent des saisons aussi bien humides que sèches, la variation saisonnière des PM est reflétée bien marquée par une diminution en hiver de leurs teneurs tandis qu'en été, leurs niveaux subissent une hausse justifiée par l'importance des apports terrigènes et la remise en suspension du sol. En fait, l'Afrique du nord représente une des régions émettant le plus d'éléments majeurs au monde (Engelstaedter et al., 2006) ce qui conduit à des concentrations de fond très élevés (Safar & Labib., 2010).

De nombreux pays d'Afrique ne sont pas actuellement en mesure de disposer de données fiables sur la pollution particulaire vue que la majorité de ces pays ne sont pas dotés de réseaux de surveillance de la qualité de l'air. De plus, les pays à climat semi-aride, en particulier ceux de la rive sud de la Méditerranée, sont exposés à une pollution particulaire plus importante puisqu'ils présentent des zones sans couverture végétale ce qui donne naissance à des envols de poussières naturelles, en plus des apports importants de poussières sahariens, tout cela contribue fortement aux dépassements des normes de l'OMS pour les PM₁₀ (Artinano et al., 2003 ; Negral et al., 2008 ; Salvador et al., 2013).

Certaines régions, comme la Méditerranée et l'Afrique du nord sont fortement touchées par les intrusions des particules naturelles (poussières désertiques), et cela a été signalé da plusieurs études (Querol et al., 2009a ; Rodrigez et al., 2011 ; Salvador et al., 2013 ; Salvador et al., 2014 ; Viana et al., 2014). Ces dernières confirment que chaque année, les vents de sable provenant du Sahara et du Sahel transportent de grandes quantités de poussière à travers le monde. La

Introduction générale

poussière est transportée à travers l'Atlantique vers les Amériques, et à travers l'Afrique du Nord et la Méditerranée vers l'Europe. Ces épisodes de poussières désertiques, demeurent un problème récurrent de qualité de l'air (Pérez et al., 2008), puisqu'ils contribuent au dépassement des valeurs-limites journalières et des moyennes annuelles des PM_{10} (Viana et al., 2014), affectant ainsi la santé de la même manière que les $PM_{2.5}$ provenant des autres sources anthropiques (Who, 2016). Les résultats d'une étude faite par (Stafoggia et al., 2016) confirment que les épisodes de poussières désertiques sont un facteur de risque important pour la santé humaine, et que l'exposition aux PM_{10} causée par de tels événements naturels n'est pas inoffensive. Cette même étude a estimé que la mortalité et les hospitalisations dues aux problèmes cardio-respiratoires associés aux PM_{10} lors des épisodes de poussières désertiques ont pratiquement la même ampleur que celles signalée pour les PM_{10} en absence d'épisodes de poussières désertiques.

De nombreuses études ont été consacrées aux suivis des concentrations des particules fines en Afrique (Okuo & Ndiokwere, 2006 ; Obioh et al., 2013 ; Antonel & Chowdhury, 2014 ; Owoade et al., 2015) et au Maghreb (Zghaid et al., 2009 ; Ait Bouh et al., 2012 ; Ait Bouh et al., 2013 ; Ellouz et al., 2013 ; Mraïhi et al., 2015 ; Trabelsi et al., 2016). En Algérie, il existe très peu de données disponibles sur la pollution particulaire, en plus de l'inexistence de réseaux de surveillance pour certaines villes du pays. De ce fait, il nous a paru important et nécessaire de faire un suivi de la pollution particulaire dans un site de fond urbain durant une période d'un an afin de mieux cerner les variations saisonnières.

Ce travail de thèse propose d'identifier les principales sources de pollution particulaire dans une cité urbaine dénommée Zouaghi, et d'identifier les traceurs spécifiques de ces sources. Le principe de l'étude repose notamment sur la caractérisation chimique multi-élémentaire de PM_{10} dans la dite zone.

Objectif de la thèse

L'analyse des travaux antérieurs sur la pollution atmosphérique dans la ville de Constantine indique que l'approche source-récepteur n'a été appliquée que par Terrouche et al (2015) et l'identification des sources n'a concerné que de huit éléments seulement, et la campagne de mesures s'est limitée à huit mois. Nous proposons donc dans cette thèse une analyse plus complète de la qualité de l'air qui s'étend sur une année permettant une confrontation des données saisonnières et qui couvre une gamme plus élargie d'éléments métalliques.

Introduction générale

Cette étude apporte un complément indispensable à la recherche dans le domaine de la pollution particulaire en Algérie, et de l'application des modèles récepteurs dans l'attribution des sources des polluants atmosphériques.

Grâce à cet ensemble de données, l'objectif précis de ce travail est d'une part la caractérisation chimique de PM₁₀ et éléments métalliques et l'identification des sources émettrices de ces polluants, d'autre part afin de diminuer leurs émissions et, ainsi, diminuer leur impact sur la population. Cette partie comprend :

- La discrimination des sources anthropiques et naturelles en utilisant le concept de « facteur d'enrichissement ».
- L'appréhension des profils de sources potentielles en utilisant les rapports élémentaires.
- L'identification des sources en utilisant des traitements statistiques seuls capables d'interpréter une aussi grande base de données.

Plan de la thèse

Ce mémoire se divise en six chapitres :

- 1- Le premier chapitre est un état de l'art qui consiste en une présentation de la problématique de la pollution particulaire en milieu urbain, suivi d'une synthèse bibliographique de l'enjeu sanitaire de la pollution particulaire ainsi que sur l'état de la qualité de l'air en Algérie.
- 2- Le deuxième chapitre présente des généralités sur les particules, leurs propriétés physico-chimiques et leurs composition, l'accent est tout particulièrement mis sur les éléments métalliques et sur leurs différentes sources.
- 3- Le troisième chapitre donne un aperçu sur les différentes méthodes statistiques utilisées dans l'identification des sources.
- 4- Le quatrième chapitre consiste en une description détaillée du site d'étude et des différents matériels et méthodes utilisées pour déterminer la composition élémentaire des particules atmosphériques allant du prélèvement des échantillons à la minéralisation et l'analyse chimique des solutions obtenues.
- 5- Le cinquième chapitre consiste en une présentation et une discussion détaillée des résultats obtenus lors de la campagne de prélèvement.
- 6- Le dernier chapitre consiste en l'utilisation de la méthode multivariée (ACP) pour l'identification des traceurs de sources. Il s'agit ici d'identifier les principales sources

Introduction générale

des éléments métalliques, une discussion approfondie est faite sur les différents profils de sources établis qui sont également confrontés à la littérature.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

1. Problématique de la pollution particulaire en milieu urbain

La pollution atmosphérique particulaire est devenue ces dernières années l'une des problématiques complexes et majeures qui se pose partout dans le monde. Même si des efforts importants en matière de réductions de ces émissions ont été réalisés, les problèmes de pollution restent toujours d'actualité, notamment avec la découverte récente des risques sanitaires liés aux fines particules et aux métaux lourds. Les particules (PM) sont associées à l'augmentation de la mortalité et la morbidité des populations urbaines (Dockery et al., 1993 ; Dockery & Pope, 1994 ; Kassomenos et al., 2013).

La pollution particulaire est maintenant clairement reconnue comme une cause majeure des maladies cardiovasculaires, des accidents vasculaires cérébraux, et du cancer. Elle représente la 5^{ème} cause de mortalité dans le monde (Figure 1). Pendant des décennies, des recherches menées dans de nombreuses villes à travers le monde ont montré que lorsque les niveaux de pollution de l'air augmentent, le nombre de personnes qui meurent augmente également. Plus important encore, les études sur l'exposition à long terme à la pollution de l'air montrent que les personnes vivant dans des endroits plus pollués meurent prématurément (SOGA, 2017). Néanmoins, bon nombre de pays, notamment en Europe, ont pu réduire considérablement la pollution particulaire avec une bonne gestion de la qualité de l'air, améliorant du coup la santé de la population.

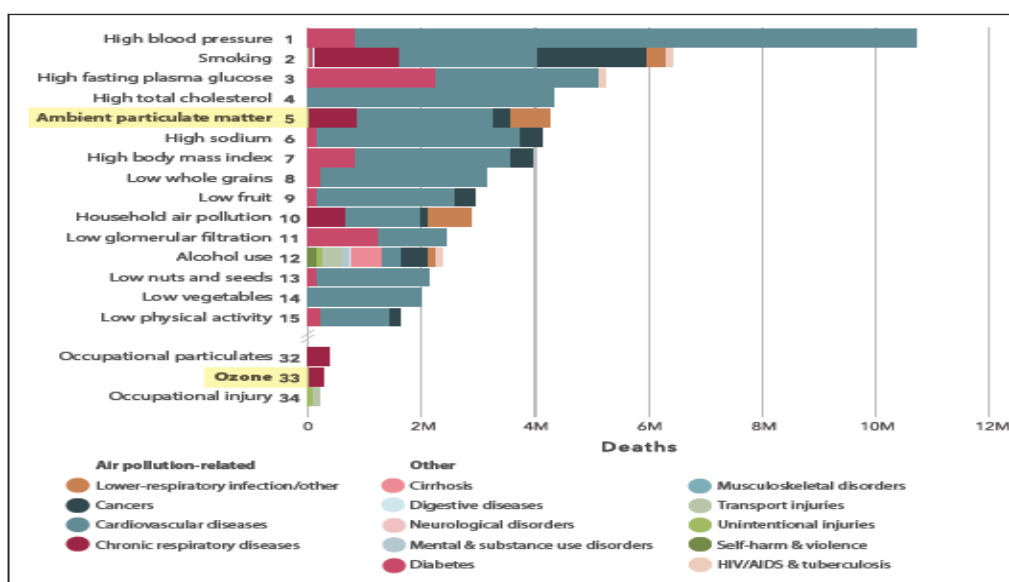


Figure 1 : Classement global des facteurs de risque de décès pour toutes les causes et pour tous les âges et sexes en 2015 (Source : State of Global Air, 2017)

Ces phénomènes de pollution deviennent particulièrement inquiétants dans les pays émergents en Afrique, l'Inde et la Chine où plusieurs dizaines de millions d'habitants subissent en continu de sévères épisodes de pollution (Petkova et al., 2013 ; Chandra et al., 2016 ; Cheng et al.,

2018). Cette situation alarmante est causée essentiellement par une urbanisation croissante et non maîtrisée de ces pays (Naidja et al., 2018). La matière particulaire (PM) ainsi que d'autres polluants comme les NO_x, le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de soufre (SO₂) et les composés organiques volatils (COV_s) sont les principaux responsables de la dégradation de la qualité de l'air en milieu urbain (Gulia et al., 2015).

2. L'enjeu de l'étude des particules atmosphériques

L'étude de la pollution particulaire a pris un essor considérable ces dix dernières années. L'intérêt scientifique pour les aérosols est motivé avant tout par les craintes quant à leurs effets sur la santé publique et le climat, mis en évidence par de nombreuses études scientifiques (Dockery et al., 1993 ; Dockery & Pope, 1994 ; Schwartz et al., 1996 ; Dockery, 2001 ; Pope III & Dockery, 2006 ; Reche et al., 2012). Cependant nos connaissances sur les particules restent toujours insuffisantes pour pouvoir faire face à ce nouveau fléau, en effet, contrairement à d'autres composés atmosphériques, les aérosols ne sont pas constitués par une entité chimique bien définie, mais d'un mélange hétérogène qui est caractérisé par une composition chimique, une granulométrie et une dynamique d'évolution dans l'atmosphère différente.

La connaissance des particules atmosphériques, de leurs mécanismes de formation et d'évolution, ainsi que leurs effets sur l'environnement sont encore mal connus et nécessitent de la part des chercheurs scientifiques dans ce domaine des efforts importants. Cette prise de conscience du risque encouru pour l'avenir de notre atmosphère et de la nécessité d'une politique adaptée pour traiter ces problèmes a été renforcée par les études scientifiques menées depuis des années, qui ont alerté tout le monde sur le développement de la pollution particulaire, mais également sur ses effets sur la santé humaine.

Les particules atmosphériques inhalables (PM₁₀) provenant de différentes activités anthropiques (combustion, processus industriels, émissions véhiculaires et activités de construction urbaine) et de sources naturelles (volcans, poussières désertiques, feux de forêts et embruns marins), sont l'une des préoccupations environnementales majeures au cours de la dernière décennie (Cheng et al., 2018), en raison de leur impact sur la qualité de l'air et la santé humaine, sachant que ces particules contiennent des métaux toxiques qui ont suscité l'attention particulière de plusieurs chercheurs dont les études portaient sur les concentrations, les caractéristiques chimiques, les sources et les effets néfastes de ces éléments métalliques sur la santé (Pavlik et al., 2012 ; Heidari-Farsani et al., 2013; Elom et al., 2014 ; Bouhila et al., 2015 ; Deka et al., 2016; Kalaiarasan et al., 2016; Elhadi et al., 2017; Pandey et al., 2017 ; Olawoyin et al., 2018; Sah et al ., 2019).

En terme d'impact sanitaire, plusieurs recherches épidémiologiques récentes ont mis en évidence l'existence d'une corrélation entre l'augmentation des concentrations des particules atmosphériques et la survenue de problèmes respiratoires et cardiaques (Eilstein, 2010 ; Pope & Dockery, 2006 ; Tam et al., 2015). Ceci est d'autant plus vrai pour les particules fines (PM₁₀) qui peuvent pénétrer plus facilement dans les poumons créant une inflammation (WHO, 2016) En effet, les bronches s'épaississent et sécrètent des glaires qui rendent difficile la circulation de l'air et provoquent l'essoufflement. Ces particules peuvent provoquer des maladies cardiovasculaires (angine de poitrine, infarctus, troubles du rythme cardiaque) qui s'expliquent par leurs passages à travers la paroi des bronches jusque dans la circulation sanguine. Cela épaissit le sang, qui a alors plus de risques de coaguler (Figure 2).

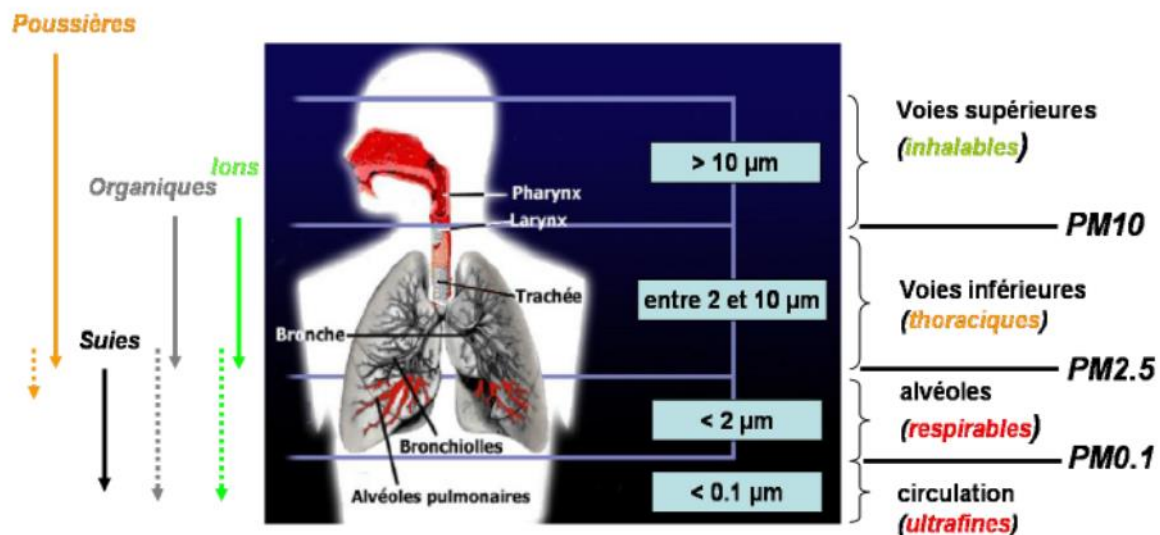


Figure 2. Pénétration des particules dans l'appareil respiratoire

Les particules fines sont classées aussi dans la catégorie des « cancérogènes probables » (Groupe 2A) puisqu' ils peuvent transporter des composés toxiques et cancérigènes même à de faibles concentrations comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) (Cheng et al., 2007), Les particules fines ont donc été reconnues responsables des cancers du poumon par l'organisation mondiale de la santé (OMS) (WHO, 2016), il a été prouvé qu'une augmentation de 10 µg/m³ des particules fines est associée à un risque accru de 4%, 6% et 8%, de la mortalité cardiovasculaire, pulmonaire et cancer du poumon respectivement (Nowak et al., 2013). L'étude de Sánchez-Pérez et al (2009) confirme les observations de (Pope III & Dockery, 2006) concernant l'exposition aux PM₁₀ et l'augmentation du risque de cancer du poumon. Elle a fourni des preuves solides de l'endommagement de l'ADN après 24 heures d'exposition aux

PM₁₀ qui pourraient fournir un environnement adéquat pour le développement du cancer (Sánchez-Pérez et al., 2009 ; Reche et al., 2012).

L'exposition aux particules a été identifiée comme étant la cause de nombreux effets sur la santé, notamment une augmentation du nombre d'hospitalisations, de visites aux urgences, et une mortalité prématurée (Guaita et al., 2011 ; Kim et al., 2015). Une étude épidémiologique menée aux États-Unis a révélé qu'il existe une corrélation élevée entre le diabète chez l'adulte et la pollution atmosphérique particulaire (Pearson et al., 2010). On a signalé que l'exposition aux particules affectait le développement pulmonaire chez les enfants, entraînant notamment des déficits réversibles de la fonction pulmonaire, une réduction chronique du taux de croissance pulmonaire et un déficit de la fonction pulmonaire à long terme (Kim et al., 2015) Les particules sont des vecteurs de composés dangereux comme les métaux lourds dont nous aborderons la toxicité dans le chapitre II (paragraphe 1.5). Plusieurs études toxicologiques ont mis en évidence la responsabilité des éléments-traces dans le stress oxydant (formation de radicaux libres) (Prahalad et al., 1999).

L'impact de l'exposition aux particules sur la santé est brièvement décrit dans un diagramme représenté par la figure 3.

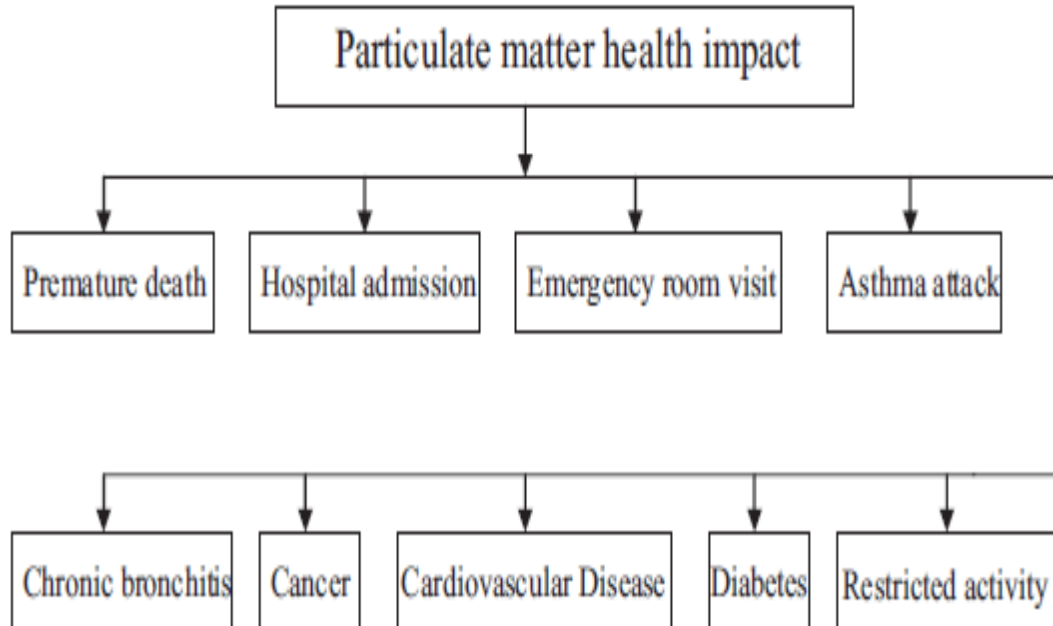


Figure 3 : L'impact de l'exposition aux particules sur la santé (Kim et al., 2015)

Les aérosols jouent également un rôle important dans l'équilibre climatique global et ont un effet sur le changement climatique (Colbeck & Lazaridis, 2010), car leur impact sur la chimie

atmosphérique et le bilan radiatif de la terre (forçage radiatif). Cet effet n'est pas négligeable, et dépend de leurs propriétés (taille, composition chimique) qui sont susceptibles de changer en fonction des sources et d'évoluer durant le transport des particules. On peut distinguer les effets directs liés aux propriétés physico-chimiques des particules et les effets indirects engendrés par la présence de composés chimiques adsorbés à leur surface.

L'effet direct des aérosols dépend de leur qualité et de leurs propriétés optiques. Les particules d'aérosols diffusent la lumière solaire et renvoient vers l'espace une partie du rayonnement solaire avant qu'il ne participe au chauffage de la terre, les particules de carbone noir (BC) dans l'atmosphère absorbent fortement le rayonnement solaire (McMurry et al., 2004 ; Gustafsson & Ramanathan, 2016), exerçant ainsi un forçage radiatif direct, le BC a été reconnu donc comme étant la deuxième cause de réchauffement climatique après le CO₂ (Ramachandran & Kedia, 2010 ; Permadi et al., 2018).

L'effet indirect résulte de la capacité des particules à former des noyaux de condensation à l'origine des nuages. Dans une atmosphère fortement chargée en aérosols, une même quantité d'eau contient un plus grand nombre de gouttes, qui sont alors plus petites. Un nuage formé de petites gouttes plus nombreuses réfléchit plus le rayonnement solaire vers l'espace conduisant ainsi à augmenter sa durée de vie (Ramanathan et al., 2001 ; McMurry et al., 2004).

L'acidification des pluies est l'un des problèmes majeurs causé par les sulfates et les nitrates contenues dans les particules (Spengler et al., 1996). Les sulfates ainsi que les particules organiques sont aussi responsables de la diminution de la visibilité causée par l'absorption des rayonnements visibles par les brouillards des usines dans les grandes agglomérations comme en chine (Chan & Yao, 2008). Il a été démontré aussi que les polluants tels que (SO₂, NO₂, O₃ et les PM₁₀) sont responsables de la dégradation des bâtiments (Schorlemer, 2015), provoquant la décoloration et l'encrassement des matériaux.

En conclusion, de nombreuses études montrent l'existence de lien clair entre la pollution urbaine et la santé humaine. Cependant, ce lien peut être mieux cerné, en identifiant les différentes sources qui participent à la constitution de cette pollution urbaine.

3. La pollution de l'air en Algérie

L'Algérie est un des principaux pays de l'Afrique, ce continent qui possède actuellement la plus forte croissance démographique dans le monde. Le nombre d'habitants en Afrique devrait doubler entre 2010 et 2050, dépassant ainsi les deux milliards (Petkova et al., 2013), avant de s'établir à 4 milliards vers l'an 2100, près de 60% de la population en Afrique devrait s'établir dans les villes (ONU, 2011), L'urbanisation, conjuguée à une industrialisation effrénée, peut conduire à une dégradation de la qualité de l'air à travers le continent.

L'influence du climat diversifié de l'Afrique et les variations saisonnières prononcées dans de nombreux pays africains devraient être pris en compte dans l'élaboration de stratégies de contrôle de la pollution de l'air. Une meilleure compréhension de l'interaction entre les facteurs climatiques et géographiques et les activités humaines serait particulièrement utile et faciliterait le développement des stratégies d'atténuation de la pollution particulaire. Les principaux types de sources de particules en Afrique sont le trafic routier, la combustion de biomasse, l'industrie, et les poussières sahariennes (Naidja et al., 2018). Ces sources ont tendance à être différentes de celles des villes américaines ou européennes (Arku et al., 2008 ; Zghaid et al., 2009 ; Etyemezian et al., 2005 ; Dionisio et al., 2010).

Les travaux sur la caractérisation de l'aérosol en milieu urbain s'inscrivent très généralement dans l'effort de compréhension des différents mécanismes à l'origine des niveaux élevés de particules observées de leurs variations spatio-temporelles, de l'identification de leurs sources, de leur quantification et enfin, de leurs impacts environnementaux et sanitaires. L'objectif recherché est l'amélioration de la qualité de l'air en ville.

La pollution de l'air par les particules fait ces dernières années l'objet d'une attention soutenue. Plusieurs travaux réalisés en Europe et aux USA ont montré que, sur le plan sanitaire, les particules fines représentent en milieu urbain un indicateur majeur de la qualité de l'air. A cette fin, des campagnes de mesures sont effectuées sur le court terme (quelques jours, voire des semaines), le moyen terme (un à deux ans) ou le long terme (plusieurs années).

Ces pays ont pris conscience de la nécessité de réduire cette pollution, et d'orienter leur politique vers un développement qui prend en considération la protection de l'environnement. A cet effet plusieurs sommets ont été organisés. Le premier sommet s'est tenu à Rio en 1992, suivi de celui de Johannesburg en 2002, et de la conférence de Copenhague en 2009 sur les changements climatiques.

Si des mesures de réduction des émissions ont été prises en Espagne (Querol et al., 2004 ; Querol et al., 2007), en Italie (Lonati et al., 2006) et au Royaume-Uni (Charron & Harisson,

2003 ; Charron et al., 2004), il n'en est pas de même en Algérie. Seuls quelques travaux traitant de la pollution particulaire ont été réalisés (Lai, et al., 2006 ; Ali-Khodja et al., 2008 ; Kerbachi et al., 2009 ; Terrouche et al., 2014 ; Terrouche et al., 2015 ; Kemmouche et al., 2017 ; Talbi et al., 2017).

3.1. Les dispositifs de surveillance des particules en Algérie

L'Algérie à son tour a pris conscience de la nécessité d'adopter une stratégie nationale pour la protection de l'environnement et la réduction des niveaux de pollution atmosphérique.

Ces efforts ont été traduits sur le terrain par le plan PNAE-DD : (Plan National d'Actions pour l'Environnement et le Développement Durable en 2001. A cet effet, le ministère chargé de l'environnement a mis en place, un système d'analyse régulière de la qualité de l'air, dénommé « SAMASAFIA » depuis 2002 et dont le rôle était de contrôler la pollution de l'air dans les agglomérations les plus polluées du pays (Alger, Annaba, Oran). D'autres agglomérations urbaines devaient être équipées de réseaux similaires.

Le réseau SAMASAFIA était chargé de mesurer les principaux polluants urbains : oxyde d'azote, dioxyde de soufre, oxyde de carbone, hydrocarbures, poussières fines et ozone. Les données recueillies permettaient de calculer un indice de qualité de l'air dans ces villes, et de le porter à la connaissance du public. Aujourd'hui, au lieu de renforcer cette initiative qui s'avérait utile à plusieurs égards, le système Sama Safia est tombé en désuétude et n'est plus opérationnel. Depuis qu'il est à l'arrêt, aucune information ne permet de connaître le niveau de pollution atmosphérique dans les villes sus-citées. Les dernières mesures de SAMASAFIA remontent à août 2009, selon l'observatoire national de l'environnement et du développement durable, un organisme relevant du ministère de l'aménagement du territoire et de l'Environnement.

En octobre 2005, le Conseil de gouvernement a adopté un décret paru dans le journal officiel décret exécutif n° 06-02 du 7 janvier 2006 définissant les valeurs-limites (annexe 1), les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique. Le texte vise à préciser les seuils d'alerte à partir desquels doivent être déclenchées les mesures d'urgence visant à réduire les activités polluantes par les collectivités locales concernées, l'objectif étant de prévenir des situations où une exposition, même de courte durée qui pourrait entraîner des effets négatifs sur la santé ou sur l'environnement. Cependant cette réglementation ne sert à rien étant donné que les conditions de son application ne sont pas réunies.

Malheureusement l'Algérie ne dispose aujourd'hui d'aucun réseau de surveillance de la pollution atmosphérique et donc aucune alerte ne peut être donnée pour prévenir les dégâts engendrés en cas de forte pollution.

3.2. Etat de la pollution particulaire en Algérie

Partout dans le monde, la pollution particulaire fait l'objet d'études et de recherches, à cause des risques qu'elle présente pour la santé humaine et l'environnement. En Algérie, ces risques liés à cette pollution se sont intensifiés avec la croissance démographique et l'extension urbaine. Il est donc temps pour notre pays d'essayer de diagnostiquer cette pollution qui affecte l'air que nous respirons et de prendre des décisions indispensables pour la protection de la santé et la sauvegarde de l'environnement. Plusieurs études de recherche ont été menées en Algérie concernant la pollution par les particules. Ces études ont permis de mettre en évidence de concentrations élevées des particules dans certaines villes de l'Algérie. Le tableau 1 recense les principales études menées en Algérie sur l'évaluation de la qualité de l'air.

Selon une étude faite par Karagulian et al (2015) rassemblant une base de données contenant plus de 529 rapports d'études sur l'attribution des sources des particules par différents modèles récepteurs, publiées entre 1990 et 2014 et couvrant les villes de 51 pays du monde pour un total de 560 millions d'habitants, il apparaît clairement qu'en Afrique du nord et particulièrement en Algérie, il y a une quasi-absence de données dans la littérature, relatives à l'étude de l'attribution des sources des particules fines. (Fig. 4). En effet ces régions disposent soit de très peu de données ou n'en disposent pas du tout pour pouvoir attribuer des sources des particules fines.

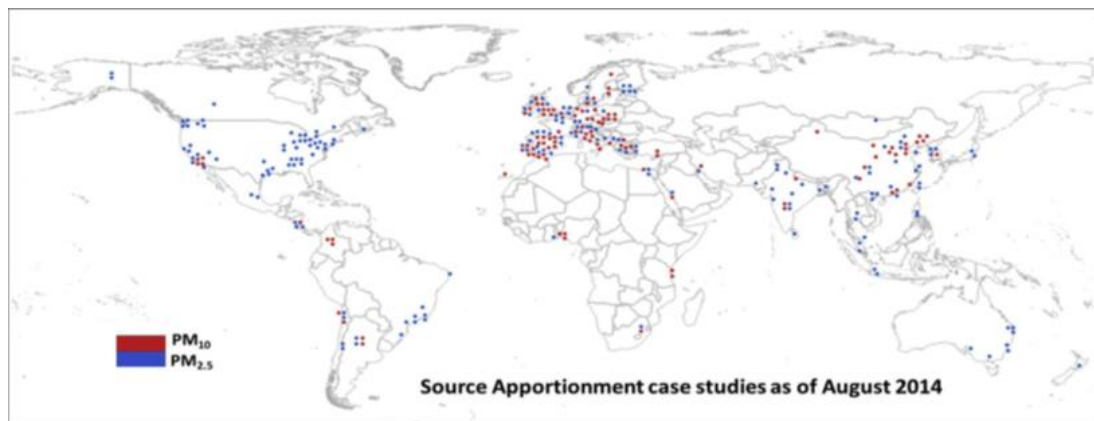


Figure 4 : Géolocalisation des études d'attribution des sources pour les PM₁₀ et PM_{2.5} dans le monde (Karagulian et al., 2015)

Tableau 1. Résumé de quelques études sur la pollution particulaire réalisées en Algérie

Etude (ville)	Objectif	Méthodes	Espèces mesurées
Boughedaoui et al., (2004) (Alger)	Evaluer les niveaux de plomb dans les TSP	-Facteurs d'enrichissements	-TSP -Pb (spectrometrie d'absorption atomique)
Ali-Khodja et al., (2008) (Constantine)	Identifier des sources des TSP et des éléments-traces	-Calcul des contributions des directions des vents aux concentrations des éléments-traces	-TSP -Pb, Cr, Mn, Ni, Cu, Ca, Cd.
Terrouche et al., (2014) (Constantine)	Evaluer les concentrations des PM ₁₀ et des éléments-traces	-Les retrotrajectoires des masses d'air	-PM ₁₀ -Fe, Cu, Zn.
Terrouche et al., (2015) (Constantine)	Identification des sources	-Analyse factorielle (AF) -Facteur d'enrichissement (FE) -Les retrotrajectoires (cluster)	PM ₁₀ , Pb, Cu, Zn, Fe, K, Ca, Na, Mg.
Bouhila et al., (2015) (Alger)	Identification des sources	-INAA	TSP et 25 éléments-traces
Oucher et al., (2015) (Alger)	Evaluation des niveaux des PM et des métaux lourds	-Coefficient de Corrélation -Détermination de d ₅₀ -Distribution modale	PM ₁₀ , PM ₇ , PM ₃ , PM _{1.5} , PM ₁ , Fe, Pb, Mn, Ni, Co, Cd
Talbi et al., (1017) (Alger)	Evaluation des niveaux des PM et des métaux lourds	-ACP -Coefficient de corrélation	-PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM ₁ -Métaux lourds
Kemmouche et al., (2017) (Constantine)	Comparaison des méthodes de digestion	-HF, HNO ₃ , HCl -HNO ₃ , HCl -HCl, HNO ₃ , H ₂ O ₂ -HNO ₃ , HF, HClO ₄ -H ₂ O ₂ , HNO ₃	48 éléments-traces

CHAPITRE II : LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

1. Propriétés physico- chimique des particules

Cette étude porte sur la caractérisation physico-chimique et l'identification des sources des particules fines, mais avant d'exposer la méthodologie développée au cours de ce travail et les résultats qui en découlent, il convient de définir et de comprendre, dans un premier temps, ce que sont les particules atmosphériques. Ce chapitre de l'étude est donc une synthèse des connaissances concernant les particules atmosphériques en passant par leur origine, leurs caractéristiques physico-chimiques et les transformations qu'elles sont susceptibles de subir au cours de leur cycle de vie.

1.1. Définition et origine des particules

Les particules en suspension (notées PM en anglais pour « Particulate matter ») incluent les matières microscopiques en suspension dans l'air. Ces particules constituent un ensemble complexe et hétérogène dont la taille s'étend sur près de cinq ordres de grandeur, de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres.

Leur origine peut être naturelle (embruns marins, éruption volcanique, feux de forêts et érosion éolienne des sols...) ou liée à l'activité humaine et dite anthropique (transport routier, chauffage, industrie...). Ce sont des polluants complexes qui peuvent être directement émis dans l'atmosphère, on parle alors de particules primaires, ou provenir de la transformation des polluants gazeux dans l'atmosphère, ce sont les particules secondaires.

En général, les sources naturelles produisent des particules grossières mais, sous l'effet de températures très élevées (dans le cas de feux de forêts par exemple), certaines d'entre elles peuvent produire des particules fines. Les sources anthropiques produisent à la fois des particules fines et des particules grossières.

1.2. Classification des particules

1.2.1. Classification selon la granulométrie

Plusieurs types de classifications et de terminologies sont utilisés pour définir les différents ordres de grandeur des particules. La division la plus communément appliquée est celle définie entre particules fines et particules grossières.

On considère différentes tailles de particules qui sont déterminées en fonction du diamètre aérodynamique :

- Les particules fines (PM_{10}) : les particules de diamètre inférieur à 10 μm
- Les particules très fines ($PM_{2.5}$) : les particules de diamètre inférieur à 2,5 μm

- Les particules ultrafines (PM₁) : les particules de diamètre inférieur à 1 µm
- Les nanoparticules (PM_{0.1}) : les particules de diamètre inférieur à 0.1 µm, (McMurry et al., 2004) qui sont considérées comme les particules les plus nocives pour la santé.

Il est à noter que PM₁₀ comptabilisent les PM_{2.5}, PM₁ et PM_{0.1}, tout comme celles des PM_{2.5} englobent les PM₁ et PM_{0.1}.

Ce mode de classification fonctionne comme les poupées russes c'est-à-dire que chaque catégorie de particules englobe les catégories de particules de dimensions inférieures. La terminologie utilisée dans les normes de qualité de l'air fait plutôt référence aux PM_{2.5} et aux PM₁₀.

1.2.2. Classification selon l'origine :

1.2.2.1. Les particules d'origine naturelle

Ce sont des particules qui ne sont pas issues de l'activité humaine. Elles proviennent des sols (aérosols terrigènes), de la mer (embrun marin), des pollens et des spores (biogénique) ou issues de la combustion (éruption volcanique et feux de biomasse). Elles sont toutes dispersées par le vent.

Pour les particules terrigènes, on sait que le pourcentage de particules qui peuvent être arrachées à un sol dépend de nombreux facteurs, tels que la vitesse du vent, qui doit atteindre une valeur critique pour déplacer ces particules, la taille de ces particules, le taux d'humidité au sol, l'état du couvert végétal, ceci d'autant plus que l'activité humaine peut amplifier les processus d'arrachement au sol et de remise en suspension (trafic routier sur pistes non asphaltées, carrières, déforestation, etc.), Les sources principales de poussières présentes dans l'atmosphère appartiennent aux régions arides et semi-arides.

Les embruns marins peuvent contribuer de manière significative au niveau des particules surtout sur les sites côtiers. (Querol et al., 2004). Le vent qui souffle à la surface des mers et des océans crée des vagues qui sont responsables de la formation des embruns marins, qui sont de fines particules de sels marins. (Lamaison, 2006). Les matériaux libérés dans l'atmosphère lors des éruptions volcaniques comprennent les cendres (silicates), les chlorures, les sulfates et les éléments métalliques, ainsi que des gaz tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, le chlorure d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, le fluorure d'hydrogène, le monoxyde de carbone et le sulfure de carbone (Allen et al., 2000). Ces gaz transportent des métaux tels que Cr, Ni, Pb, Cu et Zn. Des niveaux très élevés de zinc ont été enregistrés lors de

ces éruptions (Allen et al., 2000 ; Terrouche et al., 2014). Il en est de même pour Cr, Ni, Cu et Pb (Allen et al., 2000).

Les feux de forêts émettent de grandes quantités de polluants sous forme de fumées, d'hydrocarbures imbrûlés, d'oxydes de carbone et d'oxydes d'azote (Miranda et al., 2008). D'autres particules de type biologique sont aussi transporté dans l'atmosphère comme le pollen, les spores, et les micro-organismes (bactéries et virus) (Chow et al., 2015).

1.2.2.2. Les particules d'origine anthropogénique

Les particules dues à l'activité humaine qui sont de taille variable, peuvent provenir de différents types d'industries (métallurgie, sidérurgie, raffineries, carrières, cimenterie, etc.), de la combustion des combustibles fossiles (trafic et industrie), de la combustion de biomasse, du trafic routier (émission des pots d'échappement, usure des pneus et des chaussées), et des incinérateurs de déchets, mais avec la présence d'éléments chimiques communs à plusieurs sources polluantes. Ceci peut compliquer l'identification des différentes sources au sein d'une pollution urbaine globale qui intègre toutes ces composantes.

1.2.3. Classification selon le mode de formation :

Il est intéressant de distinguer les particules selon qu'elles sont directement émises (elles sont alors qualifiées de primaires), ou formées dans l'atmosphère par des processus de conversion gaz-particules (elles sont alors dites secondaires) (Tableau 2).

Ces deux modes de classement (selon l'origine ou selon le mode de formation) se recoupent, les particules terrigènes et biogéniques faisant partie des particules primaires, comme certaines particules d'origine anthropogénique, issues du trafic ou des industries (Buseck & Adachi, 2008 ; Mbengue et al., 2014). Les particules d'origine secondaire sont d'origine mixte ou anthropogénique et jouent un rôle important dans l'impact de la pollution sur la santé.

Tableau.2. Description générale des émissions de particules et des types de sources (McMurry et al., 2004).

	Emissions	Types de sources
Primaire	Terrigène (poussière des sols et des routes)	Routes asphaltés, et non-asphaltés, usure des freins, travaux de construction, agriculture.
	Sels marins (NaCl)	Océans ; marais salant.
	Particules biogéniques	Pollen et spores.
	Éléments métalliques	Procédés industriels et transport
	Carbone élémentaire	combustion de combustibles fossiles (en particulier moteurs diesel).
	Composés organiques semi-volatils (condensation directe des vapeurs organiques dans les conditions ambiantes) et composés organiques volatils.	Combustion des combustibles fossiles, revêtement des surfaces et solvants, procédés industriels, et feux de forêts et biomasses.
Composés organiques semi-volatils et non volatils (formant des aérosols organiques secondaires).		
Secondaire	Dioxyde de soufre formant des particules de sulfates.	Utilités électriques, transport, exploitation minière et fusion et procédés industriels.
	Ammoniac contribuant à la formation de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium.	L'agriculture et l'élevage, avec des contributions minimales des transports et des procédés industriels.
	Oxydes d'azote (formant du nitrate d'ammonium avec de l'ammoniac).	Tout type de combustion des combustibles fossiles, et à un degré moindre les processus microbiens dans les sols.

Les procédés de formation, de transformations physico-chimiques et d'élimination des particules sont représentés par la figure 5. L'idée de représenter la distribution granulométrique des particules a été proposée pour la première fois par (Whitby, 1978).

Les particules sont réparties en quatre grands modes, *le mode accumulation* pour les particules dont le diamètre $0.1 < D_p < 1 \mu\text{m}$, *le mode Aitken* pour les particules dont le diamètre $0.01 < D_p < 0.1 \mu\text{m}$, les particules dont le diamètre $D_p < 0.01 \mu\text{m}$ appartiennent au *mode nucléation*.

Les particules dont le diamètre $D_p > 1 \mu\text{m}$ sont appelées particules en *mode grossier (coarse particle)* (Raes et al., 2000).

Les particules appartenant au *mode de nucléation* sont caractérisées par un nombre très élevé et une taille de l'ordre de $0.01 \mu\text{m}$ (10nm) (McMurry et al., 2004). Ce sont des particules secondaires issues de réactions (ou condensation) d'une ou plusieurs molécules gazeuses émises par des sources anthropiques, et composées principalement de sulfates, de nitrates et de composés organiques. Le *mode Aitken* regroupe les particules (dites noyaux d'Aitken), formées par coagulation et condensation des particules du *mode de nucléation*, leur diamètre est compris entre 0.01 et $0.1 \mu\text{m}$. Les particules du mode d'accumulation ($D_p > 0.1 \mu\text{m}$) et celles du mode grossier ($D_p > 1 \mu\text{m}$) sont caractérisées par leurs masse et volume important. Le dépôt humide par précipitations est le processus d'élimination atmosphérique le plus efficace pour ce type de particules.

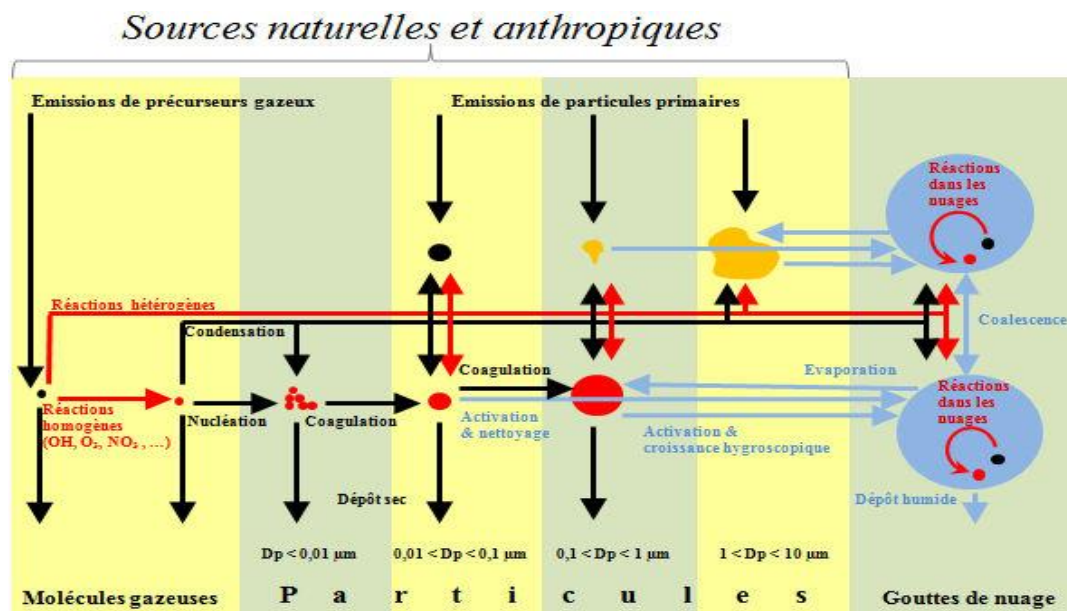


Figure 5. Sources et processus de formation des particules influençant la distribution en taille et la composition chimique des particules atmosphériques (adapté de Raes et al., 2000)

1.3. Temps de séjour des particules

La durée de vie et de séjour des particules dépend de leur taille, du processus d'élimination dans l'atmosphère, et des conditions météorologiques (vent, température et humidité).

En raison de leur masse, les particules grossières retombent relativement vite. Plus elles sont grandes et plus elles sont rapidement éliminées de l'atmosphère, par des mécanismes soit de dépôt sec c'est-à-dire par sédimentation, soit par dépôt humide (pluies, neige, etc.). Les particules de taille moyenne véhiculent des substances nocives jusque dans l'arctique par exemple. Une fois déposées dans ces régions reculées, elles exercent leurs effets néfastes sur leurs écosystèmes particulièrement sensibles. Les épisodes de vents de sable transportent aussi

le sable du désert jusqu'en Europe (Rodriguez et al., 2001 ; Moreno et al., 2006 ; Dadvand et al., 2011).

Etant donné leur très petite taille, les particules en mode de nucléation (particules ultrafines) se comportent presque comme des gaz et présentent des vitesses de diffusion élevées. Selon un coefficient de diffusion D_f , qui est inversement proportionnel à la taille des particules.

La probabilité qu'elles rencontrent d'autres particules et s'agglomèrent avec elles, ou qu'elles se déposent sur différentes surfaces est donc aussi élevée. En raison de leur grande surface, les composants des gaz non volatils tendent eux aussi à se condenser sur les petites particules, contribuant ainsi à leur croissance. Ces divers processus font que la durée de vie des particules ultrafines est très courte, de l'ordre de quelques minutes voire quelques heures (Buseck & Adachi, 2008). Les particules de taille moyenne, entre 0,1 μm et 1 μm ne sont quant à elles éliminées rapidement ni par diffusion ni par sédimentation. Il n'existe pas de processus efficace qui les fasse grandir et les amène à sédimenter comme les particules grossières, et elles sont assez grandes pour coaguler entre elles pour former des particules plus grosses, C'est ce qui explique le fait qu'elles aient le temps de séjour atmosphérique le plus élevé (Seinfeld & Pandis, 1998). Ces particules en « mode d'accumulation » ont un temps de séjour assez long : il peut atteindre une semaine environ et leur permet de voyager très loin. L'élimination de ces particules est déterminée par le cycle de l'eau dans l'atmosphère, elles sont absorbées par les gouttelettes qui forment les nuages ou la brume, puis ramenées vers le sol par la pluie ou par condensation (Seinfeld & Pandis, 1998).

Tableau 3 : Dépôt par voie sèche cumulé de particules sur une surface plane horizontale durant une minute, par sédimentation et diffusion et temps de résidence atmosphérique. Particules sphériques de masse volumique 1 g.cm^{-3} et de concentration $1 \text{ particule.cm}^{-3}$ (Witchger & Fabriés, 2005).

Diamètres des particules (μm)	Dépôt cumulé (particule/m^2)		Temps de résidence
	Sédimentation	Diffusion	
0.001	0.005	$24 \cdot 10^3$	minute
0.01	4	$2 \cdot 10^3$	
0.1	52	229	
1	$2,1 \cdot 10^3$	46	semaine
10	$1,8 \cdot 10^5$	14	journée

1.4. Composition des particules

La composition chimique des particules est très complexe et contrairement aux polluants gazeux, elles ne constituent pas une espèce chimique unique et homogène (Gherzi et al., 2012). Les principales composantes des particules fines sont la matière minérale (aluminium, calcium, silicium, titane, fer, magnésium, manganèse, sodium et potassium, etc), les espèces carbonées (le carbone organique OC, composé de centaines de composés) et le carbone élémentaire (black carbon), les aérosols inorganiques secondaires (SIA) (sulfates (SO_4^{2-}), les nitrates (NO_3^-), l'ammonium (NH_4^+)) et les éléments-traces métalliques (Seinfeld & Pandis, 1998 ; Putaud et al., 2004 ; Querol et al., 2009 a ; Kong et al., 2012), en plus d'une part qui représente (10 à 25%) de la masse des particules qui n'est pas identifiée (Putaud et al., 2004). Cette dernière peut être de l'eau d'hydratation comme par exemple pour le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou de l'eau absorbée par les sels hygroscopiques (nitrate et sulfate d'ammonium).

Tableau 4. Comparaison des différentes fractions de particules (Adapté de McMurry et al (2004))

	Particule fine ($\leq 2.5 \mu\text{m}$)		Particule grossière (2.5-10 μm)
	Ultrafine <0.1 μm	Accumulation (0.1-2.5 μm)	
Processus de formation : de	Combustion, processus à haute température, et réactions atmosphériques		fragmentation de grosses particules solides / liquides (gouttelettes)
Formé par :	Nucléation Condensation Coagulation	Condensation Coagulation Evaporation des gouttelettes de brouillard et de nuages dans lesquelles les gaz se sont dissous et ont réagi	Rupture mécanique (écrasement et abrasion des surfaces) Suspension des poussières Réaction des gaz à la surface ou à l'intérieur des particules
Composé de :	Sulfate SO_4^{2-} Carbone élémentaire (BC) Eléments métalliques Composés organique à faible volatilité	Sulfates SO_4^{2-} Nitrates NO_3^- Ammonium NH_4^+ Ion hydrogène H^+ Carbone élémentaire (BC) Eléments métalliques (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc.) Eau	Resuspension des poussières Combustion de charbon, fuel et de biomasse Nitrates et chlorures (issus de HNO_3 et HCl) Oxydes d'éléments (Si, Al, Ti et Fe) CaCO_3 , NaCl, et sels de mer Pollen, spores fongique Débris de pneus, de plaquettes de frein et de revêtements des routes Fragments de plantes et d'animaux
Temps de séjour	Minutes à heures	Jours à semaines	Minutes à heures
Processus d'élimination	Augmentation en mode d'accumulation Dépôt sec et humide	Dépôt sec et humide	Dépôt sec et humide

1.4.1. La matière minérale

La poussière minérale est un aérosol atmosphérique qui provient d'une suspension de particules minérales constituant le sol. Les principales sources de poussières minérales sont les déserts et les autres zones arides, bien que la poussière se soulève de toutes les surfaces de sols nus (Nousiainen, 2009).

Les poussières minérales comprennent les éléments majeurs tels que Al, Si, Fe, Mg, Na, et K, etc. qui sont présents sous forme d'oxydes (Gianini et al., 2012). Cette matière non soluble dans l'eau (silicates d'aluminium, carbonates et sulfates de calcium, oxydes de fer ou titane, etc.), majoritairement présente dans les fractions grossières est essentiellement d'origine terrigène (érosion des sols et remise en suspension) qu'elle soit naturelle émise au cours des épisodes de poussières désertiques, ou anthropique issus d'industries, d'activités agricoles, de chantiers et de processus de remise en suspension par les vents ou par la circulation véhiculaire (Jaffrezo et al., 2012). Les particules de poussière minérale peuvent constituer un noyau efficace de condensation dans les nuages (Pósfai et al., 2013).

1.4.2. Les espèces carbonées

Le carbone est présent dans les particules sous deux formes. Ils sont généralement divisés en carbone organique (CO) et carbone élémentaire (CE) (également appelé carbone noir, BC).

Le carbone élémentaire (CE) ou « Black carbon » (BC) qui représente le noyau de l'aérosol est d'origine anthropique car issu principalement de toutes les combustions incomplètes (émis par les véhicules diesel), et est majoritairement associé à la fraction fine $< 2.5\mu\text{m}$. Il peut aussi provenir de l'abrasion des pneus, quand il est associé à la fraction grossière.

Le carbone organique (CO) qui est composé d'un mélange complexe de composés organiques entoure le noyau carboné (CE). Ce dernier est issu soit de la combustion incomplète à l'émission (moteur ou feux de biomasse) en produisant plusieurs types de composés organiques volatil et non-volatil, soit de la transformation des gaz précurseurs présents dans les fumées (Zhang et al., 2007). Il peut également provenir des matières organiques biologiques comme les débris de plantes, les pollens et les microorganismes (Deguillaume et al., 2008).

Les aérosols carbonés atmosphériques représentent une fraction importante des PM_{10} dans l'air ambiant, allant de 10% dans les régions éloignées à environ 40% dans les zones urbaines et les zones industrialisées (Seinfeld & Pandis, 1998).

1.4.3. Les espèces ioniques

1.4.3.1. Les sels marins

Les sels marins (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , ...) qui sont d'origine primaire, sont générés par les embruns marins et sont considérés comme des aérosols naturels. De nombreuses études ont identifié les sels marins présents dans les particules en étudiant les corrélations Na et Cl. Certaines études ont ajouté Mg (Salvador et al., 2012) ou Mg et K (Ilacqua et al., 2007).

1.4.3.2. Les particules inorganiques secondaires (SIA)

Comme les sulfates (SO_4^{2-}), les nitrates (NO_3^-) et l'ammonium (NH_4^+) se forment par la transformation des précurseurs gazeux présents dans l'atmosphère, à savoir l'oxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x) et l'ammoniac (NH_3). Ces particules sont présentes dans la fraction fine, et émises principalement de sources anthropiques.

1.4.4. Les éléments métalliques

On appelle en général métaux lourds, les éléments métalliques naturels, métaux ou métalloïdes (éléments qui combinent certaines caractéristiques du métal comme l'arsenic par exemple) caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm^3 . 41 métaux correspondent à cette définition générale, auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes (Fig 6), mais cette appellation « métaux lourds » n'a pas de fondement scientifique, elle est souvent utilisée pour caractériser les éléments ayant une toxicité pour l'homme.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Uun	Uun	Uub						
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure 6 : Table périodique des éléments. Le fond grisé correspond aux 41 métaux de masse volumique supérieure à 5 g.cm^3 et le cercle indique les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents (Lamaison, 2006)

Les éléments métalliques (métaux, métalloïdes ou non-métaux) sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, ils représentent des constituants minoritaires de la masse des PM, et sont soupçonnés d'être les composants les plus toxiques de la matière particulaire (Schauer et al., 2006). Les éléments métalliques peuvent être dissociés en deux groupes :

- Les éléments majeurs qui sont issus principalement de la croûte terrestre et secondairement d'origine marine (Si, Al, Fe, Ca, Na, K et Mg).
- Les éléments-traces sont ceux dont la concentration est inférieure à 100 ppm, ils sont principalement issus de sources anthropiques telles que les activités industrielles (métallurgie, sidérurgie, etc.), les phénomènes d'abrasion (freinage des véhicules, usure des pneus, remise en suspension, etc.) et les processus de combustion (incinération de déchets, chauffage, etc.) (Hieu & Lee, 2010). Ceux qui sont de source terrigène sont les éléments terres rares (voir annexe 9).

1.5. Effets toxiques des métaux particuliers

Certains de ces éléments sont des éléments bénéfiques pour le corps humain à faibles doses. C'est le cas du fer, du cuivre, du zinc, du cobalt, du sélénium, du molybdène et du manganèse. Cependant, ils ont un caractère toxique à des doses très élevées (Lamaison, 2006).

Les éléments-traces métalliques (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) sont les plus contrôlés (tableau 5) puisqu'ils sont toxiques au-delà d'une certaine dose. En effets, ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles dites « en traces ».

Les éléments métalliques (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Zn, ...) sont suspectés de participer à la toxicité des particules par la génération de radicaux (radical hydroxyle) et induire donc un stress oxydant, qui intervient dans le développement des réponses inflammatoires causant ainsi des maladies respiratoires et cardiovasculaires (Kelly & Mudway, 2007). Ils peuvent s'accumuler dans l'organisme et les effets sont variables selon les métaux ; atteintes du système nerveux et des fonctions rénales, hépatiques, etc. Leur dépôt sur les surfaces (sols, eaux) conduit également à une contamination de la chaîne alimentaire. (Elichegaray et al., 2010).

Des études épidémiologiques ont établi des liens entre la qualité de la santé humaine et l'exposition aux particules liées à des éléments tels que Ag, As, Au, Cd, Cr (VI), Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni, Zn (Manalis et al., 2005 ; Sanderson et al., 2014 ; Olawoyin et al., 2018).

Leur petite quantité peut être potentiellement nocive pour la santé humaine si elles s'accumulent en grande quantité. Les voies d'exposition des éléments adsorbés aux particules par l'homme sont l'ingestion, l'inhalation et l'absorption cutanée. (Olawoyin et al., 2018).

Le centre international de recherche sur le cancer (IARC) a classé les métaux lourds en trois catégories sur la base de leur cancérrogénicité chez l'homme :

Les métaux et /ou les métalloïdes du groupe 1 sont des éléments cancérogènes pour l'homme. Les composés du groupe 2A sont probablement cancérogènes et les composés du groupe 2B sont possiblement cancérogènes. Par contre les composés du groupe 3 ne sont pas du tout cancérogènes pour l'homme (Suvarapu & Baek, 2016). Les éléments Cu, Co, Pb, Zn, Sb, V et Mn sont parmi ceux qui sont non cancérogènes (Cheng et al., 2018).

Selon le centre international de recherche sur le cancer, As, Cd, Cr (VI) et Ni sont classés comme cancérogènes (groupe 1) pour l'homme par inhalation et ingestion (Feng et al., 2009 ; IARC, 2017). Ils sont aussi associés à des cancers du poumon, du foie, du nez et des reins (Suvarapu & Baek, 2016). Les composés inorganiques du plomb appartiennent au groupe 2A, tandis que le plomb métallique est classé comme cancérogènes du groupe 2B. Le Cr métallique, Cr (III) trivalent, Hg et les composés organiques du Pb font partie des composés du groupe 3 (Suvarapu & Baek, 2016).

Tableau 5. : Effets majeurs toxiques et écotoxiques de quelques éléments traces métalliques (Sparks, 1998).

Eléments traces métalliques	Effet(s)
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommages sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr(VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, écotoxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aiguë
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentiel à faibles doses, Toxique à doses élevées
Zn	Ecotoxique pour les végétaux à de fortes teneurs

Seuls les métaux Pb, As, Cd, Ni sous forme particulaire sont règlementés dans l'air ambiant selon les directives européennes (Tableau 6).

Tableau 6 : Réglementation européenne pour Pb, As, Cd, Ni et dans les PM₁₀.

Directives européennes	Eléments concernés	Valeurs limites* (ng.m⁻³)
Directive n° 1999/30/CE du 22 avril 1999	Pb	500
Directive n° 2004/107/CE du 15 décembre 2004	As	6
	Cd	5
	Ni	20

*Moyenne annuelle calculée de la fraction PM₁₀

1.6. Différentes sources de métaux

Les compositions métalliques des particules sont liées aux sources proches et lointaines. Les métaux peuvent présenter une variété quantitative et surtout qualitative, liées aux émissions des sources naturelles et anthropiques. Par conséquent, les variations quantitatives des éléments contenus dans les particules peuvent être expliquées une fois que la source des émissions est identifiée. Toutefois, ce n'est toujours pas évident, en particulier lorsque la région étudiée présente un mélange de nombreuses sources anthropiques. La partie difficile de ces études est de pouvoir déterminer quel métal (ou groupe de métaux) provient de quelle activité, sachant que dans la plupart des cas, différentes activités anthropiques émettent des métaux similaires.

1.6.1. Sources naturelles

Les sources naturelles peuvent émettre plusieurs constituants. Parmi eux, on distingue les particules minérales provenant essentiellement de l'érosion éolienne (poussières arrachées au sol par le vent (resuspension de particules, vents de sable), les poussières volcaniques et suies issues des feux de biomasse).

La croûte terrestre est essentiellement constituée de roches silicatées c'est-à-dire comportant du silicium (27,7 %) et de l'oxygène (46,7%), en plus de l'aluminium (8,1%), le fer (5%), de calcium (2,8%), le sodium (3,6%), le potassium (2,6%), et le magnésium (2.1%). La composition de la croûte terrestre continentale supérieure établie par McLennan (2001) est présentée dans le tableau 7 pour quelques éléments majeurs et traces. Le tableau complet de la composition de la croûte continentale supérieure moyenne révisée par McLennan est présenté en annexe 2.

Tableau 7 : Composition de la croûte continentale supérieure moyenne en ppm pour les éléments majeurs et quelques éléments-traces (D'après McLennan, (2001)).

Éléments	Concentrations (ppm)	Éléments	Concentrations (ppm)
Si	308000	Ba	550
Al	80400	V	107
Fe	35000	Cd	98
Ca	30000	Cr	83
Na	29800	Se	50
K	28000	Ni	44
Mg	13300	Cu	25
Ti	4100	Pb	17
P	700	As	1.5
Mn	600	Sb	0.2

Les vents de sable ou poussières désertiques représentent une source naturelle non négligeable. En effet, le transport des poussières désertiques sur de longues distances sous l'influence des masses d'air sahariennes, est un phénomène saisonnier qui affecte non seulement notre pays mais aussi le bassin méditerranéen qui est particulièrement touché par les poussières désertiques en raison de sa proximité avec le Sahara (Stafoggia et al., 2016), et devient par conséquent l'une des sources engendrant une augmentation des concentrations en particules qui n'est pas prise en compte pour le calcul des valeurs limites imposées par la législation (Lärd et al., 2006).

Plusieurs études ont été menées ces dernières années dans des villes d'Europe du Sud (Matassoni et al., 2009 ; Dadvand et al., 2011 ; Salvador et al., 2014), toutes évaluant si l'association à court terme entre PM et mortalité / hospitalisations pour différentes causes serait renforcée lors des jours caractérisés par des événements de poussières désertiques (Karanasiou et al., 2012).

Comme les particules terrigènes, les sels marins sont très majoritairement compris dans l'aérosol grossier. L'eau de mer est composée d'une soixantaine d'éléments dont principalement : chlore, sodium, magnésium, calcium, potassium, brome, strontium, bore et fluor ainsi que des sulfates et des hydrogénocarbonates. La composition de l'eau de mer la plus communément admise est celle proposée par Brewer (1975) (Tableau 8).

Tableau 8 : Composition des éléments majeures de l'eau de mer.

Constituants	Concentrations ($\times 10^3$ ppm)	Constituants	Concentrations ($\times 10^3$ ppm)
H ₂ O	965	Sr ²⁺	0.0079
Cl ⁻	19.3524	SO ₄ ²⁻	2.7123
Na ⁺	10.7837	HCO ₃ ⁻	0.1424
Mg ²⁺	1.2837	B ⁻	0.0673
Ca ²⁺	0.4121	F ⁻	0.0013
K ⁺	0.3991	B	0.0045

Selon Nriagu 1989), la resuspension des poussières est la source qui contribue le plus à l'émission des métaux tel que Cr, Mn, Ni, V et Zn (Tableau 9).

Tableau 9 : Principales émissions atmosphériques d'éléments traces par les sources naturelles (en tonnes par an), source (Nriagu, 1989).

Sources	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Resuspension par le vent	300-5000	10-400	600-7500	3600-5000	900-15000	42000-400000	120-2500	1800-20000	300-7500	60-1500	10-350	1200-30000	3000-35000
Aérosols marins	190-3100	0-110	0-140	30-1400	230-6900	20-1700	10-430	10-2600	20-2800	0-1100	0-1100	140-7200	20-860
Volcans	150-7500	140-1500	20-1900	810-29000	900-18000	4200-80000	40-750	930-28000	540-6000	10-1400	100-1800	210-11000	310-19000
Feux de biomasse	0-380	0-220	20-600	0-180	100-7500	1200-45000	40-1100	100-4500	60-3800	0-450	0-520	20-3600	300-15000
Processus biogéniques	390-7500	0-1700	50-1300	0-2200	130-6400	4100-55500	40-1000	110-1650	50-3300	0-1300	550-14250	70-2350	360-16000
Total	1030-23500	150-3930	670-11440	4440-37780	2260-53800	51500-582200	250-5780	2950-57000	970-23400	70-5750	660-18020	1640-54150	3990-85860

1.6.2. Sources anthropiques

Les émissions anthropiques peuvent être associées à deux types de sources : industrielles (métallurgie, agroalimentaire, construction, chimie, traitement des déchets, cimenteries et transformation d'énergie) et urbaines (transport routier et chauffage domestique). Globalement le transport routier, l'industrie et la combustion des produits fossiles représentent les trois secteurs les plus émetteurs de particules élémentaires (Enamorado-Baez et al., 2015) (Tableau 10).

Tableau 10 : Principales émissions atmosphériques d'éléments-traces par les sources anthropiques (en tonnes par an). Source Pacyna & Pacyna (2001).

Sources	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Combustion de produits fossiles	809	691	-	10154	7081	9417	2642	86110	11690	730	4101	240084	9417
Trafic automobile	-	-	-	-	-	-	-	-	88739	-	-	-	-
Production de métaux non ferreux	3457	2171	-	-	18071	59	-	8878	14815	552	466	77	40872
Production de fer et d'acier	353	64	-	2825	142	1060	-	36	2926	7	7	71	2118
Production de ciment	268	17	-	1335	-	-	-	134	268	-	3	-	2670
Traitement de déchets	124	40	-	425	621	511	-	129	821	272	24	23	1933
Total	5011	2983	-	14730	25915	11047	2642	95287	119259	1561	4601	240255	57010

Selon Pacyna (2000), le trafic automobile est peu documenté car seules les émissions en plomb apparaissent dans le tableau 10. Ces valeurs excessives étaient liées principalement à l'utilisation de l'essence plombée à l'époque, mais depuis que l'utilisation du plomb dans l'essence a été interdite en 2000 dans la majeure partie du monde, les concentrations de plomb dans les particules ont été réduites par rapport aux études précédentes (Amato et al., 2009a). Le Pb lié aux particules provient principalement de la combustion des produits fossiles ainsi que de la production de métaux non ferreux plutôt que des émissions des véhicules (Hsu et al., 2016).

1.6.2.1. Le trafic routier

En milieu urbain, le transport routier représente la source la plus importante d'éléments métalliques associés aux particules fines et ultrafines dans l'environnement (Viana et al., 2008a ; Hieu & Lee, 2010 ; Amato et al., 2011 ; Karanasiou et al., 2011) il est la source majeure d'un grand nombre d'éléments métalliques tel que Cd, Cu, Cr, Mn, Pb (Hieu & Lee, 2010), auxquels s'ajoutent Ba, Fe, Mo, Zn (Padoan et al., 2016). Les sources de particules liées au trafic routier peuvent être issues des échappements, de l'usure des pièces des véhicules (moteur, freins et pneus), de la resuspension de poussières du sol ainsi que de la combustion des carburants dans le moteur. La resuspension de poussière, provoquée par le trafic routier et l'usure des pneus et des freins représentent des facteurs significatifs dans l'augmentation des concentrations des PM dans les régions urbaines (Amato et al., 2014a ; Amato et al., 2014b).

1.6.2.2. Emissions à l'échappement

Les éléments émis lors de la combustion dépendent du type de carburant utilisé. Selon Wang et al.(2003) les teneurs en Al, Ca, Fe, Mg et Si représentent 82% de la teneur totale en métaux du carburant diesel. En plus de ces éléments terrigènes, le carburant diesel contient aussi des éléments-traces tel que Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V et Zn (Wang et al., 2003). Moins de données sont disponibles concernant les gaz d'échappement des moteurs à essence. Cependant Lin et al (2005) ont rapporté que les abondances relatives (normalisées à la croûte continentale supérieure) de plusieurs métaux (Sr, Cu et Mn) dans des échantillons ambiants d'une taille comprise entre 56 et 100 nm étaient similaires à celles des gaz d'échappement des moteurs à essence (Lin et al., 2005). Selon la même étude, les particules de Cu, Mn et Sr inférieures à 100 nm seraient fortement associées aux émissions de véhicules à essence. Il a été rapporté aussi que les émissions des moteurs à essence relativement enrichies en Fe, Ca, Zn proviennent des additifs des huiles lubrifiantes (Morawska & Zhang, 2002). D'après Hsu et al (2016), des émissions de Mo, Co et Mn peuvent provenir des moteurs à essence/ diesel, cela a été rapporté aussi par Wang et al (2003).

1.6.2.3. Emissions hors échappement

L'usure des différentes pièces des véhicules (freins, pneus, disques d'embrayage) ainsi que l'utilisation de liquides (huiles de graissage et lubrifiants) entraîne l'émission de plusieurs métaux tels que Zn, Cu, Sb, Mn, Fe, Mo et Ba. Selon Johansson et al (2009) l'usure des freins contribue à 50% à la charge totale de Zn. Par contre seuls 2, 16 et 10%, peuvent être dus à l'usure des freins pour Cr, Ni et Pb respectivement. Une étude antérieure réalisée par Amato et al (2009b) a permis d'identifier Sb, Cu, Mo, Fe, Sn, Ba, Zr, Hf, Zn comme étant des éléments provenant de l'usure des freins. En 2010 Amato et al (2010) ont montré que les niveaux de Mo dans les atmosphères urbaines pourraient provenir de MoS₂ utilisé comme lubrifiant dans les plaquettes de frein.

En outre, certaines études ont identifié Fe et Ba en tant qu'éléments traceurs de poussières issues des freins (Sanders et al., 2003 ; Johansson et al., 2009 ; Dall'Osto et al., 2012).

Une importante contribution de Sb aux particules provient de l'abrasion des plaquettes de frein et de l'usure du matériau utilisé dans la fabrication de pneus (Dongarra et al., 2003). D'après une étude menée par Sternbeck et al (2002), les garnitures de freins sont également une source de Sb. En fait, Sb₂S₃ est utilisé en tant que lubrifiant dans de nombreuses garnitures de freins à

hauteur d'au moins 5–7% en poids (Sternbeck et al., 2002 ; Pakkanen et al., 2003 ; Sánchez-Rodas et al., 2017).

L'usure des pneumatiques représenterait une émission importante de poussières, il a été montré que la bande de roulement des pneus contient des métaux lourds tels que le Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb (Adachi & Tainosho, 2004), il est bien connu que l'usure des pneus est une source importante de Zn (Hjortenkrans et al., 2007), et que la majeure partie de Zn dans la bande de roulement du pneu est constituée de ZnO et de ZnS de 1 µm de diamètre ou moins (Adachi & Tainosho, 2004). De plus les pneus émettent aussi du Mo (Amato et al., 2009 a). Un total de 2288 particules de métaux lourds a été retrouvé dans les poussières de pneu (Adachi & Tainosho, 2004).

Les pots catalytiques sont aussi émetteurs de métaux, l'introduction de catalyseurs dans le but de réduire les émissions de gaz (NO_x, CO) et d'hydrocarbures imbrulés entraîne l'émission d'un nouveau type de polluants métalliques appelés « Éléments du Groupe Platine » (PGE) qui comprend essentiellement, le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh) (Amossé & Delbos, 2002 ; Lesniewska et al., 2004).

1.6.2.4. Particules remises en suspension liées au trafic

La resuspension des poussières sur les chaussées est une source de particules atmosphériques. Ces particules proviennent de la remise en suspension des sols, des travaux de démolition/construction, de l'usure des garnitures de freins, des pneus et d'autres parties métalliques des véhicules, ainsi que de la combustion des moteurs. Le diamètre de poussière de chaussée varie de l'ultra fin au grossier (Amato et al., 2009 a). Elles regroupent les particules d'origine minérale (Al, Ga, Li, La, K, Mg, Ti, Mn, U, V et Pb) liées à la remise en suspension des sols et à l'érosion des chaussées, ainsi que Ca et Sr émises lors d'activités de construction. Des études sur les poussières de route révèlent également la présence de Cu, Mo, Sn, Sb, Cr, Zr, Zn, Fe, Ba, Hf et Ni (Amato et al., 2009 a), et de Pb, Pt, Pd, Sb, Br, Zn, Cu, Mo et Cd (Dongarra et al., 2003) issus de l'usure des différentes pièces de véhicules.

1.6.2.5. L'industrie

Les émissions industrielles sont à l'origine de nombreux éléments métalliques dans l'atmosphère, puisqu'elles regroupent plusieurs activités telles que la production de métaux ferreux et non ferreux, la production de ciment, l'industrie agroalimentaire et la production d'énergie. Les secteurs qui émettent plus d'éléments métalliques dans l'atmosphère sont les

procédés métallurgiques (Fe, Pb, Zn, Cd et Cu), la sidérurgie (Fe, Mn, etc) et la production de ciment (Ca, Al, Si, Sr, Mg). Ces éléments émis figurent dans l'annexe 8.

1.6.2.6. La combustion des combustibles fossiles

Les émissions liées à la combustion de produits fossiles pour la production d'électricité ou de chaleur sont une source importante d'éléments-traces Sb, Se, Sn, Cr, Hg, Mn, Mo, Tl. Les éléments Ni et V sont les principaux traceurs de la combustion de pétrole dans les raffineries de produits pétroliers, les terres rares, y compris La et Ce, sont largement utilisées dans les procédés de raffinage du pétrole pour les réactions de craquage catalytique (Alleman et al., 2010 ; Morishita et al., 2006 ; Morishita et al., 2011). Pour L'incinération des déchets, les principaux éléments caractéristiques Zn, Sb, Cu, Cd, Hg. Les éléments cités ne sont pas les seuls éléments émis par la combustion mais ils ont été identifiés comme éléments traceurs.

Les principaux éléments associés aux différents procédés industriels et de combustion sont présenté dans le tableau 11.

Tableau 11 : Sources d'éléments traces dans les particules atmosphériques.

Eléments traces	Sources	References
As	Combustion de charbon	Tian et al., 2010
	Fonte des métaux	Dai et al., 2015 ; Enamorado-Baez et al., 2015
Ba	Moteurs diesel	Yadav & Satsangi, 2013 ; Enamorado-Baez et al., 2015
	Usure des freins	Dall'Osto et al., 2012
Ca	Additifs pour huiles lubrifiantes	Dall'Osto et al., 2012
	Poussière urbaine remise en suspension	Dall'Osto et al., 2012 ; Amato et al., 2011
	Travaux de construction/démolition	Amato et al., 2011
Cd	Usure des pneus	Dai et al., 2015
	Incinération des déchets	Lim et al., 2010
	Combustion de combustibles fossiles	Enamorado-Baez et al., 2015
Co	Resuspension des poussière de sol et des routes	Dai et al., 2015
Cr	Emissions véhiculaires	Karar & Gupta, 2006 ; Dai et al., 2015
	Usure des freins	Kenedy et al., 2002
Cu	Combustion de charbon	Amato et al., 2011
	Processus de fabrication d'acier	Dai et al., 2015
	Usure des freins	Dall'Osto et al., 2012 ; Pandolfi et al., 2011 ; Fort et al., 2016
	Emissions véhiculaires	Padoan, et al., 2016
K	Combustion de biomasse	Padoan, et al., 2016 ; Querol , et al., 2006
Mg	Sels marins	Alleman et al., 2010; Cesari et al., 2016
Mn	Remise en suspension des poussières des routes	Cheng et al., 2018
Na	Sels marins	Lim et al., 2010
Ni	Combustion de fioul	Minguillón et al., 2014 ; Tian et al., 2012
Pb	Combustion Fioul/Diesel	Pey et al., 2010
	Essence plombé	Gao et al., 2002 ; Morishita et al., 2006
	Incineration des déchets	Lim et al., 2010
Sb	Incineration des déchets plastiques	Christian et al., 2010 ; Sánchez-Rodas et al., 2017
	Usure des garnitures de frein	Amato et al., 2011 ; Fort et al., 2016
	Usure des roulements du moteur	Iijima et al., 2009 ; Belzile et al., 2011
Sn	Usure des freins	Pandolfi et al., 2011

Eléments traces	Sources	References
V	Combustion de pétrole	Minguillón et al., 2014 ; Pacyna & Pacyna, 2001
Zn	Usure des pneus	Bouhila et al., 2015 ; Dall'Osto et al., 2012
	Fonderie d'acier	Almeida et al., 2015
	Incinération des déchets	Querol et al., 2006
	Emissions véhiculaires	Padoan et al., 2016

**CHAPITRE III : IDENTIFICATION
DES SOURCES DES PARTICULES
METALLIQUES**

1. Identification des sources des éléments métalliques : Introduction

Les particules atmosphériques sont composées de carbone élémentaire et organique, d'ions (nitrates, sulfates et ammonium) qui représentent la majeure partie de la masse des particules ainsi que de métaux et métalloïdes qui ne représentent qu'une faible fraction. Malgré cela, c'est à ces métaux qu'on s'intéresse dans cette étude pour deux principales raisons. La première concerne leur toxicité, et la deuxième raison est liée au fait qu'ils s'avèrent de bons traceurs de sources comparés aux autres constituants majeurs des particules.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les éléments métalliques (majeurs ou traces), sont émis dans l'atmosphère à la fois par des sources naturelles et des sources anthropiques. La connaissance de la concentration de ces éléments ne nous permet pas d'identifier leurs sources probables, étant donné que le même élément peut être émis par plusieurs sources. La plupart des éléments présentent l'avantage d'être peu réactif dans l'atmosphère et d'avoir la même signature chimique qu'à l'émission (Morawska & Zhang, 2002) et donc peuvent être considérés comme traceurs de sources. Un bon traceur de source est un groupe d'éléments caractérisés par des rapports constants entre eux ou par une répartition granulométrique similaire (Lamaison, 2006).

2. Différentes méthodes d'identification des sources

Des nombreuses recherches sont menées pour identifier et localiser les sources d'émission des particules (Rodriguez et al., 2004 ; Querol et al., 2004) dans le seul but de limiter leurs impacts. L'identification des sources englobe de nombreux outils allant de techniques simples basées sur des calculs mathématiques élémentaires et des hypothèses physiques de base comme l'analyse des facteurs d'enrichissement par exemple dites « méthodes exploratrices », à des modèles plus complexes comme les méthodes statistiques multivariées.

L'analyse de la composition chimique des particules permet d'identifier les sources de pollution d'un site par la mesure de certaines espèces chimiques spécifiques à une source donnée et qu'on appelle « traceurs de sources » (Tableau 12). Les méthodes statistiques quant à elles permettent d'identifier et de quantifier la contribution des sources émettrices à la pollution d'un site en terme de concentration des PM dans l'air ambiant.

Tableau 12 : Éléments traceurs associés à différentes sources d'émission (Johnson et al., 2011).

Emission Source	Marker Elements*
Sol	Al, Si, Sc, Ti, Fe, Sm, Ca
Poussières de routes	Ca, Al, Sc, Si, Ti, Fe, Sm
Sels de mer	Na, Cl, Na ⁺ , Cl ⁻ , Br, I, Mg, Mg ²⁺
Combustion de fuel	V, Ni, Mn, Fe, Cr, As, S, SO ₄ ²⁻
Combustion de charbon	Al, Sc, Se, Co, As, Ti, Th, S
Industries sidérurgiques	Mn, Cr, Fe, Zn, W, Rb
Industries des métaux non ferreux	Zn, Cu, As, Sb, Pb, Al
Industrie du verre	Sb, As, Pb
Cimenteries	Ca
Incinération de déchets	K, Zn, Pb, Sb
Combustion de biomasse	K, CE, CO, Br, Zn
Véhicules à essence	CE, Br, Ce, La, Pt, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻
Véhicules à diesel	CO, CE, S, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻
Aérosols secondaires	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺

2.1. Les méthodes exploratrices

2.1.1. Facteurs d'enrichissement

Le concept des facteurs d'enrichissements (FE) a été mis au point dans les années soixante-dix (Dam & De Jonge, 1976 ; Lawson & Winchester, 1979). C'est une méthode qui peut être utilisée pour l'attribution des sources des particules, pour suggérer les sources d'émission. Les facteurs d'enrichissements (FE) sont fréquemment utilisés pour déterminer l'origine anthropique ou naturelle des éléments (Rahn, 1976 ; Szefer & Skwarzec, 1988 ; Gao et al., 2002 ; Fang et al., 2006 ; Feng et al., 2009 ; Lim et al., 2010) ; Cesari et al., 2012 ; Hamad, et al., 2014 ; Cheng et al., 2018). Les facteurs d'enrichissement sont déterminés par rapport à un élément de référence. Il n'y a toujours pas de règle bien établie pour le choix d'un élément de référence, sauf qu'il ne doit pas être affecté par des facteurs anthropiques (Hsu et al., 2016), c'est-à-dire un élément exclusivement issu de la source naturelle terrigène. Cet élément est souvent choisi parmi les éléments : Al, Li, Sc, Zr, Ti et Th ou parfois Fe ou Mn. Les éléments Al, Ti et Fe sont les plus couramment utilisés à cette fin, les éléments moins abondants Mn, Sr, Zr et Ti ont également été utilisés dans des études antérieures (Cesari et al., 2012 ; Bouhila et al., 2015). Cl et Na (éléments marins) sont habituellement utilisés comme éléments de référence des sources marines (Fang et al., 2006). Dans cette étude, le seul élément présentant les caractéristiques requises est l'aluminium.

Les facteurs d'enrichissements sont calculés selon l'équation 1 :

$$FE = \frac{\left(\frac{X}{\text{réf}}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{X}{\text{réf}}\right)_{\text{croûte}}} \quad \text{Équation 1}$$

Où (X/réf) est le rapport entre les concentrations de l'élément X et de l'élément de référence. Dans la majorité des études Al est choisi comme élément de référence puisqu'il est supposé provenir principalement de la croûte terrestre en raison de son abondance et de sa stabilité (Al-Momani et al., 2005 ; Fang et al., 2006 ; Hsu et al., 2016), et aussi parce qu'il est couramment utilisé dans la littérature pour les sites urbains (Cesari et al., 2012 ; Padoan et al., 2016). La composition moyenne de la croûte terrestre supérieure (UCC) utilisée est basée sur les valeurs modifiées par McLennan (2001). Cette composition moyenne est utilisée lorsqu'aucune autre base de données n'est disponible. Cependant la meilleure approche consiste à déterminer les FE par rapport à la composition du sol local (Budhavant et al., 2015).

Le sodium est l'élément de référence qui est toujours utilisé dans le calcul des facteurs d'enrichissement par rapport à l'eau de mer (Al-Momani et al., 2005 ; Fang et al., 2006 ; Minguillón et al., 2012). Il est considéré comme l'élément traceur des embruns marins, transporté sur de longues distances (Minguillón et al., 2012). Il présente l'une des principales sources marines affectant la qualité de l'air (Viana et al., 2014 ; Budhavant et al., 2015).

Le degré d'enrichissement reflète la catégorie de sources émettrices : Si $FE < 1$, l'élément est appauvri dans l'environnement et donc les sources crustales sont prédominantes, lorsque $FE > 1$, l'élément est relativement enrichi dans l'environnement. Pour $FE > 5$ une grande partie de l'élément peut être attribuée à des sources anthropiques (Enamorado-Baez et al., 2015 ; Budhavant et al., 2015).

Les éléments peuvent être considérés comme hautement enrichis ($EF > 100$), modérément enrichis ($10 < FE < 100$) et moins enrichi ($FE < 10$) (Mijic et al., 2010 ; Lim et al., 2010 ; Alleman et al., 2010 ; Yadav & Satsangi, 2013 ; Cheng et al., 2018).

2.1.2. Rapports élémentaires

Afin d'identifier les sources individuelles des éléments métalliques, les rapports élémentaires sont souvent utilisés comme outils de diagnostic pour estimer les profils des sources potentielles (Vousta et al., 2002), l'origine des masses d'air (Cheng et al., 2000) et l'empreinte des sources locales (Prati et al., 2000 ; Arditsoglou & Samara, 2005), les rapports les plus couramment utilisées sont :

- Na/Mg et Sr/Mg pour caractériser la source marine, en milieu côtier (Cheng et al., 2000 ; Alleman et al., 2010).

- Cu/Sb est souvent utilisé pour suggérer le trafic routier (usure des freins) (Vousta et al., 2002 ; Sternbeck et al., 2002 ; Adachi & Tainosho, 2004 ; Alleman et al., 2010), ainsi qu'aux usines d'incinération d'ordures ménagères (Veschambre et al., 2008).
- Fe/Ca et Fe/Si permettent de caractériser l'érosion des sols et les poussières des routes urbaines (Prati et al., 2000 ; McLennan, 2001).
- V/Ni et La/Ce représentent les émissions pétrochimiques et la combustion de fioul (Artinano et al., 2003 ; Alleman et al., 2010 ; Pandolfi et al., 2011).
- Pb/Cd et Zn/Pb permettent d'identifier la source sidérurgique (Vousta et al., 2002 ; Lamaison, 2006).
- Ca/Al représentent un bon traceur des poussières issues des travaux des chantiers de construction mélangées aux poussières minérales en milieu urbain (Gao et al., 2015). Quelques rapports élémentaires cités dans la littérature et utilisés dans l'identification des sources sont représentés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Quelques rapports élémentaires utilisés dans la littérature.

Rapports élémentaires	Sources	Valeurs	Références
Na/Mg	Croûte continentale	8.35	(McLennan, 2001)
	Sels marins	4.47	(Cheng et al., 2000)
	Aérosols marins	8.4	(Alleman et al., 2010)
	Industriel + urbain-traffic	9.0-11.4	(Mbengue et al., 2014)
Na/Sr	Croûte continentale	1363.3	(McLennan, 2001)
Sr/Mg	Croûte continentale	0.0061	(McLennan, 2001)
Fe/Ca	Poussière des sols et des routes	1.16	(McLennan, 2001)
	Source sidérurgique	2.5-4	(Prati et al., 2000)
	érosion des sols et poussières urbaines	<1	(Mbengue et al., 2014)
Ca/Al	Croûte continentale	0.37	(McLennan, 2001)
	Poussières des routes	15.17±2.17	(Chalbot et al., 2013)
	Poussières désertiques	0.2-0.37	(Chalbot et al., 2013)
	Poussière des routes	0.61	(Kong et al., 2011)
	Poussières de sol	2.89	
Mn/Fe	Croûte continentale	0.17	(McLennan, 2001)
	Source sidérurgique	0.008	(Prati, et al., 2000)

Rapports élémentaires	Sources	Valeurs	Références
Cu/Sb	Croûte continentale	125	(McLennan, 2001)
	Usure des systèmes de freinage	4.6±2.3	(Sternbeck et al., 2002)
		2.5	(Adachi & Tainosho, 2004)
		4.2-4.5	(Dongarrà et al., 2007)
		3.3-4.9	(Dongarrà et al., 2009)
Industriel + usure des freins	5.5	(Alleman et al., 2010)	
V/Ni	Croûte continentale	2.43	(McLennan, 2001)
	Craquage catalytique (PM _{2.5})	0.53	(Chow et al., 2004)
	Pétrochimie	1.6	(Bosco et al., 2005)
		2.34	(Lamaison 2006)
La/Ce	Croûte continentale	0.47	(McLennan, 2001)
	Raffineries	1.26	(Moreno et al., 2010)
		1.4-1.7	(Pandolfi et al., 2011)
		1.1-1.3	
Zn/Pb	Croûte continentale	4.17	(McLennan, 2001)
	Émissions véhiculaires	0.03-4.4	(Kong et al., 2011)
	Incinération de ferraille	8.4	(Arditsoglou & Samara, 2005)
	Sol agricole	5.3	(Kong et al., 2011)
Zn/Cd	Croûte continentale	724.5	(McLennan, 2001)
	Incinération de ferraille	803	(Arditsoglou & Samara, 2005)
	Poussières de sol	344.2	(Kong et al., 2011)
	Poussière des routes	200.7	
	Travaux de construction	68.1	

Cette partie reprend les techniques de modélisation utilisées dans l'attribution des sources et qui sont réparties en trois groupes principaux (Viana et al., 2008a) :

- (a) Les méthodes basées sur l'évaluation des données de prélèvements en utilisant le traitement numérique comme par exemple :
- La corrélation entre la direction des vents et les concentrations des composants mesurés. (Paatero & Hopke, 2002).
 - La corrélation entre les polluants gazeux et les particules atmosphériques pour l'identification des sources communes de pollution.

- La soustraction des concentrations mesurées en site régional de celles obtenues en site urbain dans le but d'identifier l'apport du site urbain.
 - La quantification de la contribution naturelle (poussières sahariennes) par la soustraction des mesures en site régional de celles obtenues en site urbain pour des jours spécifiques.
- (b) Les modèles de dispersion : ce sont des modèles qui font appel à l'inventaire des émissions atmosphériques des différentes sources de pollution dans l'air ; ils sont de nature prospective.
- (c) Les modèles sources-récepteurs : utilisent les concentrations des polluants mesurées au niveau d'un site donné (récepteur) pour identifier leurs sources et évaluer leurs contributions aux concentrations mesurées (Belis et al., 2013 ; Hopke, 2003). Les modèles sources-récepteurs sont rétrospectifs puisqu'ils modélisent une situation passée. C'est pour cette raison que la majorité d'entre eux utilise les rétrotrajectoires de masse d'air qui sont généralement appliquées pour localiser les zones sources potentiels de particules atmosphériques impactant un site récepteur donné, à l'origine d'épisodes de non-respect des valeurs-limites.

Dans cette thèse, nous avons utilisé principalement l'approche des modèles récepteurs, à partir de l'étude des concentrations élémentaires sur le site récepteur. On s'est penché plus sur les modèles sources-récepteurs pour la simple raison qu'on ne dispose pas d'inventaire d'émissions. Par ailleurs ces modèles sources-récepteur utilisent seulement les propriétés de l'environnement au point d'impact (site récepteur), par opposition aux modèles de dispersion (inventaire des émissions) qui prennent en compte le transport, la dilution et d'autres processus se déroulant entre la source et le site de prélèvement (site récepteur) (Figure 7).

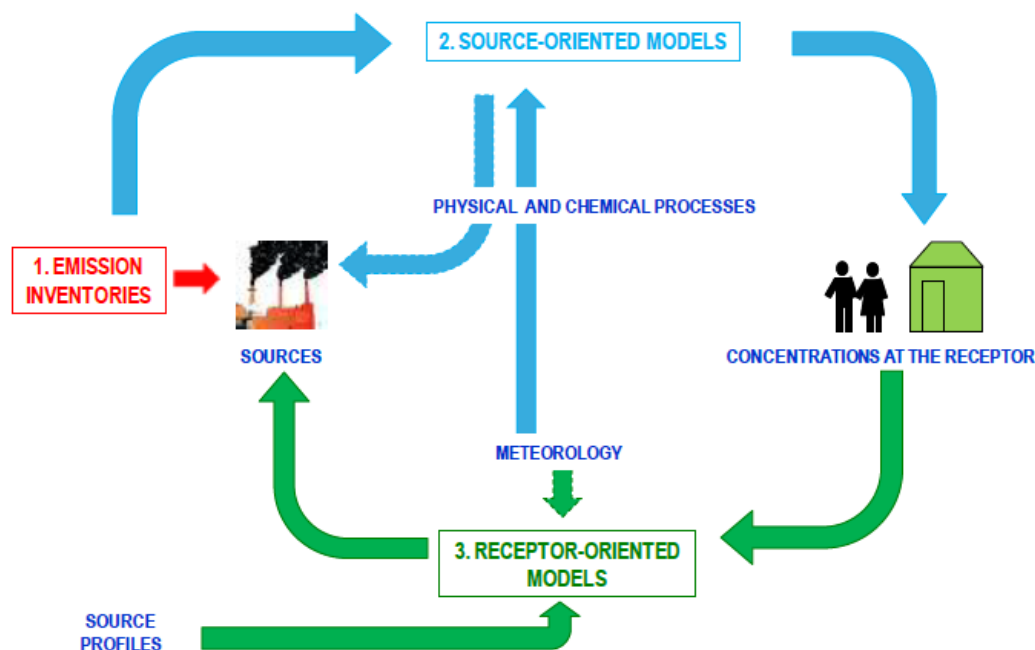


Figure 7 : Schéma des différentes méthodes d'identification des sources (Belis et al., 2019)

2.2. Les méthodes statistiques multivariées

Au cours des dernières années, il y a eu un intérêt accru pour l'application de la modélisation (Belis et al., 2013) dans différentes études de recherche sur l'environnement en général et plus précisément sur la pollution de l'air (Hopke, 1985). Des exemples de ces travaux ont été menés en Europe (Querol et al., 2002 ; Viana, et al., 2008b ; Alleman et al., 2010), aux États-Unis (Kim et al., 2003a ; Hwang & Hopke, 2006 ; Sahu et al., 2011 ; Brown et al., 2015) et en Asie (Baek et al., 1997 ; Song et al., 2008 ; Cheng et al., 2018). Les modèles de répartition des sources visent à reconstruire les émissions à partir de différentes sources de polluants et des données enregistrées aux sites de mesure. Un aperçu de la gamme de modèles statistiques et des approches de modélisation disponibles dans la littérature est illustré par la figure 8.

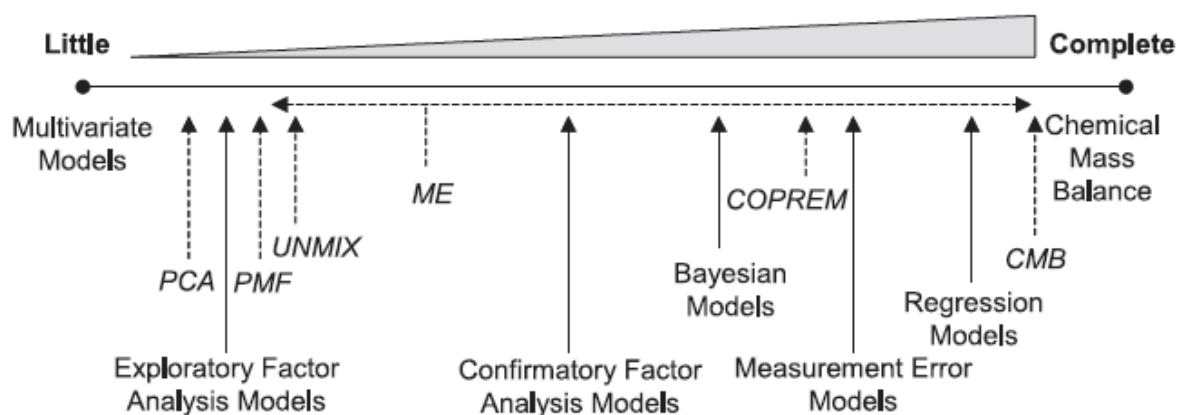


Figure 8 : Classement des différents modèles récepteur selon le degré de connaissances requises sur les sources de pollution avant modélisation (Viana et al., 2008a)

Selon la figure 8, l'une des principales différences entre les modèles récepteurs est le degré de connaissances requises sur les sources de pollution avant l'application de ces modèles récepteurs.

2.2.1. Principe fondamental de conservation de la masse

Tous les modèles récepteurs utilisés dans le domaine de l'environnement sont basés sur le principe fondamental de conservation de la masse entre sources et récepteurs. En d'autres termes, la concentration d'un élément sur le site dit récepteur correspond à la somme des concentrations induites par les différentes sources émettant cet élément (Hopke, 1991). Pour toutes les "m" espèces chimiques dans les "n" échantillons provenant de "p" sources, on considère l'équation 2 suivante :

Équation 2 : principe fondamental de la conservation de la masse :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad \text{Equation 2}$$

Où x_{ij} est la concentration de la $j^{\text{ième}}$ espèce dans le $i^{\text{ième}}$ échantillon, g_{ip} est la contribution de la $k^{\text{ième}}$ source dans le $i^{\text{ième}}$ échantillon, f_{pj} est la concentration de la $j^{\text{ième}}$ espèce dans les émissions de la source p , et e_{ij} est la partie des mesures que le modèle ne peut pas expliquer (Hopke, 2003 ; Kim et al., 2003b). La résolution du modèle permet de déterminer le nombre total de sources indépendantes p . Une analyse du bilan de masse peut être utilisée pour identifier les sources et estimer leur contribution relative à la concentration massique en particules.

2.2.2. Les différents modèles récepteurs

Dans les sciences environnementales, plusieurs modèles peuvent être employés pour résoudre l'équation précédente et évaluer statistiquement la contribution des différentes sources aux

concentrations des PM₁₀ observées à des sites récepteurs. Les deux principaux modèles sources-récepteurs sont CMB (Chemical Mass Balance) et les modèles multivariés tels que : PCA (Principal Component Analysis), PMF (Positive Matrix Factorisation), UNMIX et FA (Factor Analysis).

Les approches multivariées reposent sur l'idée que la dépendance temporelle d'une espèce chimique sur le site récepteur sera la même pour les espèces de la même source. Les espèces de variabilité similaire sont regroupées dans un nombre minimal de facteurs expliquant la variabilité de l'ensemble de données. On suppose que chaque facteur est associé à une source ou à un type de source (Chueinta et al., 2000).

Ces dernières méthodes sont largement appliquées dans la littérature (Kim et al., 2003b ; Kim & Hopke, 2007 ; Tauler et al., 2009 ; Hwang & Hopke, 2011 ; Tositti et al., 2013 ; Pateraki et al., 2014 ; Pandolfi et al., 2016 ; Megido et al., 2017) et ont déjà prouvé leur fiabilité dans les différents travaux sur les modèles récepteurs. Ces modèles ont fait aussi l'objet de plusieurs revues critiques dont celles de Watson et al. (2002) une étude qui a été effectuée entre 1970 et 2002, suivie par d'autres revues critiques (Belis et al., 2013 ; Hopke, 2016).

2.2.3. Quelques études dans le monde sur l'identification des sources

L'étude des particules atmosphériques a été largement mise en œuvre ces vingt dernières années à travers le monde. La plupart de ces études ont été consacrées à la caractérisation, l'identification et l'attribution des sources (Tableau 14).

Tableau 14 : Principaux résultats de quelques études sur l'identification des sources.

Références	Lieu, date et type de particules	Modèle récepteur	Sources principales : éléments traces associés
Rodriguez et al., (2004)	Espagne, 3 sites (rural, trafic et industriel) 1999-2000 PM ₁₀ , PM _{2.5}	PCA	-Poussières minérales : Al ₂ O ₃ , Fe, Ti, Sr, Ca, Mg, Mn, K - Production d'énergie : SO ₄ ²⁻ , V, Zn, Ni - Echappement véhicule : CE, CO, NO ₃ ⁻ , éléments-traces - Aérosols marins : Na, Cl et Mg - Pétrochimie : Ni, V et NO ₃ ⁻ - Industrie (céramique) : Pb, Cu, K Cr
Crawford et al., (2007)	China, un site urbain/industriel 2001-2003 PM _{10-2.5} , PM _{2.5}	PMF	- Aérosols marins 1 : Na, Cl, Mg - Aérosols marins 2 : Na, Mg, S -Poussières de sol : Al, Si, Ti, Ca, Fe, K - Combustion de fuel (diesel) : Ni, V - Combustion de charbon : CE, S - Soufre secondaire : S, CE - Combustion de la biomasse : K, CE - Emissions véhiculaire : Zn, Pb, CE
Negral et al., (2008)	Espagne, 2sites (suburbain et traffic) 2004-2005 PM ₁₀ , PM _{2.5}	PCA	-Poussières minérales : Al ₂ O ₃ , Fe, Ti, Mg, Mn, Ca, K, Rb, P, Co, Ba, V -Trafic : CE, MO, Sn, Sb, Cu, As, NO ₃ ⁻ , P -Aérosols secondaires : NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , V -Sels marins : Na, Cl, Mg - Industrie (Zinc) : Zn, Cd, Pb, Cu, Mn -Émissions des chantiers navals : Cr, Ni

Chapitre III : Identification des sources des éléments métalliques

Références	Lieu, date et type de particules	Modèle récepteur	Sources principales : éléments traces associés
Mooibroek et al., (2011)	Pays-Bas, 5 sites (rural, urbain, trafic) 2007-2008 PM _{2.5}	PMF	-Aérosol secondaire riche en nitrates : NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ -Aérosol secondaire riche en sulfates : SO ₄ ²⁻ , CO, CE -Trafic : CO, CE, Fe, Cu, Ba, Mn, Mb, Sb, Sn) -Industrie / Incinération : Zn, Pb, Ni, Co, As, Sr
Gugamsetty et al., (2012)	Taiwan, site urbain 2011 PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM _{0.1}	PMF	-Poussières minérales : Al, Fe, Ca, Na, K, Mg - échappement véhicule : Cu, Zn, Sb, Pb, Ni - Aérosol marin : Na, Cl - Aérosols secondaires : SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ -Industrie métallique : Cr, Fe, Ni, As, Mn, Pb
Waked et al., (2014)	France, site urbain 2011-2012 PM ₁₀		-Aérosols secondaires: SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ -Combustion de la biomasse : levoglucosan, K, Rb, CE - Echappement véhicule : CE, Cu, Sb, Ba, Mo, Pb, Zn - Combustion de fuel (diesel) : Ni, V, SO ₄ ²⁻ - Sels marins : Na, Cl, Mg, Sr - Poussières minérales : Ca, Fe, Al, Ti
Fernandez-Olmo et al., (2016)	Espagne, 3 sites (urbain, urbain/industriel) 2008-2010 PM ₁₀	PMF	-Trafic routier : Cu, Fe, Sb, Mo, NO _x -Activités industrielles : Fe, Pb, Cd, As, Zn -Combustion de fuels : Ni, V -Fonderie : Fe, Mn, Zn - Industrie/trafic : Pb, Cd, Cu, Sb, Mo, Zn, Fe
Chandra et al., (2017)	Inde, un site urbain 2017 PM ₁₀	PCA	- Emissions véhiculaires : Cu, Zn - Industrie : Pb, Cu, Cd, Ni, Co - poussières minérales (resuspension) : Fe, Mn, Cr
Morera-Gómez et al., (2018)	Cuba, 2 sites (urbain, rural) 2015-2016 PM ₁₀	PMF	-Poussières désertiques : Al, Mn, Fe, Co, Ba, Ti - Aérosols marins : Na, Cl, Mg -Combustion de bois/ Aérosols secondaires : SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , Ni, V, Sb, K, CE, CO - Industrie/ trafic routier : Ni, V, CE, CO, Zn, Co, Ca, Ba, Mo Aérosols marins: Na, Cl, Mg Cimenteries : Ca, Pb, Cd, CE, CO, Sb, Zn, NO ₃ ⁻
Sah et al., (2019)	Inde, site trafic 2016-2017 PM ₁₀	PCA	- Resuspension des Poussières des routes : Fe, Co, Ni, Cu -Incinération des déchets/ construction/industrie : Cr, Mn, Cu - Métallurgie : Cd, As - Echappement véhicule : Pb, Zn

2.3. L'analyse en composantes principales

L'analyse en composante principale est la méthode adoptée dans cette thèse. Elle a été formulée pour la première fois par Pearson (1901). L'analyse en composantes principales (ACP ou PCA en anglais) est une technique statistique descriptive qui permet d'étudier la relation entre des variables quantitatives. Elle s'appuie sur la variabilité des composants des particules au site récepteur et tend à identifier les espèces présentant une corrélation similaire dans le temps et dans l'espace et combine ces espèces. Cette combinaison est utilisée pour les lier à des sources connues. Elle est basée sur la variance spécifique des variables et permet d'extraire un minimum de facteurs qui expliquent la plus grande partie possible de la variance spécifique (Figure 9). Elle est habituellement la méthode privilégiée.



Figure 9 : Types de variance rapportés dans la matrice factorielle

L'application de l'ACP passe par plusieurs étapes :

2.3.5. La matrice de corrélation

C'est la première étape de cette méthode. Elle consiste à observer la matrice de corrélation et les deux tests statistiques (KMO et Bartlett) associés, qui sont deux indicateurs utilisés pour vérifier l'intérêt de la mise en œuvre de l'ACP sur un jeu de données et s'assurer que le modèle est approprié

- Les variables sont bien corrélées entre elles, c'est-à-dire qu'au moins chaque variable doit avoir une corrélation élevée avec une des autres variables. Dans le cas contraire, où les corrélations entre les variables sont faibles, ces variables ont des facteurs communs entre elles, et donc le modèle ne peut pas être validé (Fally, 2001).
- Mesure de l'adéquation de l'échantillonnage par le paramètre de Keyser-Meyer-Olkin (K-M-O) qui permet de comparer les ordres de grandeur des coefficients de corrélation observés (r_{ij}) avec les ordres de grandeur des coefficients de corrélation partiels entre paires de variables (a_{ij}), grâce à la formule suivante :

$$KMO = \frac{\sum_i \sum_j r_{ij}^2}{\sum_i \sum_j r_{ij}^2 + \sum_i \sum_j a_{ij}^2} \quad \text{Équation 3}$$

Les corrélations partielles sont en réalité des estimations des corrélations entre les facteurs uniques et doivent donc tendre vers 0 pour que les hypothèses de base de l'analyse factorielle soient vérifiées. Si les corrélations partielles tendent vers 0, K-M-O tend vers 1. Son interprétation va comme suit :

0,80 et plus	Excellent
0,70 -0,80	Bonne
0,60 -0,70	Passable
0,50 -0,60	Médiocre
Moins de 0,50	Inacceptable

- Le test de sphéricité de Bartlett compare la matrice de corrélation observée à la matrice d'identité. Il faut que le test soit significatif ($p < 0,05$) pour que nous puissions rejeter l'hypothèse nulle et qu'il s'agisse d'une matrice identité qui signifie que toutes les variables sont parfaitement indépendantes les unes des autres. En d'autres termes, si les variables sont parfaitement corrélées, un seul facteur suffit. S'ils sont orthogonaux, nous avons besoin d'autant de facteurs que de variables. Dans ce dernier cas, la matrice de corrélation est la même que la matrice d'identité. Pour vérifier, la stratégie la plus simple consiste à visualiser la matrice de corrélation. Si les valeurs hors de la diagonale principale sont souvent élevées (en valeur absolue), certaines variables sont corrélées ; si la plupart de ces valeurs sont proches de zéro, l'utilisation de l'ACP n'est pas vraiment recommandée.

Le test de sphéricité de Bartlett et l'indice KMO permettent de détecter si nous pouvons ou pas réduire le nombre de variables initiales en quelques facteurs. Mais ils ne donnent aucune indication sur le nombre approprié de facteurs.

2.3.6. L'étape d'extraction

L'étape d'extraction sert à estimer les facteurs communs. Elle permet de connaître l'importance de chaque facteur par rapport à la variance totale, et de décider du nombre de facteurs nécessaire et suffisant pour représenter les données. Dans cette étape l'ensemble des variables corrélées (les variables observées) sont transformées en un nombre réduit de variables indépendantes dites « composantes principales » (Hama et al., 2018), qui sont en fait des combinaisons linéaires des variables observées. La première composante principale (ou facteur) explique la plus grande part de la variance totale de l'échantillon et les facteurs successifs expliquent des

parts de plus en plus petites de la variance. La variance expliquée par chaque facteur est aussi appelée (valeur propre). La somme des valeurs propres représente la variance totale de l'échantillon. À ce stade de l'analyse, les variables sont exprimées sous une forme standardisée, de moyenne nulle et de variance unitaire, de telle sorte que la variance totale est équivalente au nombre de variables. Les valeurs propres peuvent aussi être exprimées en % ou en pourcentage cumulé de la variance totale (Fally, 2001). L'ACP regroupe les variables en composantes principales (PCs), avec leurs valeurs propres (eigenvalues), leurs variances (%) et leurs valeurs cumulatives (%) dans un tableau.

Dans cette étape les composants sont rangés par ordre décroissant (du plus grand au plus petit) (Wahid et al., 2013). Les charges factorielles post-rotation sont classées comme fortes ($> 0,70$), modérées ($0,50-0,70$) et faibles ($< 0,50$) (Elhadi et al., 2017).

Le Choix du nombre de facteurs

Deux critères reviennent fréquemment pour déterminer le nombre de facteurs à extraire :

- Les valeurs propres dite « eigenvalues » : le choix du nombre de facteurs se fait à partir de ces valeurs propres, c'est le critère le plus largement utilisé. Plus la valeur propre initiale est élevée, plus le facteur explique une portion significative de la variance totale. Par convention, tout facteur avec une valeur propre initiale supérieure à 1 est considéré comme facteur significatif. En s'aidant du graphique des valeurs propres associées à chaque facteur, on considère généralement que les facteurs dont les valeurs propres sont < 1 ne doivent pas être pris en compte (Kaiser, 1958 ; Karar & Gupta, 2007). On applique donc le test appelé « *rule of one* » pour lequel seules les composantes dont les valeurs propres dépassent 1, doivent être conservées et identifiées comme composantes principales. C'est cependant le critère qui est retenu dans la plupart des études environnementales pour déterminer le nombre optimum de facteurs (Azid et al., 2015).

- Le coude de Cattell : Le graphique représenté à partir des valeurs propres permet de déceler un changement éventuel de pente correspondant à la séparation entre les facteurs à prendre en compte et ceux que l'on peut ignorer. Il constitue un critère plus sévère pour déterminer le nombre de facteurs. Tous les points représentent les valeurs propres des composantes. Ils sont reliés par une ligne. On ne retient que les facteurs qui se situent avant le changement brusque de la pente. Les points qui suivent ce changement, appelé rupture du coude forment une ligne droite horizontale. L'information ajoutée par les facteurs représentés par ces points est peu pertinente.

Le passage à l'étape suivante n'est effectué que si la valeur KMO est supérieure ou égale à 0,5 (Elhadi et al., 2017).

2.3.7. La matrice factorielle

La matrice factorielle calculée ensuite contient les coefficients qui lient les différentes variables observées aux facteurs choisis. La proportion de la variance expliquée par l'ensemble des facteurs communs pour une variable donnée, appelée variance commune ou communauté d'une variable, est calculée à partir de la matrice factorielle. Cette valeur va de 0 à 1. De manière générale, le premier facteur extrait est celui qui explique le plus de variance et est donc la meilleure combinaison possible de variables. Les autres facteurs ont moins de variance résiduelle à expliquer (Statheropoulos et al., 1998). Par conséquent. Ils représentent des combinaisons de moins en moins optimales, jusqu'à extinction de la variance à expliquer.

2.3.8. La phase de rotation

La phase de rotation permet de transformer la matrice factorielle en une matrice plus facilement interprétable dans laquelle les facteurs se différencient mieux les uns des autres. La rotation a pour but de redistribuer la variance expliquée par chaque facteur sans changer la variance totale et les communautés. La rotation utilisée est du type orthogonal (couramment appelée Varimax) c'est-à-dire qu'elle maintient les axes à angles droits.

PCA est la plus simple des techniques multivariées. Sa simplicité est dans sa facilité de mise en œuvre. Par contre la difficulté d'une ACP réside dans le choix du nombre de composantes principales et dans l'interprétation des résultats (Jolliffe, 1990).

CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES

1. Présentation du site d'étude

1.1. Introduction

Ce chapitre comprend une explication détaillée des matériaux et des méthodes utilisés dans cette étude afin d'atteindre les objectifs mentionnés au chapitre II. Elle commence par une description de la région de Constantine ainsi que le site d'échantillonnage au niveau de la cité Zouaghi Slimane choisis pour cette étude.

Une deuxième section comprendra des explications détaillées sur le matériel d'échantillonnage utilisé, ainsi que sur le fonctionnement de l'échantillonneur à grand volume, des filtres et de l'acquisition de données météorologiques.

La troisième section de ce chapitre est consacrée aux matériaux et aux procédures d'analyse qui ont été utilisés pour déterminer la composition chimique des échantillons de PM₁₀ recueillis. Au total, ces différentes méthodes ont été utilisées pour quantifier une liste d'espèces chimiques dans les échantillons PM₁₀ collectés.

1.2. Description de la région d'étude

Notre étude consiste à évaluer les niveaux et l'origine des PM₁₀ dans la ville de Constantine, qui se situe au Nord –Est de l'Algérie, à environ 390 km d'Alger la capitale du pays (Figure 10). La ville de Constantine (36 ° 22'N - 6 ° 40'E) est située à 640 mètres d'altitude : elle est composée de 12 communes. La région de Constantine compte 1,3 million d'habitants, la majeure partie de cette population se situant dans un rayon de 14 km. Constantine est un centre urbain à forte concentration humaine, ce qui fait d'elle la troisième ville du pays. Elle est caractérisée par un important trafic routier, lié au grand nombre de véhicules qui est de 78625 selon (ONS, 2016). La qualité de l'air est affectée par plusieurs activités industrielles au sein et à proximité de la ville. Les principales activités industrielles comprennent une cimenterie à quelques kilomètres au nord et un pôle mécanique au sud-est de la ville. Ce pôle compte deux grands pôles industriels de mécanique au niveau de la zone d'activités de Ain Smara avec le complexe de CPG (pelles et grues), CCA (compresseurs compacteurs), et GERMAN (chariots élévateurs), et celui de Oued Hamimime où sont localisés deux complexes, à savoir l'ENPMO (tours fraiseuses) et CMT (complexe moteurs tracteurs), ainsi que l'industrie pharmaceutique, l'industrie plastique, l'industrie chimique, l'industrie agroalimentaire, les matériaux de construction et l'exploitation des carrières. La figure 10 illustre la zone d'étude.

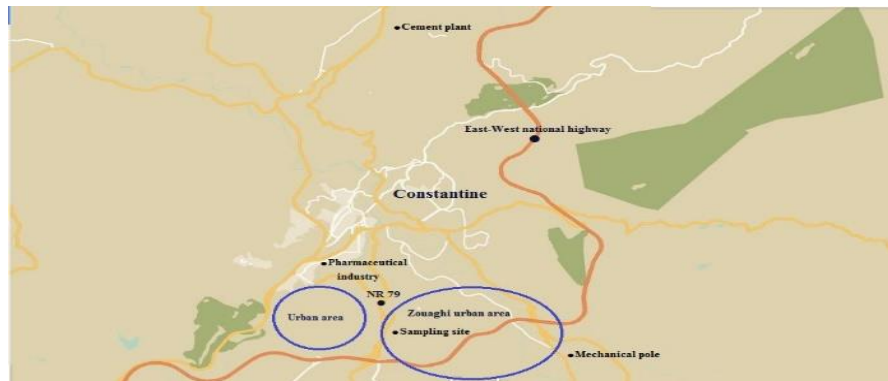


Figure 10 : Localisation géographique de la région d'étude

1.3. Météorologie

Le climat de Constantine est du type méditerranéen avec des amplitudes thermiques faibles et un ensoleillement réduit. Les températures moyennes varient entre 7 °C (en hiver) et 25 °C (en été). Les niveaux des précipitations mensuelles varient de 0 à 80 mm, avec une moyenne annuelle de 560 mm par an (Figure 11). Le nombre de jours avec pluie est d'environ 60 par an (Bourbia & Boucheriba, 2010).

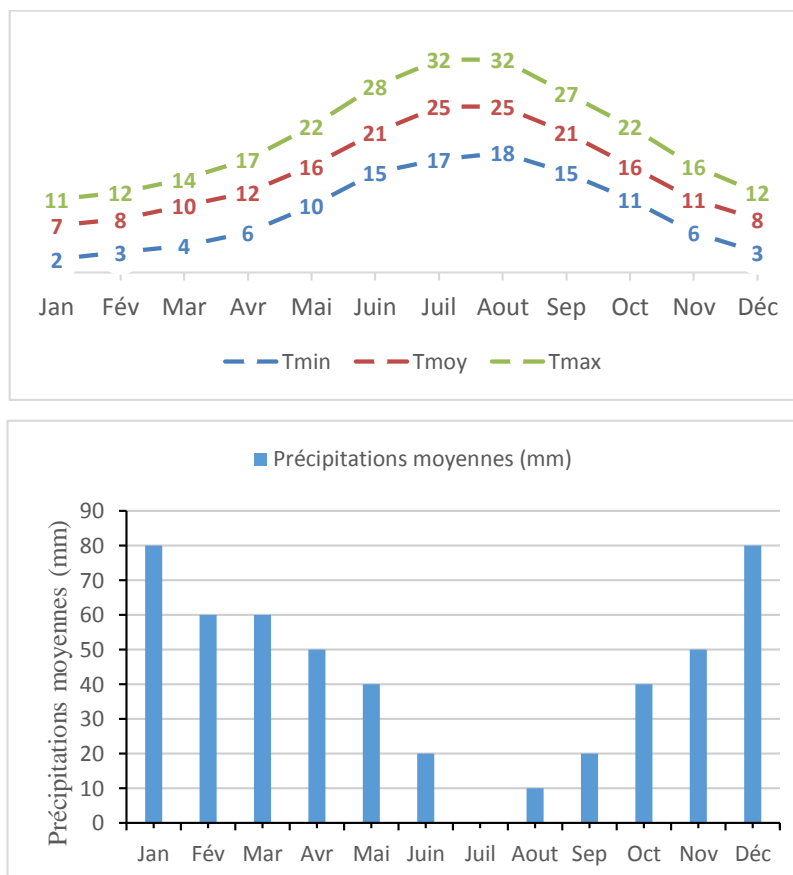


Figure 11 : Moyennes mensuelles des températures et des précipitations à Constantine

Les données météorologiques (température, humidité, précipitation, direction et vitesse du vent) correspondant à la période de prélèvement ont été téléchargées à partir du site en ligne (<https://www7.ncdc.noaa.gov/CDO/cdodateoutmod.cmd>). Ces données correspondent à celles de l'aéroport Mohammed Boudiaf de Constantine dont les caractéristiques sont les plus proches de celles de notre site de prélèvement situé à 1,5 km au sud du site de mesure.

- Choix du site d'étude

Le site d'échantillonnage est situé dans un site urbain de la Faculté des Sciences de la Terre, dans le sud de la ville, à 200 m d'une route très fréquentée. Ce site est qualifié de « fond urbain ». Le critère du choix du site est l'absence de source prédominante. Il est supposé être contaminé par une combinaison de sources locales et externes à la ville (Figure 12).

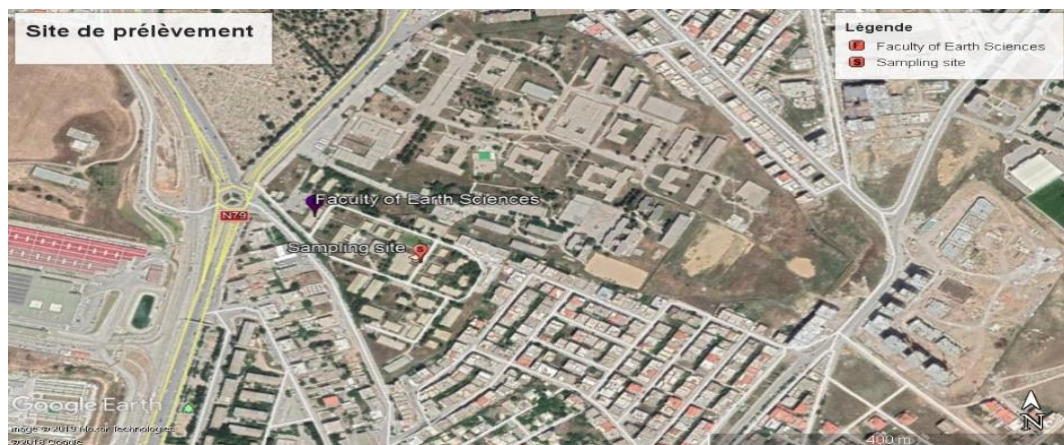


Figure 12 : Localisation du site de prélèvement

2. Prélèvement des échantillons

2.1. Appareil de prélèvement :

L'échantillonnage des PM_{10} a été réalisé sur une période d'un an entre le 15 janvier 2015 et le 15 février 2016. Au total, 66 échantillons ont été recueillis au cours de la période d'étude. L'échantillonnage a été réalisé à l'aide d'un échantillonneur de type HVS (High Volume Sampler) de marque Tisch environmental, modèle 6070V installé à une hauteur d'environ 3m du sol de la surface du toit d'un conteneur situé au cœur de la Faculté des Sciences de la Terre (Figure 13).



Figure 13 : Echantillonneur des PM₁₀ (Tich Environmental modèle 6070V)

L'échantillonneur est muni d'un régulateur de débit massique (Figure 14a), d'une sonde de débit d'air qui régule la puissance d'aspiration, d'un contrôleur de débit volumétrique (Figure 14b) qui contrôle le flux d'air constant à travers les filtres et d'un indicateur mécanique du temps écoulé (Figure 14c) qui enregistre le temps de fonctionnement du préleveur. L'échantillonneur est également équipé d'un support de filtre (Figure 14d) avec une cartouche filtrante qui facilite le changement des filtres en empêchant leurs contaminations, et d'un ensemble moteur/ventilateur (Figure 14e).

L'échantillonneur comprend aussi un minuteur manuel de 7 jours pour la programmation des prélèvements (Figure 14g).

Pour le calibrage du collecteur, on dispose d'un kit d'étalonnage à orifices variables (Figure 14f) recommandé pour tous les systèmes Tisch Environmental de prélèvement des PM₁₀. Ce kit comprend essentiellement des orifices variables, une plaque d'adaptation et un manomètre. Cinq étalonnages ont été effectués pendant la période d'échantillonnage, et cela pour des raisons de périodicité et à cause de problèmes liés à l'usure des charbons moteurs. La feuille de route et la feuille de calibrage ainsi que les droites d'étalonnage pour l'ensemble des changements de moteur effectués, sont reportées dans l'annexe 3 et l'annexe 4 respectivement.

Chaque échantillonnage a été effectué sur une durée de 24h à un débit d'aspiration de l'air compris entre 1,04 et 1,24 m³/h avec une fréquence d'échantillonnage d'un jour sur six. Les prélèvements sont programmés pour débiter à minuit.



Figure 14 : Photos des différentes parties du collecteur TE 6070V

2.2. Protocole d'échantillonnage

L'échantillonnage des particules a été réalisé durant la période du 15/01/2015 au 15/02/2016. Les prélèvements ont été effectués de manière continue (24 hr/jour) avec une récupération des échantillons tous les six jours afin de prendre en considération tous les jours de semaine. Les échantillons de PM₁₀ ont été recueillis sur des filtres en microfibre de quartz de 8 "x 10". Un filtre est donc placé dans le porte-filtre, soigneusement fermé pour récupérer les particules

PM₁₀. Il est ensuite retiré du préleveur et ramené au laboratoire, mis et scellé dans un sac en plastique et conservé à -4°C. Un autre filtre est alors placé.

3. Analyse chimique

3.1. Choix du type de filtre utilisé

Les échantillons de PM₁₀ ont été recueillis sur des filtres en microfibre de Quartz de dimension 8"×10". Ces filtres sont pesés avant et après le prélèvement afin de déterminer la masse de particules. Pour cela, ils sont conservés au dessiccateur pendant au minimum 24 heures. La précision de la balance utilisée (Shimadzu AUW 120D) est d'un microgramme. Chaque filtre est pesé 3 fois et la valeur retenue est celle de la moyenne des trois pesées. Les filtres sont conservés dans des sachets hermétiques en plastique. Toutes les précautions sont prises lors de la mise en place et la récupération des filtres (port des gants, utilisation de pince) pour éviter toute contamination. Au total, nous avons obtenu 64 échantillons. Ces derniers sont ensuite analysés chimiquement pour constituer une base de données qui pourra être analysée statistiquement. Le tableau de l'annexe 4 représente les concentrations des PM₁₀ recueillis durant la période comprise entre le 15/01/2015 et le 03/02/2016.

3.2. Protocole de digestion

Une fois les échantillons de particules atmosphériques récupérés selon les méthodes exposées ci-dessus, on procède à la mise en solution des filtres, puisque les techniques d'analyse que nous avons choisies nécessitent une mise en solution préalable des échantillons.

La détermination de la teneur en métaux dans les particules dans l'air est donc d'une importance capitale car elle fournit des données quantitatives pour les études épidémiologiques et celles des répartitions de sources (Aldabe et al., 2011). Puisque les métaux ne constituent qu'une fraction extrêmement faible de la masse totale de particules, la mise au point d'une méthode précise pour leur extraction est une tâche difficile. La procédure préférable pour ces analyses est la digestion totale des filtres d'échantillonnage (Karanasiou et al., 2005).

L'efficacité de la digestion dépend beaucoup du choix des réactifs d'attaque et de leurs concentrations. En général, des mélanges contenant différentes proportions de HNO₃, HF, HClO₄ et / ou HCl, et parfois H₂O₂, sont utilisés pour la digestion des échantillons (Aldabe et al., 2013). Le mélange acide doit également être choisi en tenant compte de la technique de digestion ainsi que du matériel d'analyse utilisé.

Les principaux protocoles de digestion souvent utilisés dans la littérature (Tableau 15), ont fait l'objet d'une étude comparative réalisée par Kemmouche et al. (2017). La majorité des techniques de digestion utilisent l'acide nitrique (HNO_3) car il possède un grand pouvoir oxydant lui permettant de décomposer toute la matière organique présente dans les particules (Hoenig, 2001). De plus, HNO_3 entraîne peu d'effet de matrice en ICP-MS car il n'introduit que des éléments déjà présents dans le plasma ou dans l'air ambiant (O, H et N) (Yang et al., 2002).

L'acide perchlorique (HClO_4) est extrêmement efficace pour la destruction de la matière organique. Il peut cependant entraîner la formation de perchlorates explosifs et des explosions en milieu fermé. Son emploi seul est donc souvent déconseillé pour des raisons de sécurité (Hoenig, 2001; Karanasiou et al., 2005). Il est conseillé de l'utiliser avec HNO_3 car le mélange d'acides nitrique et perchlorique présente moins d'inconvénients que tout autre mélange d'oxydation. Un excès d'acide nitrique joue donc un rôle protecteur lors de la digestion avec l'acide perchlorique (Hoenig, 2001).

L'acide fluorhydrique (HF) permet de mettre en solution la matrice alumino-silicatée, non attaquée par le mélange eau régale ou par les autres mélanges acides cités ci-dessus (Yang et al., 2002). Lorsqu'on utilise HF, l'emploi de verre est déconseillé et il est recommandé d'utiliser un matériel résistant à l'HF (Téflon par exemple). Lorsque HF est utilisé, toute quantité excessive de HF doit être éliminée de la solution après la digestion et avant l'analyse ICP-MS, car elle forme des fluorures insolubles ou peu solubles des éléments alcalino-terreux, lanthanides et actinides. Même une solution de HF plutôt diluée peut attaquer le tube de l'échantillonneur (à base de silice) dans la torche ICP et corroder l'interface, causant ainsi la détérioration du matériel (Yang et al., 2002). Pour remédier à ce problème il est préférable d'éliminer l'excès de HF en évaporant l'échantillon à sec (Swami et al., 2001).

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est souvent utilisé en complément avec de l'acide nitrique car il en améliore le pouvoir oxydant. Cependant, il augmente la quantité d'oxygène formé, créant ainsi des surpressions et provoque des pertes par évaporation à l'ouverture des réacteurs (Lamaison, 2006).

Le HCl est souvent utilisé en proportion spécifique avec HNO_3 (eau régale) pour la mise en solution de la matière inorganique et spécialement les PGE (Pt, Pd, Rh) (Hoenig, 2001). Il ne pose pas de problème en ICP-AES mais induit des interférences en ICP-MS sur certains éléments (As, Cr, V) par l'introduction d'ions chlorures.

Tableau 15 : Quelques exemples de mise en solution et d'analyse de particules atmosphériques dans la littérature

Protocole de digestion	Éléments analysés	Méthode analytique	Référence
8 mL HNO ₃ + 2 mL H ₂ O ₂	As, Cd, Ni et Pb	ICP-MS	Norme européenne NF EN 1490254
6 mL HCl + 2 mL HNO ₃ + 2 mL HF	Pt, Pd, Rh	ICP-MS HR-ICP-MS	Lesniewska et al., (2004)
1 mL HNO ₃ + 50µL HF + 1 mL H ₂ O.	Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sr, Ti, V et Zn	ICP-OES	Robache et al., (2000)
HCL + HNO ₃ (3:1)	Cu, Ni, Pb	ED-XRF	Peña-Icart et al., (2011)
1 mL HNO ₃ + 2 mL HF + 1 mL HClO ₄	Al, Ca, K, Mg, Ti, P, Fe, Na, Zn, Pb, Cu, Ba, Mn, V, Cr, Ni et Sr	ICP-AES	Querol et al., (2001)

3.2.1. Protocole de digestion choisi

L'étude de Kemmouche et al. (2017) a pu démontrer que le protocole de digestion proposé par Querol et al. (2001) s'est avéré être le plus efficace surtout pour les échantillons de PM₁₀ contenant des charges de poussières minérales relativement importantes. En effet ce protocole favorise une récupération complète de tous les éléments par l'utilisation de HF qui reste le seul réactif capable de libérer des éléments majeurs et traces liés à la silice avec des taux de recouvrement supérieurs à 80% (Kemmouche et al., 2017), En outre il est le plus adapté aux études de répartition des sources (où un grand nombre d'éléments est nécessaire) qui nécessite la dissolution totale des échantillons en utilisant HF afin d'assurer la fiabilité des résultats.

Au final, le mélange acide choisi est composé de : HNO₃, HClO₄ et HF.

Les digestions acides ont été réalisées dans des bombes de minéralisation en Téflon-PFA (PerFluorAlkoxy) suivant le protocole décrit ci-dessous :

- Les filtres sont mis dans une solution contenant 1ml HNO₃ et 2 ml HF dans les flacons en Téflon fermé dans l'étuve à 90°C pendant une nuit.
- Le lendemain, on fait sortir les échantillons de l'étuve et on les laisse refroidir.
- On ajoute 1 ml de HClO₄ après refroidissement.

- On chauffe sur une plaque chauffante de type Stuart, modèle SD 500 à 240°C pendant 4 heures. Pour s'assurer de l'évaporation des acides, on tapote légèrement les flacons PFA 3h30 après le début du chauffage.
- Après évaporation complète, on ajoute 1 ml de HNO₃ puis on rince des parois des flacons avec de l'eau pure.
- On transfère du résidu dans des fioles de 25 ml, tout en complétant le volume avec de l'eau pure (MilliQ).
- On centrifuge les solutions obtenues en utilisant une centrifugeuse de marque Eppendorf, modèle 5810) pendant 20 minutes à 3000 tours/minutes afin d'éliminer les résidus des filtres minéralisés.

3.2.2. Nettoyage du matériel de laboratoire

Sachant que les techniques d'analyse choisies dans cette étude permettent de détecter des concentrations de l'ordre de la centaine de ng/L, permettant ainsi le dosage des éléments-traces présents dans les particules atmosphériques, il est donc nécessaire d'utiliser un matériel propre pour éviter toute contamination et minimiser l'erreur pendant l'analyse. L'ensemble du matériel utilisé est donc nettoyé après chaque digestion selon la procédure suivante :

- ✓ Les fioles : laver les fioles 3 fois avec de l'eau du robinet, puis 3 fois avec du HNO₃ à 2% ensuite 3 fois avec de l'eau pure.
- ✓ Les bouchons de fioles : laisser les bouchons dans du HNO₃ dans un bécher pendant quelques minutes, puis rincer avec de l'eau pure.
- ✓ Les flacons en PFA : ces flacons sont réutilisables d'une attaque acide à l'autre à condition d'effectuer entre chaque utilisation : un lavage avec du savon alcalin puis un rinçage avec de l'eau de robinet puis l'ajout de 5 ml de HNO₃ pure. Les flacons sont ensuite mis dans l'étuve pendant une nuit et enfin rincés avec de l'eau pure pour enlever le maximum de dépôts formés à l'intérieur et à l'extérieur à cause de l'attaque précédente.

Les solutions ainsi obtenues serviront à l'analyse des éléments majeurs par ICP-AES et des éléments-traces par ICP-MS, mais il faut impérativement que le chlore soit complètement évaporé afin d'obtenir les solutions finales pour l'analyse ICP-MS et éviter des interférences spectroscopiques importantes.

3.3. Éléments analysés

Dans ce travail, nous avons eu la chance de travailler en collaboration avec l'Institut d'Evaluation Environnementale et de Recherche sur l'Eau (IDAEA-CSIC) de Barcelone en Espagne, où ont été analysés une large gamme d'éléments métalliques repris dans le tableau 16 et ce, pour mieux caractériser les sources très nombreuses et variées de ces éléments en milieu urbain. Les éléments analysés sont au nombre de 48 éléments au total divisés en éléments majeurs (Al, Fe, Ca, K, Mg, Na, S) et éléments-traces (P, Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Yb, Zr, Nb, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U). Ces éléments ont été choisis pour leur présence possible dans les profils de sources potentielles. On a vu précédemment que le plomb, le cadmium, le zinc, l'arsenic, l'antimoine et le cuivre sont des éléments susceptibles de tracer la source trafic et que l'aluminium, le fer, le titane sont des traceurs de la source terrigène (chapitre I). Les autres éléments permettent d'identifier d'autres sources potentielles comme les particules issues de la resuspension des poussières de sols et de l'industrie par exemple.

Tableau 16 : listes des éléments analysés dans cette étude par ICP-AES et ICP-MS.

Élément	Famille
Li, Na, K, Rb, Cs	Alcalins
Be, Mg, Ca, Sr, Ba	Alcalino-terreux
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Sc, Y	Lanthanides
Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, , Ta, W, Hf	Métaux de transition
Al, Zn, Ga, Cd, Sn, Tl, Bi, Pb	Métaux pauvres
Ge, As, Sb	Métalloïdes
P, S, Se	Non- métaux
Th, U	Actinides

3.4. Choix des techniques d'analyse

Certaines méthodes d'analyse ne nécessitent pas l'extraction des éléments à analysés ; les échantillons de PM₁₀ sont donc directement analysés sans destruction. Cependant il y a d'autres méthodes qui nécessitent une préparation préalable de l'échantillon (digestion) et donc une mise en solution des composés recherchés. En général il y a deux types de techniques permettent de réaliser l'analyse élémentaire des particules :

- Les analyses physiques non destructrices comme les techniques de fluorescence X (XRF), de PIXE (Proton-Inducted X-ray Emission), INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis). Ces techniques sont intéressantes car elles sont non destructrices et permettent d'analyser un grand nombre d'éléments ; cependant les limites de détection sont parfois élevées pour certains éléments et les appareils sont parfois d'un coût exorbitant vu la nécessité de la présence d'un accélérateur et d'un réacteur nucléaire pour la production de protons et de neutrons pour les techniques PIXE et INAA respectivement (Alleman & Mathe, 2008).

- Les analyses chimiques par voie humide, qui nécessitent une mise en solution préalable des échantillons (digestion) comme les méthodes spectroscopiques.

Les méthodes spectroscopiques classiques telles que la spectroscopie d'absorption atomique à flamme ou à four graphite (FAAS, GFAAS). Leur seul inconvénient est qu'elles ne permettent pas l'analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments. Elles ont été largement utilisées dans les années précédentes mais elles ont tendance à être remplacées depuis par l'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) et l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) (Alleman & Mathe, 2008), qui se sont révélées de bonnes méthodes pour la mesure des éléments dans les particules. Ces deux techniques possèdent l'avantage de permettre l'analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments (analyse multi-élémentaire). Elles ont été largement utilisées (Querol et al., 2007 ; Moreno et al., 2009 ; Hieu & Lee, 2010 ; Morishita et al., 2011 ; Minguillón, et al., 2014 ; Miller-Schulze et al., 2015 ; Song et al., 2015 ; Police et al., 2016). L'ICP-AES sert à l'analyse des éléments majeurs et l'ICP-MS aux éléments-traces.

L'analyse des éléments a été réalisée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour les éléments-traces et par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) pour les éléments majeurs.

3.4.1. Analyse en ICP-MS pour les éléments mineurs et traces

3.4.1.1. Principe de base de la technique ICP-MS

La spectrométrie de masse à ionisation par plasma à couplage inductif ou ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) a été utilisée pour l'analyse des éléments-traces. Cette technique de quantification élémentaire est basée sur la séparation par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma d'argon à environ 6000-8000°C (Figure 15). Les ions formés dans le plasma sont capturés par un champ électrostatique dans la région de l'interface du système (cônes) et canalisés vers le spectromètre de masse (quadripôle), L'énergie du plasma les porte

à un état excité. Le spectromètre de masse est utilisé comme filtre de masse, transmet sélectivement les ions selon leur rapport masse sur charge (m/z). L'ICP-MS offre une sensibilité extrêmement élevée pour une large gamme de métaux et métalloïdes. L'ICP-MS est devenue incontournable pour l'analyse simultanée des éléments en traces et « ultratracés ». Dans la technique ICP-MS, les limites de détection rapportées sont de l'ordre du ng/l , au-dessous pour la plupart des éléments habituellement déterminés, reflétant la grande stabilité et le très haut pouvoir de détection de cette technique (Salomon et al., 2002). L'ICP-MS présente aussi quelques problèmes. Au sein du plasma ou du faisceau ionique sortant du plasma, des recombinaisons peuvent avoir lieu entre les éléments provenant du plasma (Ar), de l'air (O_2 , N_2 , CO_2), du solvant, et même de l'échantillon lui-même. Cela conduit à la formation des ions polyatomiques (oxydes, hydroxydes...etc.) ayant le même rapport m/z que celui des éléments analysés. Ce type d'interférence peut être réduit par optimisation initiale des conditions de plasma.

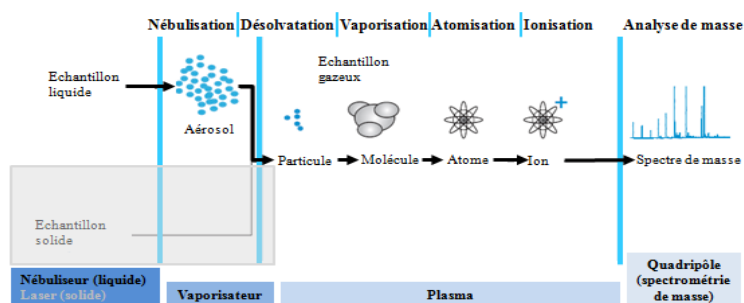


Figure 15 : Représentation schématique du principe d'analyse par ICP

3.4.1.2. Matériel utilisé

Le spectromètre de masse par plasma à couplage inductif ICP-MS utilisé est le modèle X-Series 2 de marque Thermo Fisher Scientific (Figure 16).

Afin de pouvoir déterminer les concentrations des éléments présents dans les échantillons analysés, l'appareil a été calibré par une gamme étalon multi-élémentaires. Un étalonnage externe a été effectué à l'aide d'étalons possédant une matrice similaire à celle des échantillons. Ces étalons couvrent toute la gamme des concentrations des éléments analysés. Ce travail a été effectué en appliquant une correction par un standard interne (de 10 ppb) pour surveiller et corriger les fluctuations du signal à court et à long terme et pour corriger les effets matriciels non spécifiés (Kemouche, 2018). Les limitations de cette technique sont essentiellement liées à des phénomènes d'interférences spectrales, dues à la superposition de raies d'émission

atomique d'éléments différents. Il faut donc analyser, pour chaque élément chimique, les raies d'émission les moins sensibles à de telles interférences.



Figure 16 : Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS (Thermo Fisher Scientific modèle X-Series 2)

Le spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-MS présente les conditions instrumentales suivantes (Tableau 17).

Tableau 17 : Conditions instrumentales du spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-MS.

Puissance d'incident RF	1396W
Flux de gaz de refroidissement (argon)	13 l / min
Flux de gaz auxiliaire (argon)	0,7 l / min
Flux de gaz de transport (argon)	0,85 l / min
Analyseur	quadripôle

3.4.2. Analyse par ICP-AES pour les éléments majeurs

3.4.2.1. Principe de base de la technique ICP-AES

Le système d'introduction de l'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) qui est résistant à l'acide fluorhydrique, est semblable à celui de l'ICP-MS. Seul le système de détection change. L'échantillon liquide est dans un premier temps, nébulisé, ce qui génère un aérosol en suspension dans l'argon (dans la torche à plasma) où se produisent l'évaporation et l'ionisation des éléments qui y sont présents. Cette technique repose sur le fait que les électrons des atomes excités (ionisés), lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément.

La lumière émise par le plasma est détectée par le dispositif d'injection de charge (CID). Le signal collecté par le CID est numérisé et présenté sous forme d'intensité qui peut être convertie en concentration élémentaire par comparaison avec des normes de calibrage. L'ICP-AES a des limites de détection de l'ordre de quelques $\mu\text{g/l}$ et donc se révèle très efficace pour la quantification des éléments majeurs (Borgie, 2014).

3.4.2.2. Matériel utilisé

Le spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-AES (Figure 17) utilisé est le modèle ICAP6500 de marque Fisher Scientific.



Figure 17 : Spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-AES (Thermo Fisher Scientific modèle ICAP650)

Ce spectromètre présente les conditions instrumentales suivantes (Tableau 18).

Tableau 18 : Conditions instrumentales du spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif ICP-AES

Puissance RF	1150 Watts
Débit du gaz auxiliaire	0,5 L / min
Débit du gaz du nébuliseur	0,55 L / min
Débit du gaz de refroidissement	12 L / min
Vitesse de la pompe d'analyse	50 tr / min
Purge d'argon:	1,21 L / min (goutte)
CID max. Temps d'intégration (basse / haute) WL	15/5 sec

Les limites de détection des éléments analysés par ICP-MS et ICP-AES sont illustrées dans le tableau 19.

Tableau 19 : Limites de détection des éléments majeurs et trace analysés par ICP-AES et ICP-MS.

Élément	LD
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Ca	0.04005
Fe	0.02017
K	0.02075
Na	0.10293
Mg	0.01697
ng/m^3	
P	0.00579
Ti	0.00218
V	0.00020
Mn	0.00079
Co	0.00004
Ni	0.00118
Cu	0.00278
Zn	0.03073
Ga	0.00004
Ge	0.0005
As	0.00007
Se	0.00008
Rb	0.00005
Sr	0.00043
Cd	0.00009
Sn	0.00201
Sb	0.00010
Ba	0.03708
La	0.00013
Ce	0.00032
Pb	0.00060
Bi	0.00004

4. Modèles numériques utilisés

4.1. Le modèle Hysplit

Le modèle HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) a été mis au point par le Laboratoire de gestion des ressources aéronautiques NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (Draxler & Hess, 1998). C'est un système complet permettant de calculer les rétrotrajectoires des masses d'air ainsi que le transport, la transformation chimique et la simulation des dépôts (Stein et al., 2011). HYSPLIT continue d'être l'un des modèles de transport et de dispersion atmosphériques, les plus utilisés dans la recherche dans les sciences de l'atmosphère (Stein et al., 2015).

Les rétrotrajectoires de masse d'air sont l'une des applications les plus courantes du modèle HYSPLIT (<http://www.arl.noaa.gov>), consistent à déterminer l'origine des masses d'air et établir des relations source-récepteur (Fleming et al., 2012), ces rétrotrajectoires de masse d'air nous permettent de reconstituer le chemin atmosphérique des particules entre la source et le site d'échantillonnage et donc d'aider à identifier la région source émettrice de ces particules, collectées à une date donnée (Caquineau et al., 2002).

Plusieurs chercheurs ont étudié l'exactitude et les limites des calculs des rétrotrajectoires (Stohl, 1998 ; Stander, 1996) et ils ont conclu que la précision temporelle et spatiale des observations météorologiques, les erreurs de mesure, les erreurs d'analyse et les hypothèses simplificatrices utilisées dans le modèle des rétrotrajectoire limitaient la précision dans le cas d'utilisation d'une seule rétrotrajectoire. Ces erreurs sont de l'ordre de 20% de la distance parcourue (Stohl, 1998), et il est pratiquement impossible de décrire les phénomènes de transport en utilisant seulement une seule rétrotrajectoire (Stohl et al., 2002 ; Abdalmogith & Harrison, 2005).

Les limitations et les incertitudes qui s'appliquent aux calculs de trajectoires individuelles peuvent être surmontées par une approche statistique prenant en compte des groupes de rétrotrajectoires ayant un comportement similaire (Cape et al., 2000). Au cours des deux dernières décennies l'analyse par regroupement des rétrotrajectoires dite « clustering » en anglais, a généralement été utilisée pour regrouper des rétrotrajectoires similaires. Selon Borge et al. (2007) l'utilisation des résultats de cette méthode nécessite un grand nombre de rétrotrajectoires analysées, or dans notre étude on ne dispose que d'un nombre limité de rétrotrajectoires. Pour interpréter l'influence des vents de sable sur les concentrations des PM₁₀ on a utilisé les rétrotrajectoires associées aux cartes d'aérosols des poussières désertiques BSC/DREAM (Barcelona Supercomputing Center- Dust REgional Atmospheric Model).

4.2. Les cartes d'aérosols BSC/DREAM

BSC/DREAM (Barcelona Supercomputing Center- Dust REgional Atmospheric Model), qui fournit les cartes de concentrations de poussières. Il est considéré comme un outil utile pour simuler et prévoir le cycle des poussières dans l'atmosphère. Ce modèle a atteint un niveau de prévision fiable de poussières car il est capable de prédire les principaux mouvements de poussières en Méditerranée (Papanastasiou et al., 2010).

La version BSC-DREAM8b, fournit des cartes de modélisation des concentration des poussières sur les régions d'Afrique du Nord, de la Méditerranée, du Moyen-Orient et d'Asie au cours des dernières années ([http : // www.bsc.es / projects / earthscience / DREAM /](http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM/)). Ce modèle distingue les épisodes de poussières désertiques des autres épisodes (Pérez et al., 2006).

**CHAPITRE V : PRÉSENTATION ET
ANALYSE DES RÉSULTATS DE LA
CAMPAGNE DE MESURE**

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent la campagne de prélèvements effectuée à Zouaghi (Constantine) durant la période allant de janvier 2015 à février 2016.

Caractérisation des particules sur le site

1.1. Données météorologiques

Les données météorologiques (température de l'air, vitesse du vent, direction du vent, pression et humidité relative (HR)) relatives à la période des prélèvements à Constantine ont été téléchargées à partir du site en ligne (<https://www7.ncdc.noaa.gov/CDO/cdodateoutmod.cmd>) et présentées en (annexe 6), les valeurs moyennes de ces paramètres sont représentées dans le tableau 20.

Table 20 : Résumé des paramètres météorologiques et des concentrations de PM₁₀ à Constantine.

Paramètres	Température (C°)	Humidité Relative (%)	Vitesse du vent (m/s)	Pression (mm Hg)	PM₁₀ (µg/m³)
N	64	64	64	64	64
Moy	15.65	65.13	2.86	696.07	55.7
Max	31.04	89.25	8.74	704.55	135.9
Min	2.30	34.25	0.28	688	5
Ecart-type	7.6	15.02	1.64	3.75	32

L'année a été divisée en quatre saisons distinctes pour élucider les variations saisonnières des concentrations des PM₁₀ particules et des éléments qui leur sont associés.

Concentrations des PM₁₀

Les concentrations journalières des PM₁₀ au niveau du site en fond urbain de Zouaghi sont représentées dans la figure 18. Le calcul de ces concentrations selon la feuille de route est détaillé en annexe 5.

La concentration moyenne de PM₁₀ était de 55.7 µg/m³. Les concentrations maximales et minimales ont été de 135.9 et 5 µg/m³ respectivement. La concentration moyenne des PM₁₀ dépasse de presque 3 fois la valeur-guide recommandée par l'organisation mondiale de la santé (OMS) pour les PM₁₀ (20 µg/m³) et la limite annuelle fixée par la commission européenne (CE) qui est de 40 µg/m³. Néanmoins cette concentration est inférieure à la valeur de la limite annuelle algérienne (80 µg/m³). La valeur journalière de 50 µg/m³ établie par l'OMS et qui ne doit pas être dépassé plus de 35 fois, a été dépassée 32 fois pour les 64 jours de prélèvement représentant ainsi 50% des échantillons.

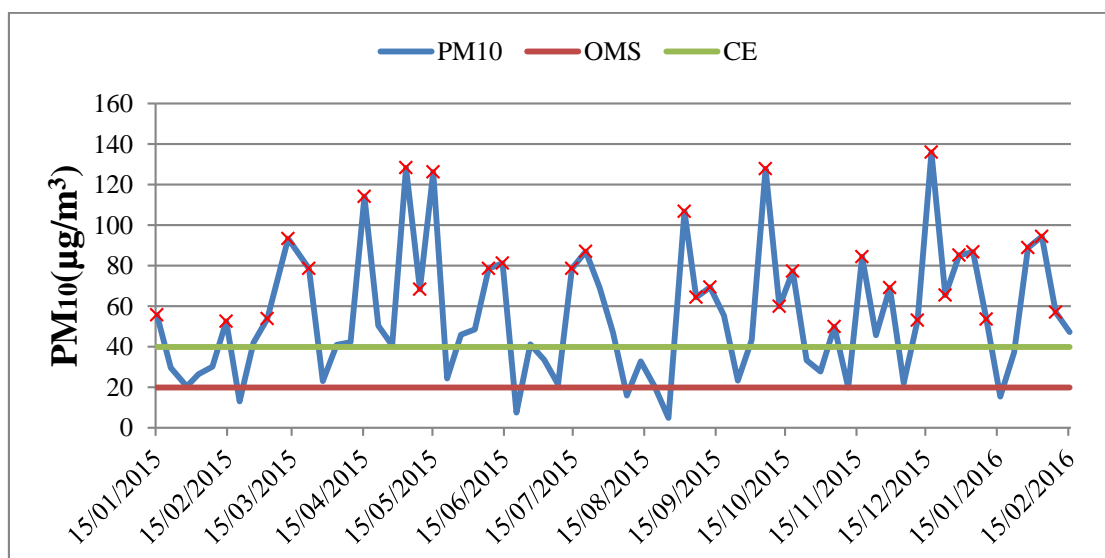


Figure 18 : Variation temporelle des concentrations journalières moyennes de PM₁₀. Les croix rouges indiquent les jours de dépassement de la valeur-limite journalière de PM₁₀ (conformément à la directive 2008/50 / CE)

1.2. Comparaison des concentrations des PM₁₀ avec la littérature

Nous avons comparé les concentrations massiques des PM₁₀ obtenues dans cette étude à celles antérieurement obtenues dans le même site de Zouaghi, ainsi que dans plusieurs pays à travers le monde (Tableau 21). La concentration moyenne des PM₁₀ de la présente étude était nettement inférieure à celle reportées dans des études menées en Inde (Karar & Gupta, 2006), en Chine (Cheng et al., 2018) et en Arabie Saoudite (Alharbi et al., 2015). Cependant, elle est d'une manière générale, assez comparable au niveau des PM₁₀ enregistrés en Europe (Rodriguez et al., 2004 ; Padoan et al., 2016 ; Pateraki et al., 2012) et en Afrique (Mkoma et al., 2009, Bouchlaghem & Nsom, 2012), ainsi que celles mentionnées dans des études antérieures menées dans la ville de Constantine (Terrouche et al., 2014), et à Alger (Laid et al., 2006). Par contre elle reste nettement inférieure à la concentration moyenne annuelle (80.42 µg/m³) observée par Terrouche et al. (2015) qui a été justifiées, selon ces auteurs par le déroulement de travaux de construction du tramway à proximité du site de prélèvement.

Les niveaux de concentration des particules atmosphériques dans les pays en développement diffèrent considérablement de celles observées dans les pays développés. Cela est principalement dû aux différents modèles énergétiques et au type de carburant utilisés dans ces pays. L'essence plombée continue à être utilisée par très peu de pays en développement, y compris l'Algérie.

Tableau 21 : Comparaison des concentrations des PM₁₀ obtenues dans notre étude à celles de la littérature.

Localisation	Date	PM ₁₀ (µg/m ³)	References
Zouaghi, Constantine, Algérie (urbain)	Jan 2015-Fev 2016	55.7± 32	Cette étude
Daksi, Constantine, Algérie (urbain)	Mars-Mai 2010	49	Terrouche et al., (2014)
Zouaghi, Constantine, Algérie (urbain)	Mars-Nov 2011	80.42	Terrouche et al., (2015)
Alger, Algérie (urbain)	Oct 2001-Sep 2002	61	Laid et al., (2006)
Tunis(a), Sousse(b), Bizerte(c), Tunisie (urbain)	2004-2010	(a) 90, (b) 58, (c) 80	Bouchlaghem & Nsom, (2012)
Barcelone, Spain (urbain)	Mars 1999-juillet 2000	49.5	Rodriguez et al., (2004)
Dar-essalem, Tanzanie (urbain)	Mai-Juin 2005	51	Mkoma et al., (2009)
Chengdu, Chine (urbain)	Nov 2014-Oct 2015	173.6 ± 77.9	Cheng et al., (2018)
Riyad, Arabie saoudite	Sep 2011-Sep2012	289.24 ± 228.5	Alharbi et al., (2015)
Agia Paraskevi, Athènes, Grèce (urbain)	Juin 2003-Dec 2008	34.1 ± 23.3	Pateraki et al., (2012)
Kolkata, Inde (résidentiel/urbain)	Nov 2003- Nov 2004	147.7± 97.3	Karar & Gupta, (2006)
Piedmont (Italie)	2001	59	Padoan et al., (2016)

1.2.1. Variations saisonnières des PM₁₀

Dans cette étude, les teneurs moyennes en PM₁₀ étaient de 48.64 ± 16.78 , 64.83 ± 9.75 , 44.57 ± 14.61 et 59.83 ± 4.69 µg/m³ en hiver, printemps, été et automne respectivement. La concentration maximale de PM₁₀ a été observée pendant le printemps et minimale pendant l'été (Figure 19). Les particules ont des propriétés physiques et une composition chimique variables qui varient en fonction des conditions météorologiques et des sources d'émission (Styszko et al., 2017).

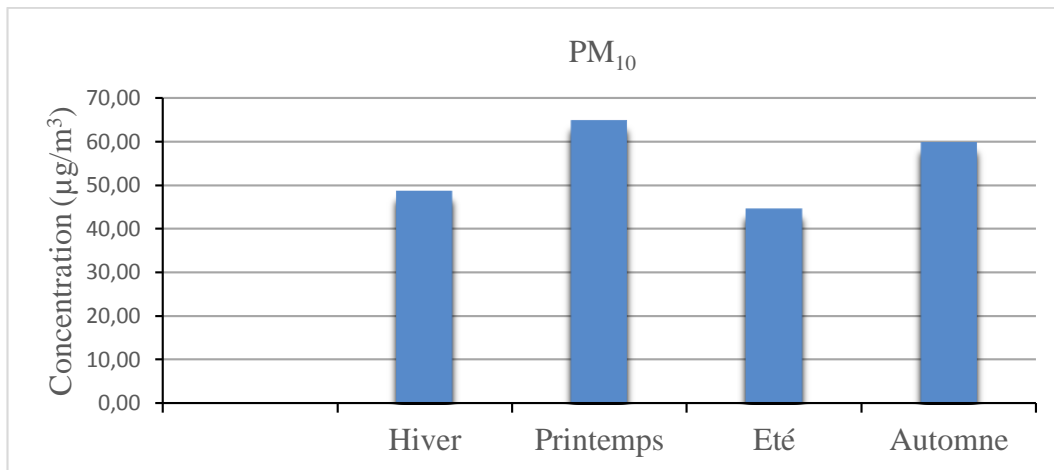


Figure 19 : Concentration des PM₁₀ pour différentes saisons

La période d'échantillonnage de janvier 2015 à février 2016 a été caractérisée par une absence quasi totale des précipitations durant l'hiver et l'automne (Janvier, Février, Septembre, Octobre, Novembre et décembre) (Figure 20).

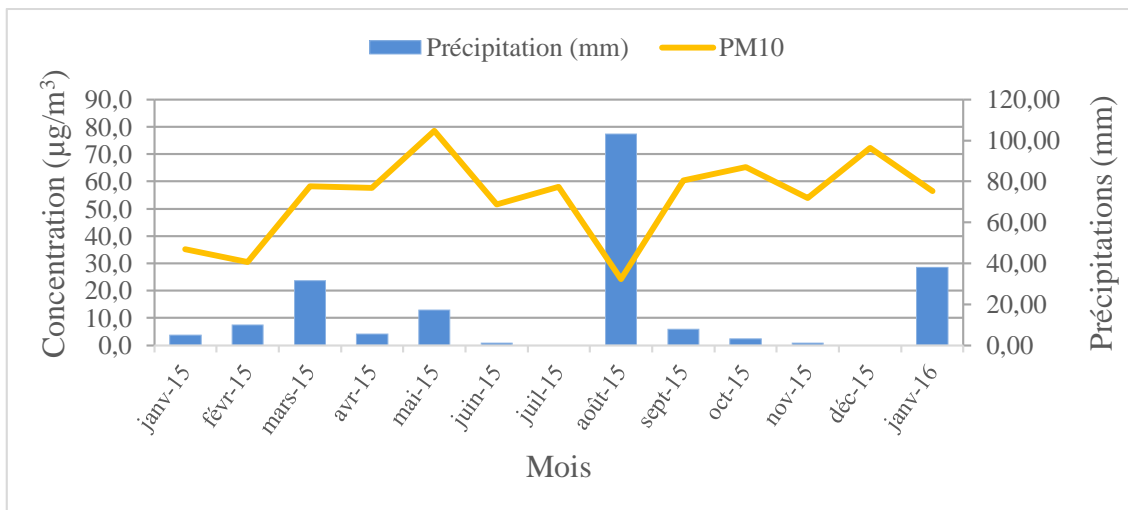


Figure 20 : Variations mensuelles de la concentration en PM₁₀ et des précipitations

Les concentrations des PM₁₀ les plus faibles ont été observées pendant le mois d'août où on avait enregistré la concentration de 5 µg/m³ qui représente la concentration la plus faible durant toute la période d'échantillonnage et qui était due à des précipitations exceptionnelles de 98 mm rien que pour la journée du 25/08/2015. Le mécanisme lessivage de l'atmosphère réduit considérablement les concentrations des PM₁₀ (Hieu & Lee, 2010).

De nombreux chercheurs ont fait état des concentrations élevées des PM₁₀ au printemps et en automne comparativement aux autres saisons. Les conditions de temps stables favorisent la stagnation des particules dans la basse atmosphère, L'absence de précipitations et le climat sec au printemps et en automne favorisent la remise en suspension des particules grossières,

provoquant une augmentation des concentrations de particules dans l'atmosphère. Les concentrations élevées des PM_{10} durant ces saisons sont associées à une fréquence plus élevée des épisodes de poussière désertiques (Rodriguez et al., 2001 ; Pérez et al., 2008) et aux faibles précipitations qui empêchent la rénovation de l'air. Cependant, d'autres études signalent que la concentration maximale des PM_{10} a été enregistrée en hiver (Kulshrestha et al., 2009 ; Pandey et al., 2014). Cette situation a été attribuées aux faibles températures et vitesses du vent, entraînant de mauvaises conditions de dispersion des particules. Les plus faibles concentrations ont été observées pendant la saison de la mousson où le phénomène de lessivage de l'atmosphère par les précipitations et aussi l'humidité relative élevée, conduisent à une réduction considérable de la remise en suspension des poussières (Hieu & Lee, 2010).

Il est intéressant de noter qu'au cours de ces deux saisons, on avait enregistré de vents soufflant du sud vers le site de mesure. Les roses des vents (Figure 21) montrent que les vents dominants étaient des vents du Nord et Nord-Ouest. Les vents du sud pendant le printemps et l'automne seraient très probablement à l'origine de l'arrivée des poussières sahariennes pourvoyeuses de concentrations élevées de PM_{10} . Les dépassements des valeurs limites de PM_{10} sont dus non seulement aux émissions anthropiques, mais aussi au transport à longue distance des poussières désertiques (Querol et al., 1998 ; Querol et al., 2009b). Le Sahara est l'une des plus importantes sources de poussière sur la planète, l'Afrique du Nord étant responsable de la moitié des émissions mondiales de poussières minérales (Pay et al., 2012).

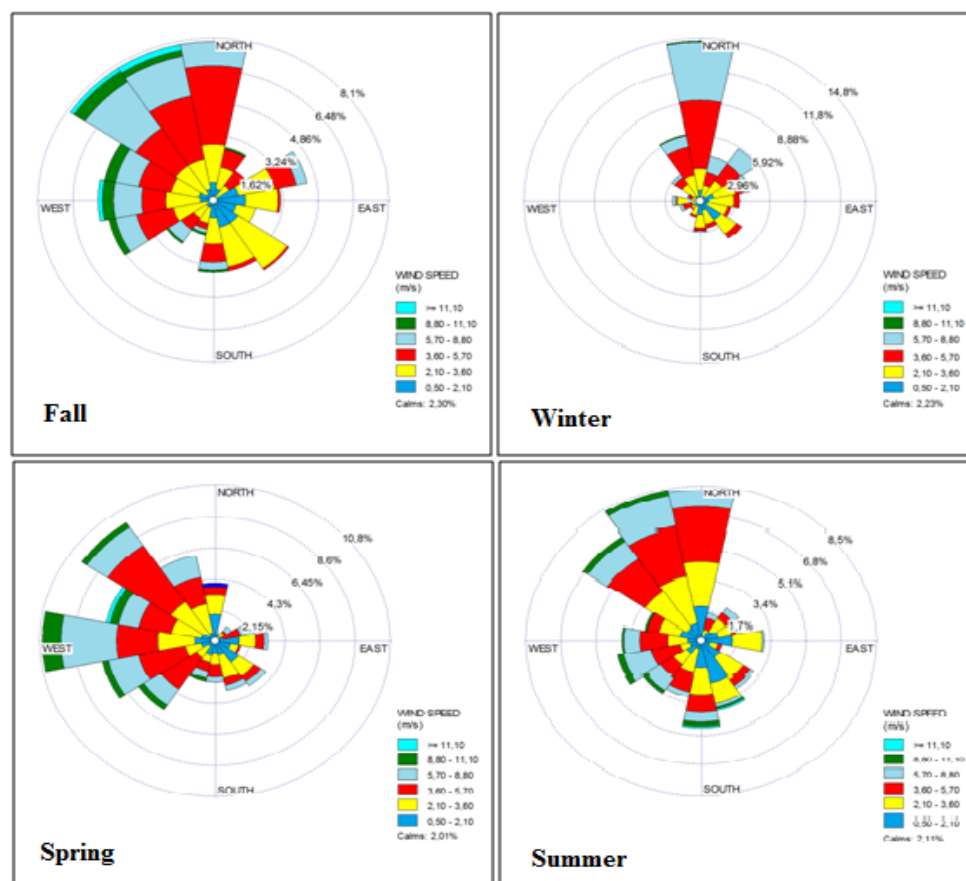


Figure 21 : Rose des vents pour différentes saisons

La contribution des poussières sahariennes peut entraîner un dépassement de la valeur limite journalière des PM_{10} de la norme établie par la commission européenne ($50 \mu g/m^3$) (Matassoni et al., 2009), du nombre maximal toléré de jours dépassant la limite journalière de la CE (fixé à 35 dépassements par an), et de la moyenne annuelle (fixée à $40 \mu g / m^3$) (Bouchlaghem & Nsom, 2012). Les deux tiers des dépassements sont dus à ces épisodes de poussières désertiques dont la fréquence a atteint 33% des jours de prélèvement.

L'influence du transport des masses d'air sur les niveaux de particules a été étudiée au moyen des rétrotrajectoires en utilisant le modèle HYSPLIT (<http://www.arl.noaa.gov>), mis au point par le laboratoire de ressources atmosphériques (NOAA) (Draxler & Hess, 1998). Ce modèle a été appliqué avec succès pour interpréter l'influence du transport à longue distance sur les niveaux de particules et d'autres polluants atmosphériques (García et al., 2018).

Les rétrotrajectoires journalières pour un temps de remontée de 5 jours ont été analysées à 750, 1500 et 2500 m d'altitude les jours pour les dates du 5/04/2015, 03/05/2015, 15/05/2015, 01/09/2015 et le 06/10/2015 Ces dernières ont été marquées par les concentrations les plus

élevées en PM₁₀ 114, 128, 126, 106 µg /m³ et 128 µg /m³ respectivement. Ces rétrotrajectoires ont montré que les vents provenaient principalement du Sahara.

Les événements de poussières désertiques ont été détectée par des cartes de concentrations modélisées par BSC / DREAM (<http://www.bsc.es/projects/earthsciences/DREAM/>) et confirmées par le modèle HYSPLIT. La contribution des poussières désertiques était comprise entre 80 et 160 µg/m³ selon ces mêmes cartes. Ces dernières indiquant la concentration des poussières au-dessus de la région du Sahara-Sahel ont été collectées sous forme d'images issues du modèle BSC-DREAM8b (modèle régional atmosphérique de poussières) et exploitées par le centre de calcul intensif de Barcelone. Ce modèle prédit le cycle de vie dans l'atmosphère des poussières désertiques (Aleksandropoulou & Lazaridis, 2013). L'efficacité de ce modèle pour prédire les épisodes de transport de poussières désertiques a été confirmée par Papanastasiou et al. (2010).

Les rétrotrajectoires et les cartes correspondant aux dates du 15/04/2015, 03/05/2015, 15/05/2015, 01/09/2015 et le 06/10/2015 sont représentées par les figures 22, 23, 24 et 25 et 26 respectivement.

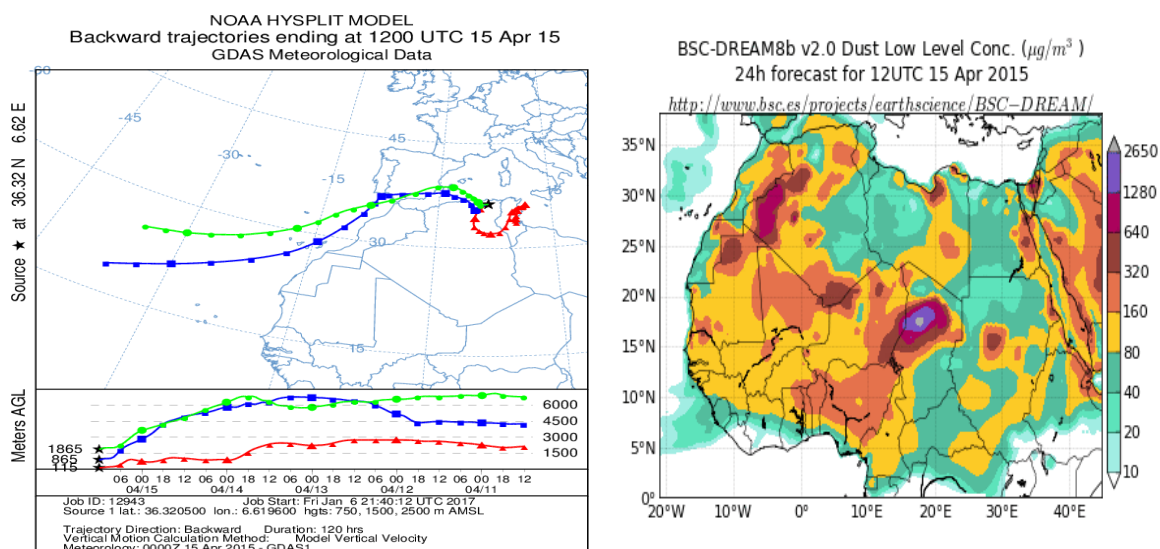


Figure 22 : L'événement de poussières désertiques du 15/04/2015 à 12 UTC, (à gauche) rétrotrajectoire développée par HYSPLIT à une altitude de 750, 1500 et 2500 m au-dessus du niveau de la mer pour un temps de remontée de 5 jours, (à droite) Concentrations des poussières désertiques modélisées par BSC/Dream forecast : Barcelona Super Computing Centre / Dust Regional Atmospheric Model

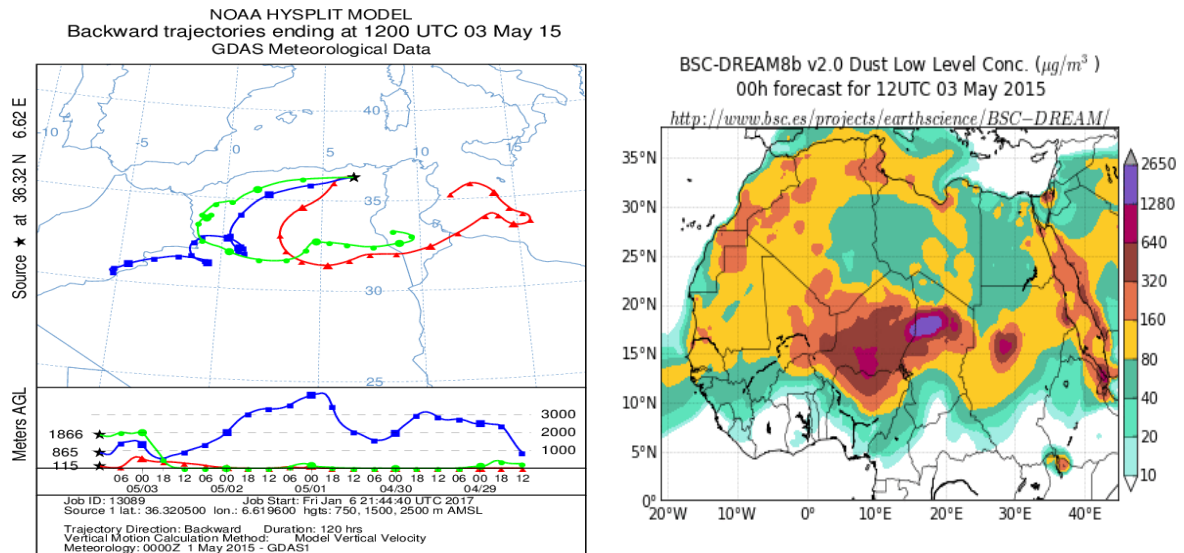


Figure 23 : L'événement de poussières désertiques du 03/05/2015 à 12 UTC, (à gauche) rétrotrajectoire développée par HYSPLIT à une altitude de 750, 1500 et 2500 m au-dessus du niveau de la mer pour un temps de remontée de 5 jours, (à droite) Concentrations des poussières désertiques modélisées par BSC/Dream forecast : Barcelona Super Computing Centre / Dust Regional Atmospheric Model

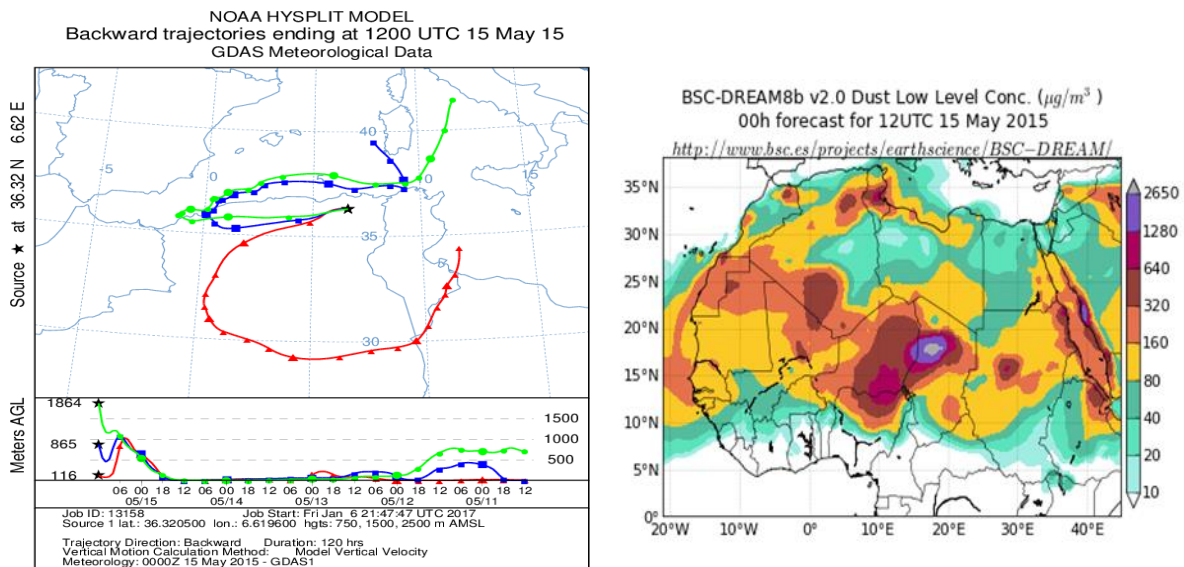


Figure 24 : L'événement de poussières désertiques du 15/05/2015 à 12 UTC, (à gauche) rétrotrajectoire développée par HYSPLIT à une altitude de 750, 1500 et 2500 m au-dessus du niveau de la mer pour un temps de remontée de 5 jours, (à droite) Concentrations des poussières désertiques modélisées par BSC/Dream forecast : Barcelona Super Computing Centre / Dust Regional Atmospheric Model

1.3. Composition élémentaire des particules

Les paramètres statistiques : moyenne arithmétique, valeur maximale et minimale pour les 48 éléments analysés pendant les quatre saisons sont présentés dans l'annexe 7. On distingue deux groupes d'éléments : Les éléments majeurs (Al, Fe, Ca, K, Mg, Na et S) et les éléments traces (P, Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U). Les concentrations des éléments majeurs présents dans les PM₁₀ sont très élevées par rapport à celles des éléments-traces. Des résultats similaires ont été rapportés par (Budhavant et al., 2015). Les éléments les plus abondants étaient Ca, Al, S, Fe, Na, Mg et K avec des concentrations de 3290, 570, 400, 380, 350, 200 et 190 ng/m³ respectivement (Figure 27).

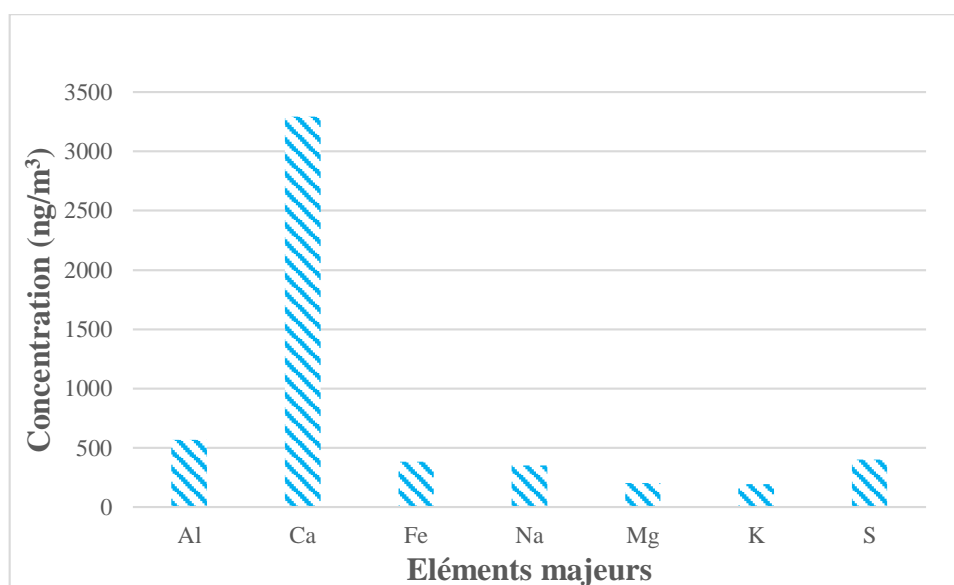


Figure 27 : concentrations moyennes des éléments majeurs durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

Parmi les éléments traces, seuls 12 métaux avaient atteint des concentrations supérieures à 1 ng/m³. Ils étaient classés dans l'ordre décroissant suivant : Pb > Ti > Cu > P > Ba > Zn > Mn > Zr > Sr > V > Cr > Ni (Figure 28). Les concentrations moyennes de Pb, Ti, Cu, P, Ba et Zn étaient de 79.43, 33.08, 17.16, 16.86, 8.87, et 8.81 ng/m³ respectivement. Elles étaient supérieures à celles de Mn, Zr, Sr, V, Cr et Ni qui étaient inférieures à 6 ng/m³.

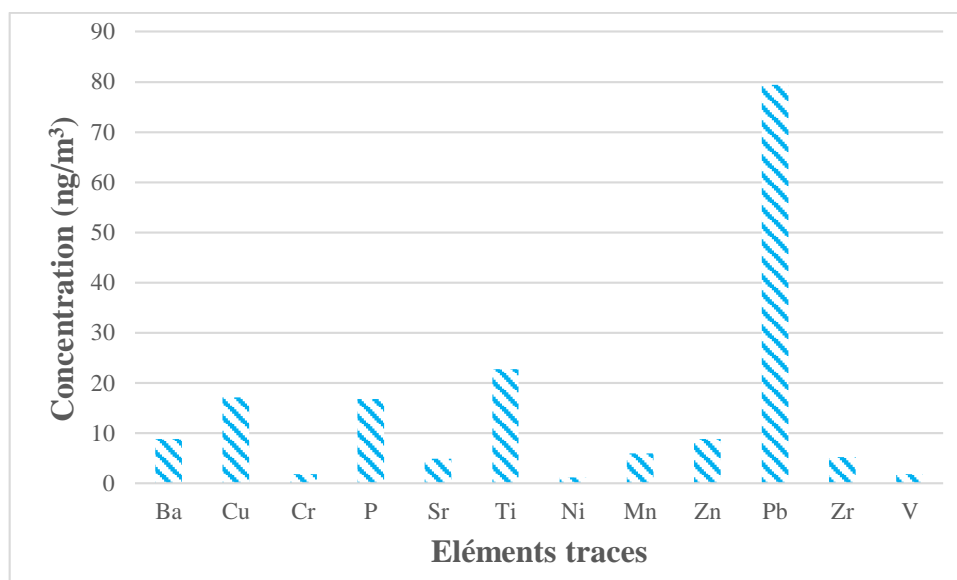


Figure 28 : Concentrations des éléments traces durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

L'évolution temporelle des concentrations des éléments de terres rares (Y, Sc, La), (Ce, Pr, Nd) et (Sm, Gd et Dy) représentée par les figures 29, 30 et 31 présente le même profil que les PM₁₀ avec des pics survenus en date du 15/04/2015, 03/05/2015, 15/05/2015, 01/09/2015 et du 06/10/2015 sous l'effet des poussières désertiques.

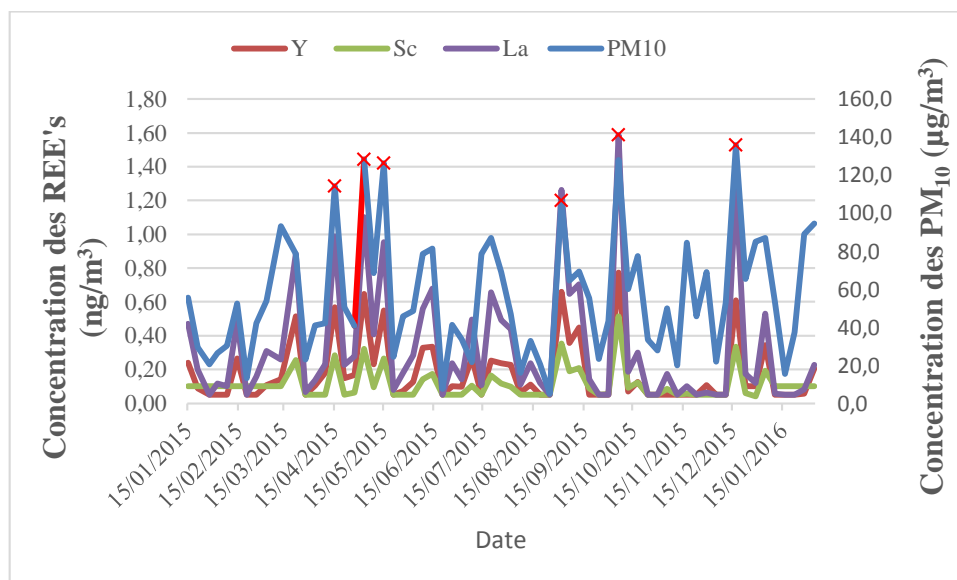


Figure 29 : Evolution temporelle des concentrations des éléments de terres rares (Y, Sc, La) et des PM₁₀ durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

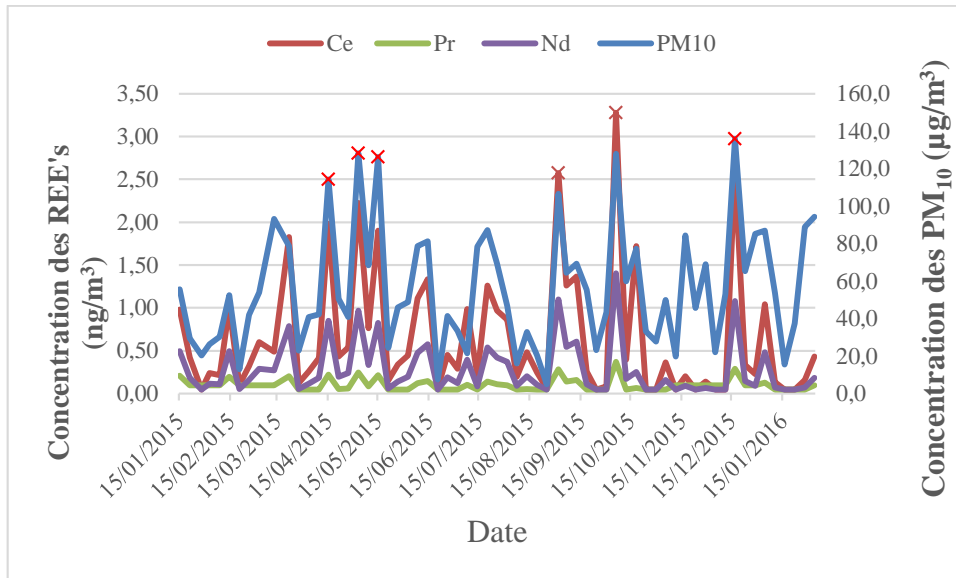


Figure 30 : Evolution temporelle des concentrations des éléments de terres rares (Ce, Pr, Nd) et des PM₁₀ durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

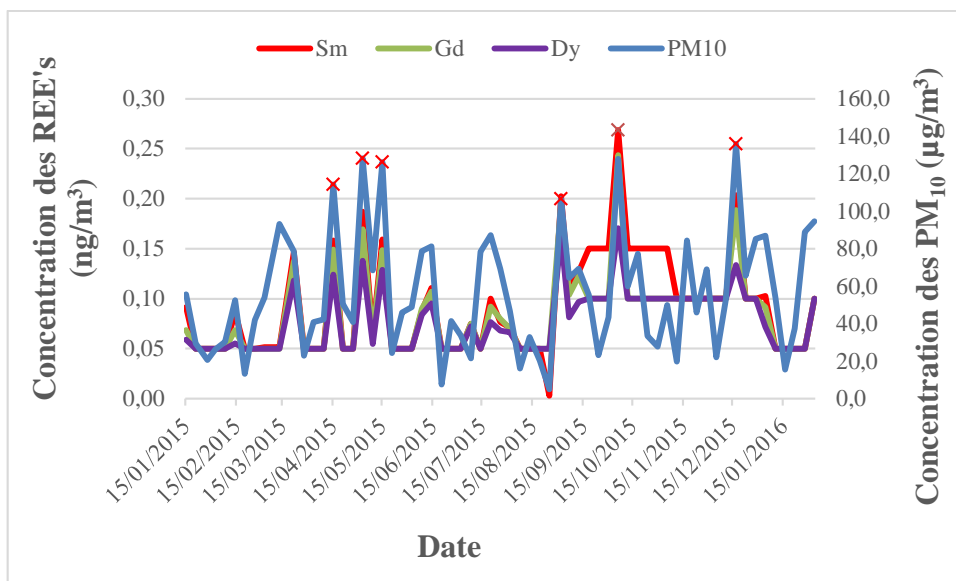


Figure 31 : Evolution temporelle des concentrations des éléments de terres rares (Sm, Gd, Dy) et des PM₁₀ durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

La masse totale des éléments mesurés ne représente que 10% de la masse des PM₁₀. La figure 32 montre que les éléments (Ca, Al, S et Fe) représentent une masse prépondérante parmi les éléments métalliques analysés.

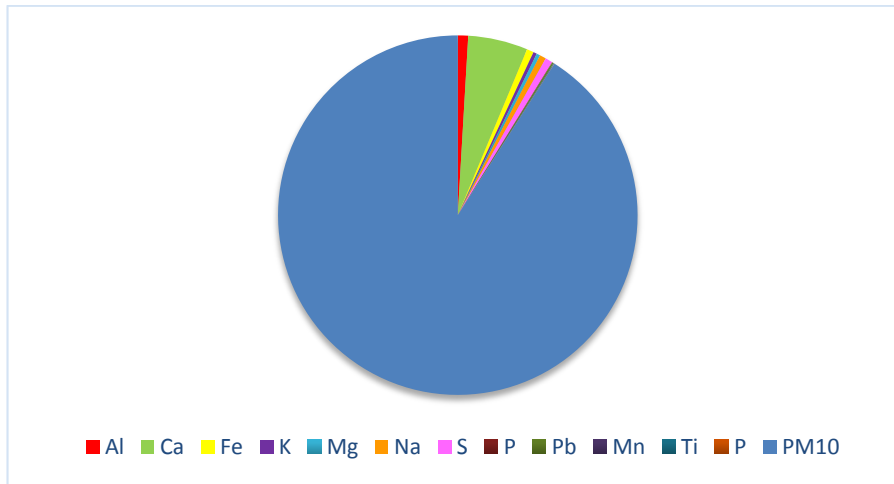


Figure 32 : Proportion en masse des éléments les plus abondants analysés pendant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

Les concentrations en éléments métalliques réglementés Pb, Cd, Ni, et As sont inférieures aux valeurs limites de 6, 5, 20 et 500 ng/m³ respectivement, fixées par l'Union européenne (Figure 33).

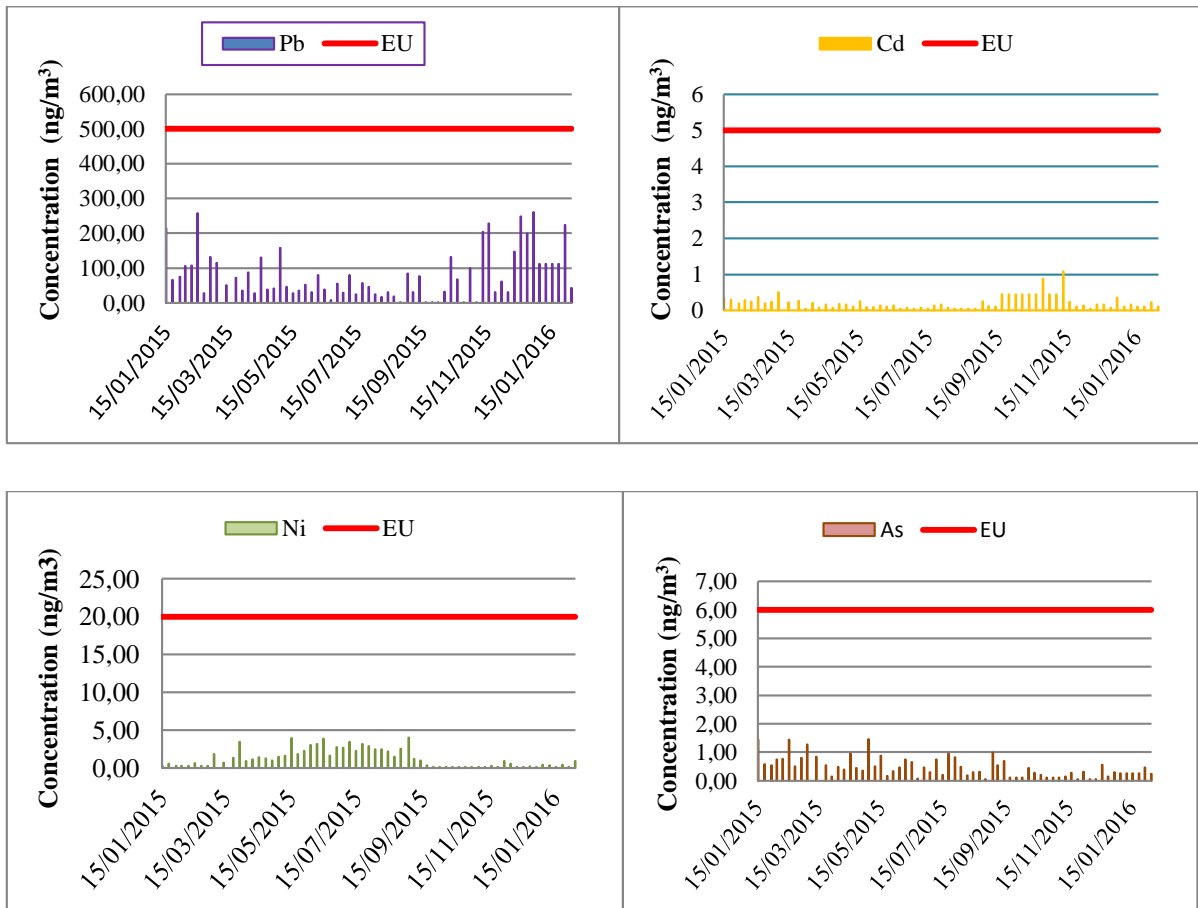


Figure 33 : Variation des concentrations des éléments réglementés Pb, Cd, Ni et As comparés à leurs seuils recommandés par la CE selon les directives : 1999/30/CE pour Pb et 2004/107/CE pour Cd, Ni et As

1.4. Variations saisonnières des éléments métalliques

Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées au printemps pour la majorité des éléments analysés. On a observé des concentrations plus importantes au printemps, été et automne pour les éléments terrigènes Al, Ti, Mn, Fe, K et Sr (Figure 34 et 36). Cette hausse s'explique par la fréquence des épisodes de poussières sahariennes dans les pays méditerranéens (Arditsoglou & Samara, 2005). Les éléments Al, K, Ti, Mn et Sr sont considérés comme des éléments traceurs des poussières désertiques (Viana et al., 2010 ; Salvador et al., 2012). Les concentrations de Na sont plus élevées au printemps et en hiver (Figure 34). Les principales sources de ces éléments dans l'atmosphère urbaine sont généralement les sels marins. Cela est dû au processus d'éclatement des bulles de mer qui est beaucoup plus prononcé pendant la saison hivernale (Al-Momani et al., 2005).

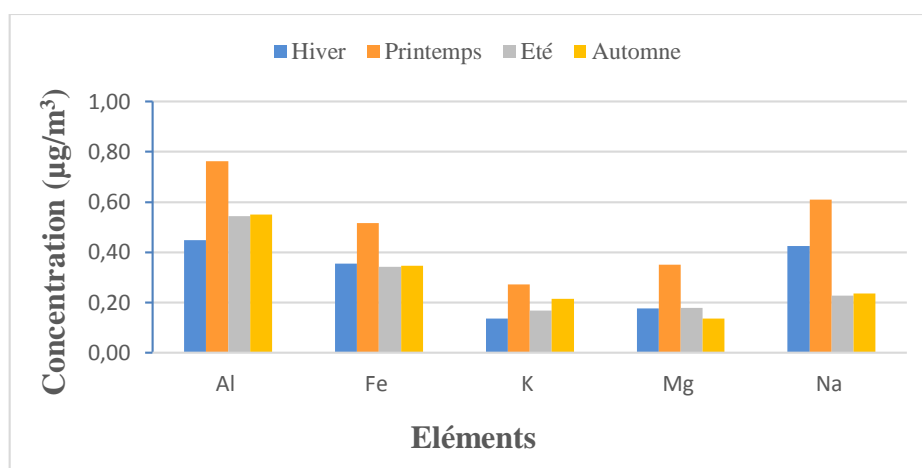


Figure 34 : Variations saisonnières des éléments Al, Fe, K, Mg et Na durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

Les concentrations des terres rares (La, Ce, Nd, Sc et Y) sont plus élevées au printemps et automne (Figure 35), celles des éléments (Sm, Gd et Dy) ont tendance à être plus élevées en été et au printemps (Figure 35). L'augmentation des concentrations de tous ces éléments est due essentiellement aux épisodes de poussières désertiques (Güllü et al., 1996).

Les concentrations de Be, Pb, Sn et Sb ont surpassé les concentrations des autres éléments en hiver (Figure 36 et 37). Des résultats similaires ont été rapportées par Marcazzan et al. (2001), qui ont noté des différences entre l'été et l'hiver pour certains éléments comme Pb. Ils ont imputé ces variations saisonnières au trafic plus important en hiver (Figure 34) (Vousta et al., 2002). Une proportion importante des émissions de beryllium est dû aux moteurs diesel des poids lourds (Goddard et al., 2016). L'antimoine est lié aux émissions hors échappement (Belzile et al., 2011 ; Ijima et al., 2009).

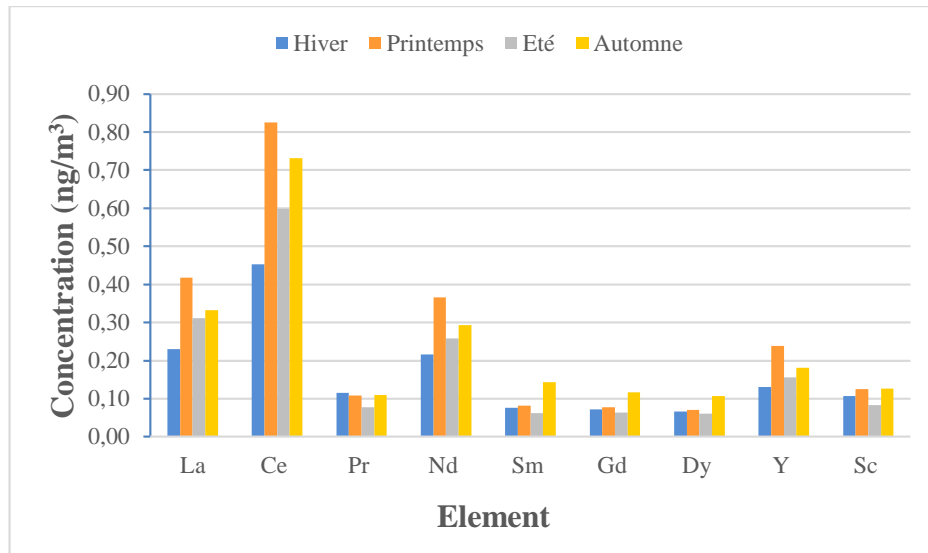


Figure 35 : Variations saisonnières des terres rares durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

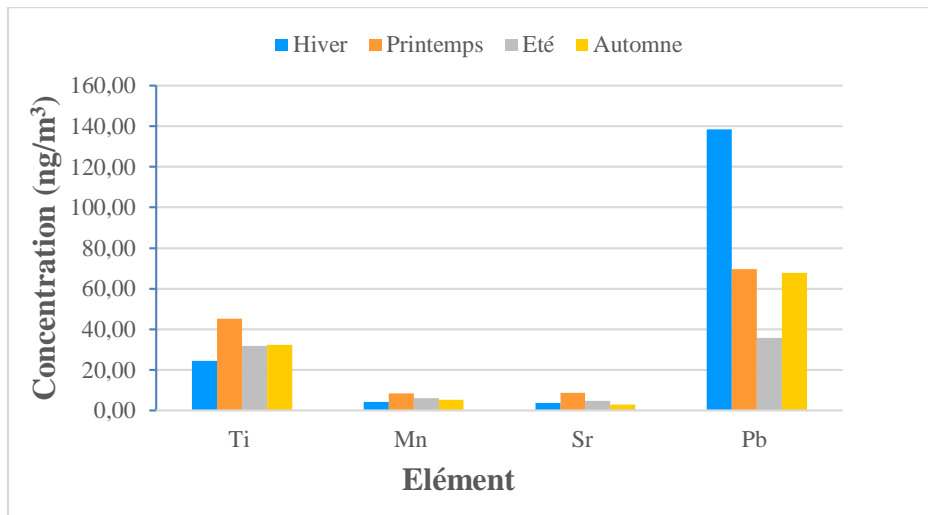


Figure 36 : Variation saisonnière des éléments Ti, Mn, Sr et Pb durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

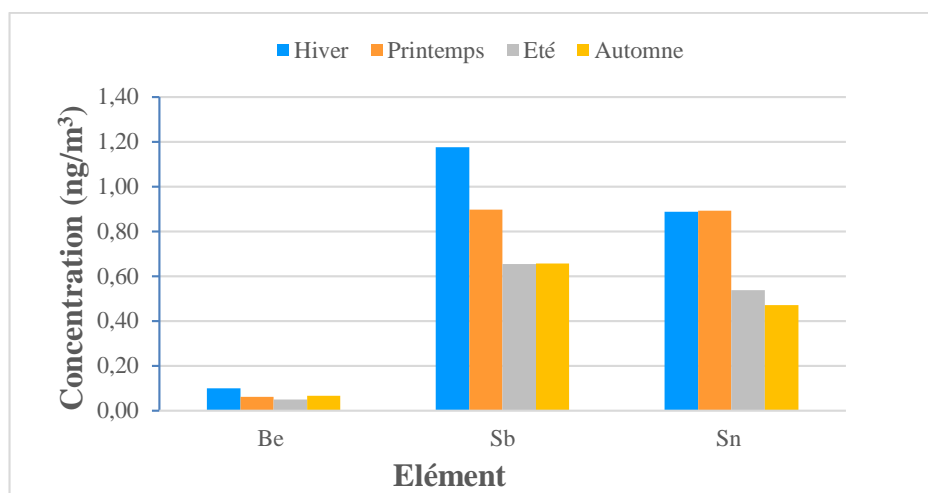


Figure 37 : Variation saisonnière des éléments Be, Sb et Sn durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

Les concentrations saisonnières moyennes des autres éléments étaient toutes inférieures à l'unité et ne présentent aucune variation saisonnière importante. D'après Lopez et al. (2005), il n'y pas de variation saisonnière significative des concentrations élémentaires. Ils révèlent aussi que ces éléments traces ne sont pas très sensibles aux variations saisonnières des conditions ambiantes comme la température et selon Lopez et al. (2005), la pluviométrie est le seul paramètre météorologique susceptible d'affecter leurs concentrations.

1.5. Effets de la pluviométrie sur les concentrations des éléments métalliques

Dans le but d'élucider l'effet des précipitations sur les niveaux des éléments métalliques, les volumes mensuels des précipitations sont repris sur les figure 38, 39, 40 et 41 en sus des concentrations des éléments majeurs Al, Fe, Ca, Na et S, des terres rares Sc, Y, Ce, La, Nd, Pr, Sm, Gd et Dy, et des éléments traces Cu, Pb, P et Ti ainsi que Zn, V, Mn, Zr, Sr, Sb et Ba, au cours de la dernière semaine d'août. Des précipitations considérables (98 mm) sont survenues le 25 août 2015, entraînant une réduction significative des concentrations de tous les éléments analysés suivie d'une augmentation progressive les jours suivants.

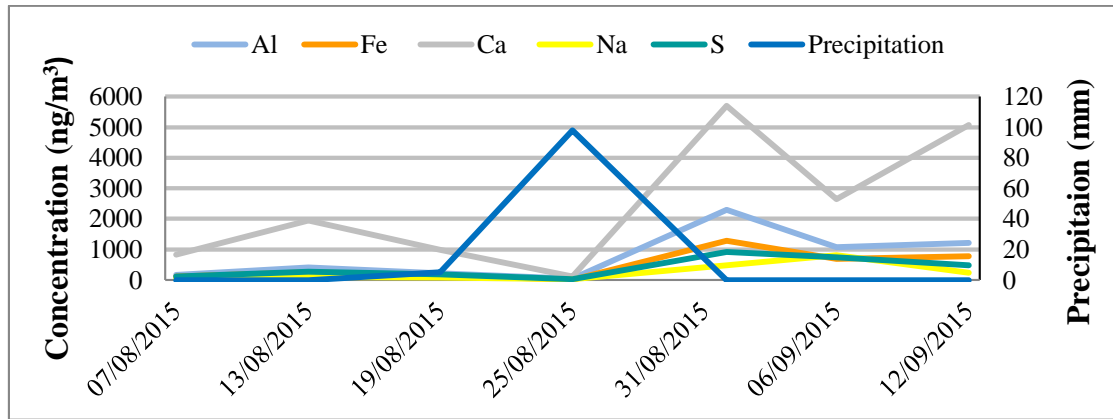


Figure 38 : Concentration des éléments majeurs Al, Fe, Ca, Na, S lors d'un événement de fortes précipitations (98 mm) le 25/08/2015

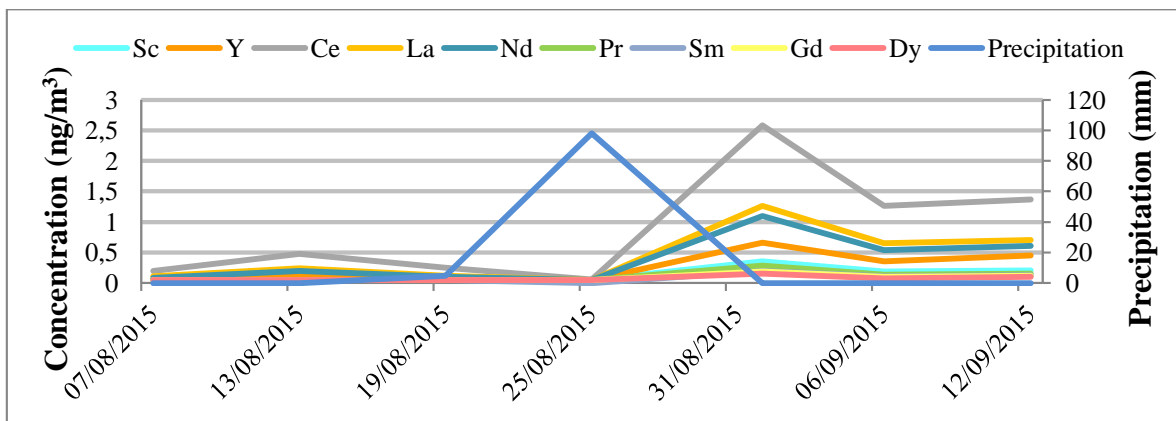


Figure 39 : Concentration des terres rares lors d'un événement de fortes précipitations (98 mm) le 25/08/2015

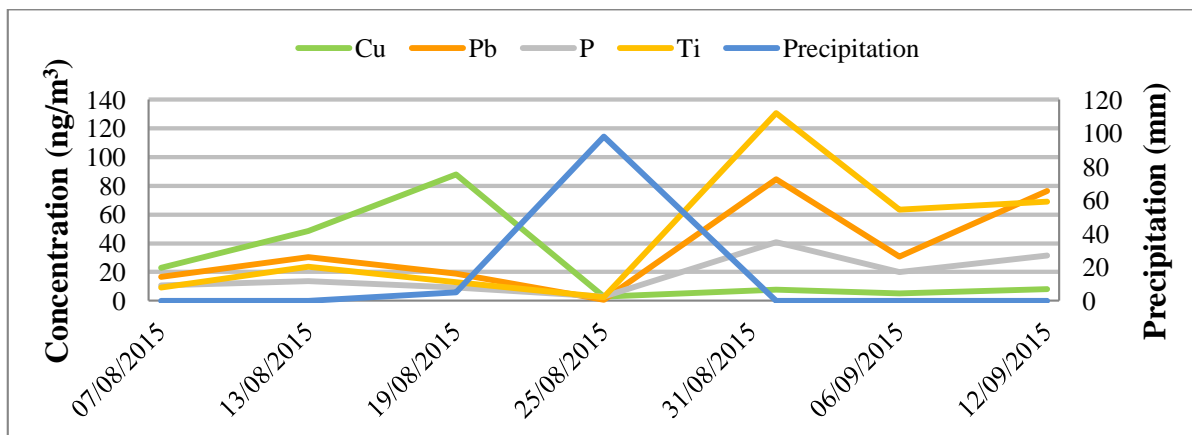


Figure 40 : Concentration des éléments traces Cu, Pb, P, Ti lors d'un événement de fortes précipitations (98 mm) le 25/08/2015

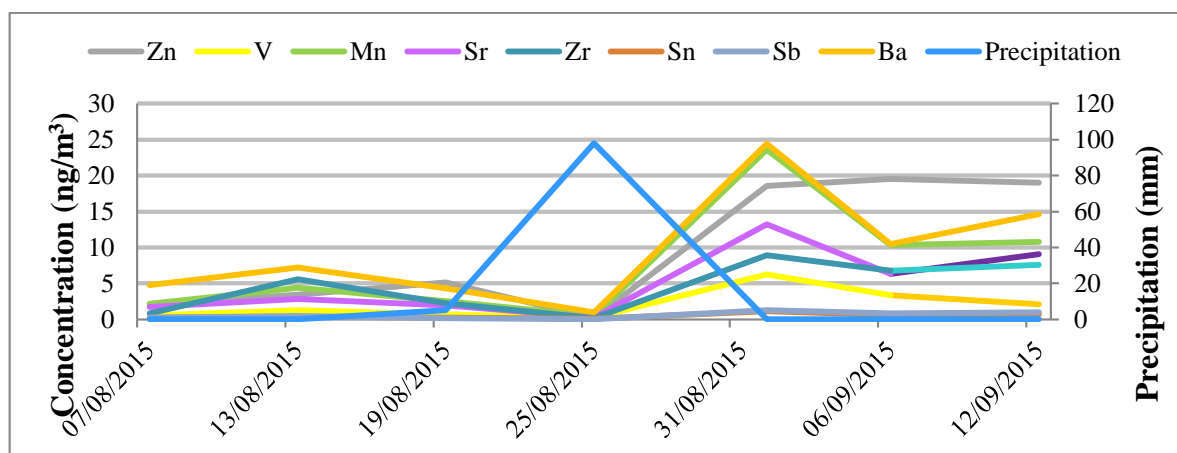


Figure 41 : Concentration des éléments traces Zn, V, Mn, Sr, Zr, Sn, Sb et Ba lors d'un événement de fortes précipitations (98 mm) le 25/08/2015

1.6. Comparaison des concentrations des éléments traces avec la littérature

Une comparaison des concentrations des éléments métalliques analysés dans la présente étude a été faite ceux observés par d'autres auteurs dans différents pays d'Europe et d'Asie (Tableau 22). Elle révèle que les concentrations de la majorité des éléments sont supérieures aux concentrations enregistrées en Europe et rapportées par Amato et al. (2011), Padoan et al. (2016) et Bozkurt et al. (2018). Cependant, notre étude se distingue par des concentrations en Pb très élevées ($79,43 \text{ ng/m}^3$) en comparaison avec les études évoquées plus haut (13 et 46 ng/m^3), mais qui restent nettement inférieures à celles rapportées par Querol et al. (2006 ; 2008) et Singh & Sharma, (2012) en Chine, au Mexique et en Inde respectivement. Cependant, une étude portant sur la commune de Draria dans la ville d'Alger, (Bouhila et al., 2015) cite de plus faibles concentrations des éléments Cd, Sb, Sm, Ca, Cr, Mn et As. Padoan et al. (2016) ont rapporté une concentration plus faible de Al et Ti, alors que les teneurs des éléments Al et Ti enregistrées dans notre étude sont comparables à celles obtenues par Amato et al. (2011) en Espagne et Padoan et al. (2016) en Italie, cela tient à l'influence des poussières sahariennes dans les pays méditerranéens. Ces poussières, entraînées par le vent sur des milliers de kilomètres sont souvent responsables de la hausse significative des éléments dits « terrigènes ». Par ailleurs Singh & Sharma (2012) ont observé des concentrations plus élevées en Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Ni, Cu, Zn, V, Sc dans une étude menée dans la ville d'Agra en Inde. Ali-Khodja et al. (2008) ont rapporté quant à eux des concentrations de Cr, Mn, Co, Ni, Cu plus élevées que celles de la présente étude.

Tableau 22 : Concentrations moyennes des PM₁₀(µg/m³), des éléments majeurs (µg/m³) et des éléments traces (ng/m³) provenant de différentes villes du monde, comparés aux résultats obtenues dans notre étude.

	Cette étude	Hankou, Chine ^b	Barcelona, Espagne ^c	Piedmont, Italie ^d	Mexique ^e		Alger, Algérie ^f	Agra, Inde ^g	Düzce, Turquie ^h	Constantine Algérie ⁱ
					Cenica	To				
PM ₁₀	55.7	156	42	65	52	52	-	155.25	86.4	
Al	0.57	3.7	0.42	0.38	1.58	2	-	-	5.3	
Ca	3.29	5.0	1.4	1.04	1	2	0.27	7.23	2.5	
Fe	0.38	3	0.6	2.48	1	1	0.54	3.96	-	
K	0.19	4	0.3	0.39	1	1	0.37	4.36	-	
Mg	0.2	1	0.3	0.52	0.5	0.4	-	1.71	-	
Na	0.35	1	1	-	0.5	0.5	-	3.97	-	
S	0.4	-	1	-	1.66	5	-	4.65	-	
P*	16.86	137	0.02	-	-	-	-	-	-	
Li*	0.35	4	0.5	-	-	-	-	-	-	
Be*	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	
Sc*	0.11	1	0.9	-	-	-	0.15	60	1.1	
Ti*	33.08	214	29	26.7	114	81	-	-	-	
V*	1.86	7	9	2.77	19	25	4.36	42.35	2.6	
Cr*	1.85	11	5	12.1	1	4	1.43	70	14.7	16
Mn*	5.99	116	15	28.4	20	32	4.25	-	29.0	50
Co*	0.14	1	0.2	0.65	0.5	1	0.71	-	0.7	14
Ni*	1.24	4	4.6	5.97	3	5	-	50	11.8	11
Cu*	17.16	40	28	67.3	75	110	-	130	12.4	24
Zn*	8.81	676	81	83	100	482	10.0	630	115.3	
Ga*	0.15	5	0.2	-	-	-	-	-	-	
Ge*	0.12	1	-	-	-	-	-	-	-	
As*	0.46	66	0.7	1.03	5	6	0.19	50	1.8	
Se*	0.2	11	0.9	-	-	-	0.15	-	0.9	
Rb*	0.72	18	0.9	-	-	-	-	110	-	
Sr*	4.98	37	4	239	9	16	12.0	-	-	
Yb*	0.18	1	-	-	-	-	-	-	-	
Zr*	5.2	15	12	3.21	-	-	-	-	-	
Nb*	0.2	1	-	-	-	-	-	-	-	
Cd*	0.22	4	0.2	1.1	1	3	0.03	23.50	0.6	1
Sn*	0.68	10	6	-	-	-	-	-	6.0	
Sb*	0.85	16	2.9	10.1	-	-	0.71	-	6.3	
Cs*	0.19	14	-	-	-	-	-	-	-	
Ba*	8.87	2	-	40.2	-	-	-	90	21.4	
La*	0.32	58	0.3	2.39	-	-	0.66	-	-	
Ce*	0.65	2	0.7	2.57	-	-	1.30	-	-	
Pr*	0.1	4	-	-	-	-	-	-	-	
Nd*	0.28	0.4	-	-	-	-	-	-	-	
Sm*	0.09	2.0	-	-	-	-	0.07	-	-	
Gd*	0.08	0.2	-	-	-	-	0.22	-	-	
Dy*	0.08	0.1	-	-	-	-	-	-	-	
Hf*	0.21	0.01	-	-	-	-	0.04	-	-	
Ta*	0.09	1	-	-	-	-	-	-	-	
W*	0.08	0.1	-	-	-	-	-	-	-	
Tl*	0.08	2	-	-	-	-	-	-	-	
Pb*	79.43	409	13	13.7	3	111	-	260	21.1	46
Bi*	0.1	11	0.4	-	-	-	-	-	0.3	
Th*	0.11	1	-	-	-	-	-	-	-	
U*	0.09	0.3	0.13	-	-	-	-	-	-	

^aConstantine (Algérie) : La présente étude

^bHankou (Chine) : (Querol et al., 2006)

^cBarcelone (Espagne) : (Amato et al., 2011)

^dPiedmont (Italie) : (Padoan et al., 2016)

^eCenica et To (Mexique) : (Querol et al., 2008)

^fAlger (Algérie) : (Bouhila et al., 2015)

^gAgra (Inde) : (Singh & Sharma, 2012)

^hDüzce (Turquie) : (Bozkurt et al., 2018)

ⁱConstantine (Algérie) : (Ali-Khodja et al., 2008).

**CHAPITRE VI : IDENTIFICATION DES
SOURCES DES PM₁₀ A L'AIDE DE
METHODES EXPLORATRICES ET DU
MODELE RECEPTEUR ET DISCUSSION**

1. Identification des sources des PM₁₀

Le chapitre précédent nous a permis d'obtenir des informations sur les PM₁₀ et les éléments traces. L'objectif de ce chapitre est d'identifier les sources des éléments métalliques qui influencent la ville de Constantine. Pour cela nous avons adopté la démarche suivante :

- mettre en évidence l'origine anthropique ou naturelle des éléments métalliques en comparaison avec la composition du sol en utilisant les facteurs d'enrichissement.
- Sélectionner des traceurs potentiels des sources influençant la zone d'étude sur la base des résultats obtenus dans ce travail ainsi que celles de la littérature, cette connaissance préalable des sources des éléments est une étape indispensable à l'utilisation des méthodes statistiques multivariées afin de faciliter l'interprétation des résultats obtenus.
- Tester la robustesse de ces traceurs sur les données propres à cette étude en les comparant avec d'autres études pour identifier ceux qui sont spécifiques à chaque source par la méthode des rapports élémentaires.
- Appliquer une analyse statistique multivariée pour identifier des profils de sources sur la base des traceurs choisis et des données de la littérature.

1.1. Facteur d'enrichissement

1.1.1. Facteur d'enrichissement par rapport à la source terrigène

Les facteurs d'enrichissement des 48 éléments traces analysés ont été calculés pour la durée totale de la campagne de mesures et pour les quatre saisons. Dans la présente étude, trois principales sources d'éléments traces dans les PM₁₀ ont été distinguées, à savoir anthropique, mixte et terrigène.

3.1.1.1. Éléments d'origine anthropique

Pendant toute la période d'échantillonnage, quelques éléments sont hautement enrichis en présentant les FE les plus élevés, avec des valeurs comprises entre 100 et 1000. Ces éléments sont le Pb, Sb, Cd, Bi (Figure 42). Pb est produit par la combustion de l'essence plombée. L'essence au plomb est toujours vendue en Algérie malgré son interdiction dans la majorité des pays du monde (Terrouche et al., 2015 ; Naidja et al., 2018). La combustion d'essence plombée est la principale source des émissions atmosphériques de Pb dans le monde (Pacyna & Pacyna, 2001).

L'antimoine Sb présente, comme le plomb un facteur d'enrichissement élevé (EF>100). L'utilisation de l'alliage d'antimoine dans divers composants d'automobiles et de véhicules de

transport entraîne une augmentation significative de ses émissions dans l'environnement (Belzile et al., 2011). En outre l'antimoine présente un faible point d'ébullition, et est susceptible d'être émis sous forme de particules ou de gaz submicroniques pendant les processus de combustion. Ces éléments sont couramment associés aux processus anthropiques à haute température, tels que la fusion des métaux et la combustion, considérées comme les principales sources d'émission d'antimoine dans l'atmosphère (Filella et al., 2009). L'antimoine est un traceur potentiel de l'incinération des déchets (Christian et al., 2010). Il est intéressant de noter que l'incinérateur de déchets de la région était situé à 13 km au nord du site de surveillance de Zouaghi. Il y a quelques années, les plaquettes de freins étaient fabriquées avec de l'amiante mais après son bannissement la fin des années 90, ils sont maintenant fabriqués à partir des substituts tels que les sulfates de baryum et d'antimoine, les oxydes de Mg et de Cr et d'autres poudres métalliques (Dongarrà et al., 2009). Selon (Thorpe & Harrison, 2008) la présence de Sb dans les poussières de frein provient de l'utilisation de Sb_2S_3 comme alternative à l'amiante. Les garnitures de frein contiennent 1–5% de Sb sous forme de stibine (Sb_2S_3), qui sert de lubrifiant afin de réduire les vibrations et d'améliorer la résistance aux frottements (Megido et al., 2016 a).

Pour Cu, As, Zn et Sn les FE sont proches de 100 (Figure 42), indiquant que ces éléments sont principalement d'origine anthropique quel que soit la saison. Les EF élevés de Zn, Sb, Bi, Cd et Cu peuvent être dus à l'influence du trafic dans la zone d'échantillonnage, Ces éléments sont généralement associés aux émissions hors-échappement notamment l'abrasion des pneus, l'usure des freins et la dégradation de la chaussée (Amato et al., 2011 ; Minguillón et al., 2012). Ces derniers semblent être la source majeure de Zn et de Cd qui peuvent aussi provenir de l'incinération des déchets ménagers, certains combustibles fossiles peuvent contenir de l'arsenic As qui est émis pendant la combustion (Enamorado-Baez et al., 2015). Des valeurs élevées de FE pour le Pb et le Zn ont déjà été signalées par Megido et al. (2016b). Les éléments Cu et Sb (Ijima et al., 2009 ; Amato et al., 2011 ; Lage et al., 2016) et Bi et Sn (Megido et al. (2016a) sont générés par l'usure des freins. L'antimoine (Sb) est un traceur potentiel de l'incinération des déchets (Christian et al., 2010).

La stibine ou stibnite est une espèce minérale composée de sulfure d'antimoine de formule Sb_2S_3

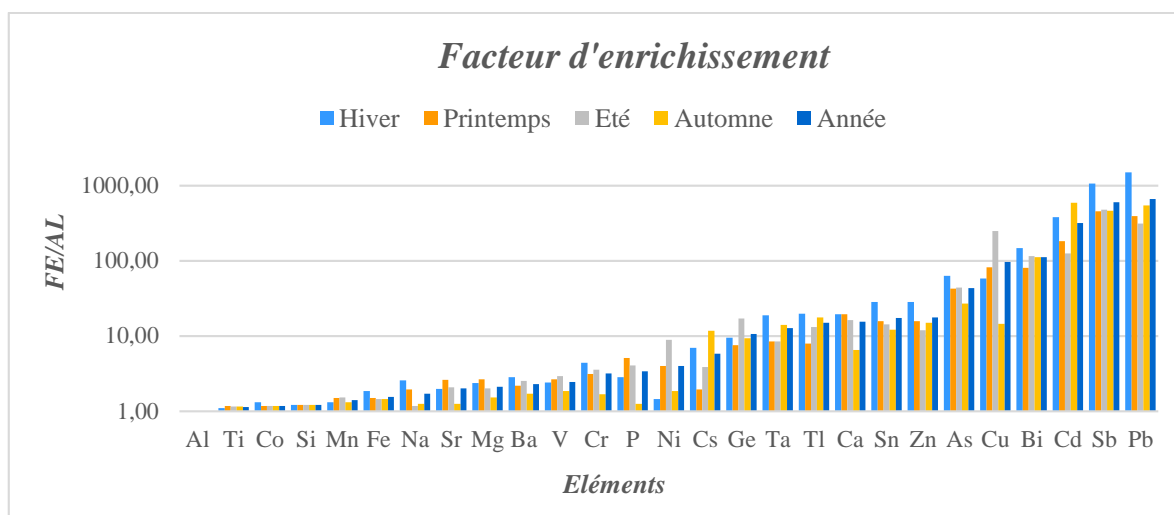


Figure 42 : Facteurs d'enrichissement des éléments métalliques dans les PM₁₀ pour différentes saisons (l'aluminium est utilisé comme élément de référence)

3.1.1.2. Éléments d'origine mixte

Des valeurs de FE plus faibles (comprises entre 1 et 10) ont été obtenues pour Ti, Fe, Si, Mn, P, Na, Mg, Co, Sr, Ba, Ni, V, Cr, Cs pendant les quatre saisons (Figure 42). Ces éléments proviennent de sources mixtes mais principalement de sources terrigènes. Leur origine anthropique est moins importante (Dai et al., 2015) suggèrent que Fe, Ti, Si, P et Mn proviennent de sources terrigènes, tandis que la remise en suspension des particules est la source dominante des éléments Ba, Cs, Cr, Ni, V et Mn. L'origine commune de ces éléments est attribuée à la remise en suspension de la poussière des routes et au trafic routier et aux émissions hors échappement telles que l'usure des pneus et l'abrasion des parties mécaniques des véhicules (Pasha & Alharbi, 2015). La présence de Ni et V dans l'air urbain est associée généralement à la combustion du mazout (Moreno et al., 2010 a ; Pandolfi et al., 2011 ; Dall'Osto et al., 2012). Cependant, Fe qui est un traceur lié habituellement aux émissions du trafic, possède une concentration relativement élevée, mais un facteur d'enrichissement plus faible (<10). Etant moins enrichi il proviendrait principalement de processus naturels tels que la remise en suspension d'origine éolienne des poussières du sol (Feng et al., 2009 ; Amato et al., 2011). Il peut aussi provenir d'activités humaines tel que les processus industriels, l'abrasion de matériaux métalliques et le trafic routier (Genga et al., 2012). Le calcium hautement enrichi par rapport à l'eau de mer (FE>100) (Figure 44), est modérément enrichi par rapport à la croûte terrestre (FE>10) (Figure 40). La remise en suspension des poussières du sol (Amato et al., 2011), mais aussi d'autres activités anthropiques telles que la production ou l'utilisation du

ciment/calcaire dans les travaux de construction et de démolition peuvent en être l'origine (Dall'Osto et al., 2012).

3.1.1.3. Éléments d'origine terrigène

En plus des éléments Al, Ti, Si, Fe qui présentent des facteurs d'enrichissement proches de l'unité, les lanthanides les plus communs se présentent dans l'ordre d'abondance suivant : Ce > La > Pr > Sm > Yb > Lu (Hsu et al., 2016). Les données recueillies au niveau de notre site reflètent également le même ordre et confirment la conclusion selon laquelle les lanthanides ou terres rares (REEs) (Sc, Y, Ce, La, Nd, Pr, Sm, Gd, Dy) dans la zone d'étude proviennent principalement des poussières naturelles (c'est-à-dire exclusivement d'origine terrigène) puisqu'ils présentent des facteurs d'enrichissement ($EF < 5$) pour les différentes saisons (Figure 43).

Les FE des éléments traces sélectionnés varient de manière similaire pour toutes les saisons. L'enrichissement saisonnier est plus important en hiver et au printemps pour la plupart des éléments, ce qui démontre une fois de plus que le faible renouvellement de l'air pendant les périodes froides provoque l'accumulation atmosphérique des métaux dans la région de Constantine. C'est le cas notamment de Sb, dont l'enrichissement est plus important en hiver que durant les autres saisons. À l'exception de Cu, Ni et V qui ont présenté des FE plus importants en été, des résultats similaires ont été enregistrés par Fang et al. (2006).

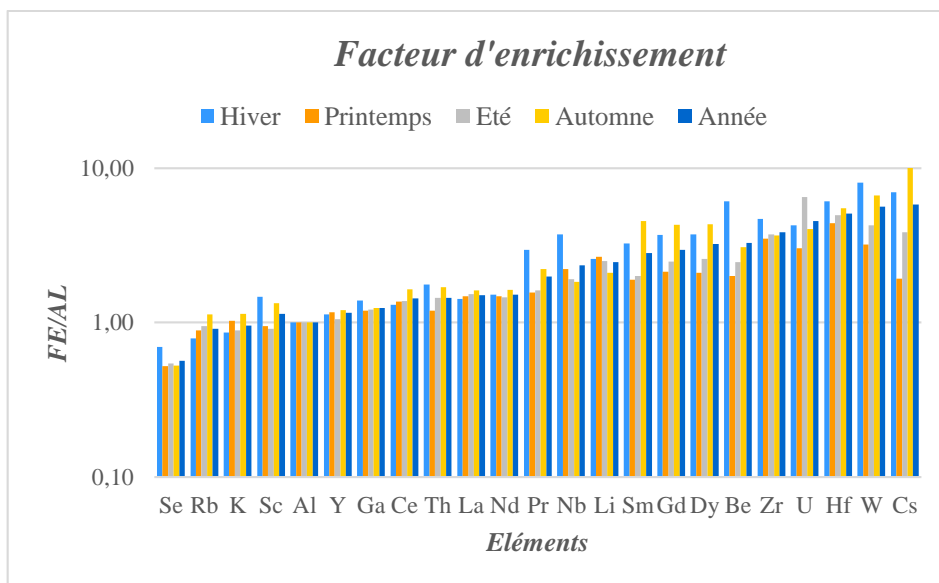


Figure 43 : Facteurs d'enrichissement des éléments métalliques dans les PM₁₀ (FE < 10) pour différentes saisons (l'aluminium est utilisé comme élément de référence)

1.1.2. Facteur d'enrichissement par rapport à la source marine

Le sodium et le chlore sont généralement les éléments de référence choisis dans le calcul des facteurs d'enrichissement marins (Megido et al., 2017) (chap. III). Dans cette étude Na a été choisi comme élément de référence et les facteurs d'enrichissement de quelques éléments par rapport à l'eau de mer sont représentés dans la figure 44. Le magnésium qui possède un FE<10 provient principalement de la source marine. Par contre les FE de K et Sr sont supérieurs à 10 (Figure 44), reflétant une origine mixte associant la source marine et les poussières naturelles issues du sol.

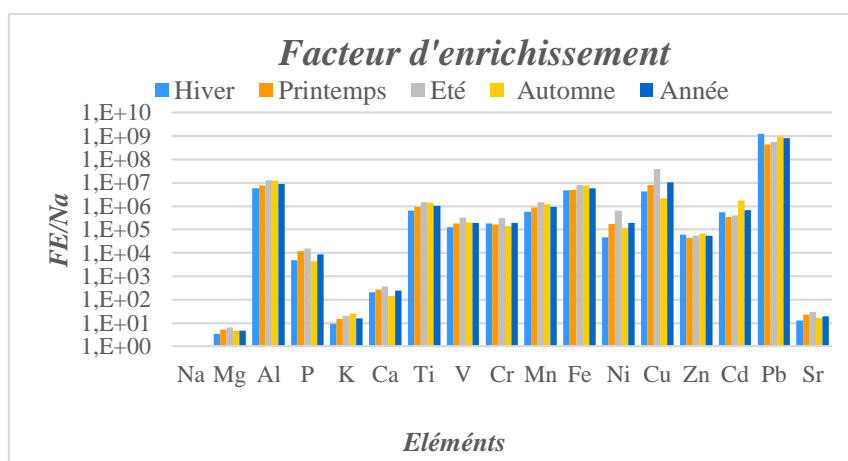


Figure 44 : Facteurs d'enrichissement de quelques éléments métalliques dans les PM₁₀ pour différentes saisons (le sodium est utilisé comme élément de référence)

1.2. Corrélations des éléments métalliques

Les coefficients de corrélation de Pearson des éléments traces dans les PM₁₀ collectées sur le site d'échantillonnage sont résumés dans les tableaux 23 (a, b). Les sources possibles peuvent être identifiées qualitativement à partir de la matrice de corrélation en analysant la valeur qui représente le coefficient de corrélation linéaire entre les éléments. De fortes corrélations ont été observées pour Al avec Ti (~ 1), Ga et Co (0,99), Mn (0,98), Fe (0,98), Li (0,97), Sr (0,88), Rb (0,87), Mg (0,88) et Ba (0,86) (Tableau 23a), suggérant qu'ils provenaient principalement de la croûte terrestre, ce qui est cohérent avec leurs FE qui sont tous inférieurs à cinq.

Al a également montré des corrélations importantes avec les lanthanides, La et Nd (0,99), Ce et Y (0,97), Th (0,94), Pr (0,91), Sc (0,92), Nb (0,81), Gd (0,73) dans les PM₁₀ (Tableau 23b). Ces éléments sont habituellement identifiés comme provenant exclusivement de la source terrigène (FE<5). Des résultats similaires ont été rapportés dans une étude antérieure menée par Hsu et al. (2016). Les éléments majeurs Al, Ca, Fe, K et Mg ont montré des coefficients de

corrélations comprises entre 0,67 et 0,98. À l'exception de l'Al qui est l'élément de référence de la source terrigène, le Ca, Fe, K et Mg sont moyennement enrichis. Ces éléments peuvent être considérés comme provenant principalement de sources naturelles. La forte corrélation (0,83-0,9) impliquant principalement des espèces anthropiques (As-Ca) avec des éléments provenant principalement de sources naturelles (Cr, V), suggère une remise en suspension de la poussière de la route liée à la circulation. Les éléments Ga-Co-Fe-Li-Mn-Ti-Ba-Mg (0,85-1) peuvent être considérés comme étant liés à la matière terrigène, car ils sont enrichis dans l'environnement et peuvent donc être liés à des sources naturelles (Tableau 23a). On a constaté que la composition de la poussière de route était dominée par des éléments généralement associés aux composés terrigènes (Thorpe & Harrison, 2008). Cela démontre la difficulté de séparer les poussières de la route des matériaux de la croûte puisque leurs compositions peuvent souvent être assez similaires.

Les deux éléments V et S présentent une bonne corrélation (0,9) (Tableau 23a). Cela pourrait être dû à la combustion de mazout dans les véhicules diesel. Cependant, il n'y a aucune corrélation apparente entre tous les éléments et Na indiquant que le sodium est associé uniquement à la source marine. La faible corrélation entre Ca et Na ($r = 0,22$) implique que le Ca pourrait provenir d'autres sources décrites à la section 1.1.1.2. De bonnes corrélations ont été observées pour les éléments Zn-As (0,71), Zn-Cr (0,72) et Zn-V (0,62) (Tableau 23a). La source possible des éléments Zn, As, Cr et V pourrait être l'usine de fonderie et de traitement du métal de « Oued Hmimim » située à 3,5 km au sud du site d'échantillonnage (Pey et al., 2013a).

Le zinc est légèrement corrélé avec d'autres éléments métalliques : Zn-Sn (0,66), Zn-Ca (0,61), Zn-K (0,55), Zn-Mg (0,50), Zn-S (0,61) et Zn-P (0,66), et comme leurs FE sont élevés, ils peuvent être attribués principalement à des sources anthropiques telles que les émissions liées au trafic et aux gaz d'échappement lorsque Zn est associé à Ca, S, P, V et Cr (Querol et al., 2004).

Wahlin et al. (2006), Yatkin & Bayram (2008) et Amato et al. (2009a) suggèrent que les émissions hors échappement dues à la dégradation des pneus, l'usure des freins et de la chaussée constituent la source principale de Zn, Sn et As, alors que Zn et Cr sont liés à la corrosion des éléments métalliques, la remise en suspension des poussières et les émissions industrielles (usines de ciment et de briques). Une bonne corrélation entre Cr et V ($r = 0,86$), suggère que leur source est la combustion de fioul (Pey et al., 2013b).

Chapitre VI : Identification des sources des PM_{10} à l'aide des méthodes exploratrices et du modèle récepteur et discussion

Pour le béryllium Be, la corrélation la plus élevée enregistrée concerne le plomb ($r = 0,55$) (tableau 22a). Selon Goddard et al. (2016), une proportion significative des émissions de béryllium est attribuée à la combustion du carburant diesel.

Aucune corrélation n'a été enregistrée entre Cd et les autres éléments, sauf avec W ($r = 0,58$), qui selon von Schneidmesser et al. (2010) et Zheng et al. (2017) pourraient provenir de processus métallurgiques.

Aucune corrélation significative n'a été trouvée entre Cu et les autres éléments ; une légère corrélation a été observée avec Ni ($r = 0,57$) (Tableau 23a). D'après von Uexkull et al. (2005), Ni et Cu sont émis par l'usure du revêtement routier.

Table 23 : Corrélations des éléments métalliques (les corrélations en gras sont significatives au niveau 0.01)

(a)

	Al	Ca	Fe	K	Mg	S	P	Li	Sc	Ti	Zn	As	Ba	Ga	Rb	Ni	Cu	V	Cr	Mn	Co	Sn	Pb	W	Be	Cd
Al	1																									
Ca	0.67	1																								
Fe	0.98	0.74	1																							
K	0.80	0.72	0.81	1																						
Mg	0.88	0.86	0.89	0.83	1																					
S	0.52	0.75	0.59	0.66	0.71	1																				
P	0.47	0.76	0.53	0.78	0.66	0.72	1																			
Li	0.97	0.79	0.96	0.86	0.94	0.64	0.59	1																		
Sc	0.92	0.45	0.88	0.66	0.76	0.29	0.27	0.85	1																	
Ti	1.00	0.66	0.97	0.79	0.87	0.52	0.46	0.96	0.93	1																
Zn	0.34	0.61	0.47	0.55	0.50	0.61	0.66	0.43	0.23	0.33	1															
As	0.66	0.90	0.74	0.74	0.82	0.80	0.73	0.76	0.46	0.63	0.71	1														
Ba	0.86	0.83	0.93	0.74	0.86	0.72	0.59	0.90	0.70	0.86	0.56	0.82	1													
Ga	0.99	0.66	0.96	0.80	0.86	0.50	0.47	0.96	0.92	0.98	0.34	0.65	0.85	1												
Rb	0.87	0.63	0.86	0.80	0.79	0.52	0.49	0.87	0.77	0.87	0.43	0.64	0.82	0.86	1											
Ni	0.32	0.34	0.27	0.32	0.37	0.49	0.42	0.37	0.12	0.33	0.01	0.26	0.36	0.31	0.36	1										
Cu	0.21	0.33	0.22	0.23	0.26	0.48	0.35	0.26	0	0.21	0.06	0.36	0.36	0.18	0.24	0.57	1									
V	0.69	0.82	0.73	0.83	0.82	0.90	0.80	0.78	0.49	0.68	0.62	0.85	0.77	0.67	0.66	0.50	0.41	1								
Cr	0.61	0.85	0.70	0.75	0.77	0.78	0.82	0.71	0.42	0.59	0.72	0.90	0.76	0.60	0.61	0.34	0.32	0.86	1							
Mn	0.98	0.73	0.97	0.83	0.91	0.61	0.57	0.98	0.87	0.98	0.41	0.71	0.91	0.96	0.88	0.40	0.29	0.76	0.67	1						
Co	0.99	0.67	0.96	0.81	0.87	0.50	0.50	0.96	0.92	0.98	0.36	0.66	0.85	1.00	0.86	0.31	0.18	0.68	0.62	0.97	1					
Sn	0.37	0.66	0.52	0.41	0.48	0.61	0.52	0.45	0.19	0.35	0.66	0.71	0.67	0.38	0.32	0.03	0.16	0.56	0.67	0.44	0.38	1				
Pb	0.17	0.24	0.28*	0.08	0.12	0.16	0.08	0.17	0.14	0.15	0.41	0.36	0.39	0.2	0.1	-0.37	-0.17	0.07	0.22	0.17	0.18	0.69	1			
W	-0.05	0.02	0	0.14	-0.02	0.02	0.01	-0.04	0.01	-0.06	0.21	0.09	0.01	-0.04	0.02	-0.38	-0.27	0.09	0.16	-0.06	-0.05	0.14	0.22	1		
Be	-0.14	0.01	-0.05	-0.12	-0.1	0	0.02	-0.1	-0.05	-0.16	0.40	0.17	0	-0.08	-0.07	-0.47	-0.31	-0.02	0.17	-0.14	-0.09	0.32	0.55	0.42	1	
Cd	-0.01	-0.06	0.01	0.18	-0.05	-0.07	-0.01	-0.03	0.05	-0.02	0.07	0	-0.06	0.01	-0.04	-0.41	-0.29	0.03	0.02	-0.02	0	0.29	0.21	0.58	0.15	1

(b)

	Al	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Tl	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Hf	Ta	Th	U
Al	1																	
Sr	0.88	1																
Y	0.97	0.86	1															
Zr	0.63	0.65	0.56	1														
Nb	0.81	0.78	0.69	0.72	1													
Cs	-0.15	-0.18	-0.1	-0.36	-0.18	1												
Tl	-0.08	-0.07	-0.07	-0.07	0	0.65	1											
La	0.99	0.84	0.98	0.60	0.73	-0.14		1										
Ce	0.97	0.82	0.96	0.60	0.71	-0.14	-0.1	0.98	1									
Pr	0.91	0.75	0.90	0.54	0.79	0.06	0.01	0.91	0.88	1								
Nd	0.99	0.84	0.98	0.60	0.76	-0.13	-0.1	1	0.98	0.92	1							
Sm	0.63	0.41	0.6	.034	0.34	0.13	-0.04	0.67	0.69	0.68	0.67	1						
Gd	0.73	0.52	0.79	0.30	0.40	0.2	-0.01	0.79	0.78	0.81	0.79	0.94	1					
Dy	0.59	0.41	0.66	0.2	0.26	0.30	0.02	0.64	0.65	0.68	0.64	0.94	0.97	1				
Hf	0.62	0.60	0.56	0.97	0.64	-0.25	-0.08	0.59	0.60	0.53	0.60	0.43	0.39	0.31	1			
Ta	0.40	0.38	0.38	0.16	0.42	0.2	0.1	0.36	0.38	0.54	0.39	0.60	0.59	0.64	0.16	1		
Th	0.94	0.76	0.95	0.44	0.65*	0.04	-0.05	0.95	0.93	0.91	0.95	0.70	0.84	0.72	0.46	0.46	1	
U	0.50	0.50	0.51	0.14	0.2	0.19	0.01	0.50	0.47	0.40	0.48	0.23	0.40	0.39	0.19	0.11	0.57	1

1.3. Calcul des rapports élémentaires caractéristiques

Les rapports élémentaires ont souvent été utilisés comme outils de diagnostic pour estimer les profils des sources possibles (Vousta et al., 2002), l'origine des masses d'air (Cheng et al., 2000) et les signatures des émissions des sources locales (Prati et al., 2000 ; Arditoglou & Samara, 2005). Nous avons calculé des rapports élémentaires que nous avons comparés avec des valeurs issues de la littérature (Tableau 24), C'est une méthode de vérification de la robustesse des éléments traceurs choisis.

Plusieurs études ont montré que le Cu et le Sb peuvent être utilisés comme traceurs de l'usure des freins en milieu urbain (Dongarrà et al., 2007 ; Dongarrà et al., 2009).

Ces rapports Cu/Sb sont significativement différents de ceux caractéristiques des cendres volantes industrielles (incinération des déchets : $\approx 1,3 \pm 0,4$) (Sternbeck et al., 2002) ou de la croûte terrestre (≈ 125) (McLennan, 2001).

Les ratios Cu/Sb calculés antérieurement pour les PM₁₀ dans différentes études sont du même ordre de grandeur en raison de corrélations significatives entre Sb et Cu. Sternbeck et al. (2002) ont constaté que le Cu et le Sb sont émis par l'usure des freins et des garnitures et ont proposé un rapport Cu/Sb de $4,6 \pm 2,3$. Dongarrà et al. (2007) ont signalé un rapport compris entre 4,2 et 4,5 et une corrélation significative entre Cu et Sb ($r = 0,85$). Dans un travail ultérieur Dongarrà et al. (2009) ont rapporté un rapport compris entre 3,3 et 4,9, tandis que Arditoglou & Samara (2005) ont calculé un Cu/Sb de ≈ 5 pour un site dominé par les émissions trafic au Kosovo. Les garnitures de freins contiennent 1–5% de Sb sous forme de stibnite (Sb₂S₃). Il est effectivement utilisé dans de nombreuses garnitures de freins et sert de lubrifiant afin de réduire les vibrations et d'améliorer la résistance aux frottements (Sternbeck et al., 2002 ; Megido et al., 2016 a).

Etrangement et contrairement aux résultats précédant, aucune corrélation n'a été enregistrer entre Cu et Sb dans ce travail (tableau 23a). Le rapport Cu/Sb, obtenus dans le cadre de cette étude (20,19) dépasse de loin les valeurs indiquées ci-dessus. Cela implique que ces deux éléments (Cu et Sb) proviennent très certainement de sources différentes (Sternbeck et al., 2002).

Le rapport Cu/Sb calculés par Alves et al. (2018), dans une étude menée sur cinq routes principales de la ville de Porto et dans un tunnel routier urbain de Braga, au nord du Portugal sont compris entre 4,8 et 18,9 et ont été liés également aux poussières de route. Des rapports Cu/Sb > 10 pourraient également être liés aux activités métallurgiques (Thorpe & Harrison, 2008).

Le rapport Ca/Al calculé dans cette étude (5.77) est assez comparable aux profils rapportés par Kong et al. (2011) concernant les échantillons de cimenterie (6.30) et des poussières de construction (4). Le rapport Ca/Al de l'UCC (McLennan, 2001) est nettement inférieur à celui enregistré au site urbain de Zouaghi (5.77). Malgré la proximité du site de prélèvement du rond-point de Zouaghi, ce rapport est en revanche assez élevé par rapport à ceux calculés par Kong et al. (2011), pour les poussières de route (1.29) et les poussières de sol (0.84). Une autre étude réalisée en Californie a montré des valeurs similaires de Ca/Al entre les poussières de route goudronnée (0,45) et les poussières de construction (0,42) (Chow et al., 2003). Différentes valeurs du rapport Ca/Al ont été observées à Hong Kong, le rapport Ca/Al de 17,32 dans les échantillons de cimenteries étant le plus élevé, suivi des poussières de chaussée goudronnée (1,19) (Ho et al., 2003). On peut supposer donc que le calcium Ca dans cette étude provient du chantier de construction d'une bâtisse proche du site d'échantillonnage. Le rapport Ca/Al pourrait être considéré comme un bon traceur du mélange en suspension (poussière minérale-matériaux de construction) dans les aérosols urbains (Wang et al., 2006).

Lors d'une étude menée en Chine (Kong et al., 2011) ont suggéré un rapport Zn/Pb dans les PM_{10} dans la gamme (0,03-4,4) pourrait refléter les émissions des véhicules, tandis qu'une valeur supérieure de 8,4 indique une influence possible du processus pyrométallurgique telle que l'incinération de ferraille (Arditsoglou & Samara, 2005). Ils sont par contre différents de ceux observés par (Prati et al., 2000) pour le trafic automobile (≤ 1). Dans la présente étude, le rapport Zn/Pb était de 0,11 (Tableau 24). Cela confirme l'hypothèse de la source trafic pour ces deux éléments. Un très faible rapport Cd/Pb (0,028) a été enregistré pendant la période d'échantillonnage. Une concentration élevée de Pb peut donc entraîner des rapports Cd/Pb et Zn/Pb faibles (Cheng et al., 2011). Pour rappel, parmi les 48 éléments analysés dans notre étude, Cd et Pb ont les facteurs d'enrichissement les plus élevés ($FE > 100$), soulignant leurs origines exclusivement anthropiques.

Le rapport La/Ce dans les études des particules a souvent été utilisé comme indicateur des émissions de La dans les raffineries par les systèmes de convertisseurs catalytiques à fluide (FCC) (Morishita et al., 2006 ; Pandolfi et al., 2011) où La/Ce peut atteindre la valeur de . Les rapports La/Ce enregistrés sur deux sites de la baie d'Algésiras en Espagne étaient respectivement compris entre (1,1-1,3) et (1,4-1,7). Pandolfi et al. (2011) et Moreno et al. (2010a) ont constaté que $La/Ce > 1$ était un indicateur de l'origine anthropiques liées aux raffineries.

Chapitre VI : Identification des sources des PM₁₀ à l'aide des méthodes exploratrices et du modèle récepteur et discussion

Le rapport La/Ce moyen dans la présente étude est de 0,492, qui est typiquement représentatif de la composition de la croûte terrestre (0,5 - 0,6) (Pandolfi et al., 2011). L'influence des activités industrielles a également été confirmée en comparant le rapport V/Ni dans cette étude (1,5) avec le même rapport des poussières de route dans une zone industrielle (1,6) rapporté par (Bosco et al., 2005). Le faible rapport V/Ni (<2) suggéré par Moreno et al. (2010b) reflète la présence de Ni enrichi en raison des émissions de l'usine métallurgique.

Tableau 24 : Rapports élémentaires de la présente étude comparée à ceux de la littérature.

Site	Source	Cu/Sb	Ca/Al	Zn/Pb	La/Ce	V/Ni	Etude
Gothenburg, (Suède)	Usure des freins	4.6±2.3					Sternbeck et al., 2002
Palerme, (Italie)	Usure des freins et des garnitures des freins	4.2-4.5					Dongarrà et al., (2007)
Catane, (Italie)	Usure des freins	3.3-4.9					Dongarrà et al., (2009)
Hong Kong, (Chine)	Cimenteries		17.32				Ho et al., (2003)
	Poussières de routes asphaltées		1.19				
Fushun-a, (Chine)	Cimenterie		6.30				Kong et al., (2011)
	Poussières des travaux de construction		4				
	Poussières de routes asphaltées		1.29				
	Poussière de sol		0.84				
	Émissions véhiculaires			0.03-4.4			
Californie, (Etats units)	Poussières de routes asphaltées		0.45				Chow et al., (2003)
	Travaux de Constructions		0.42				

Chapitre VI : Identification des sources des PM_{10} à l'aide des méthodes exploratrices et du modèle récepteur et discussion

Site	Source	Cu/Sb	Ca/Al	Zn/Pb	La/Ce	V/Ni	Etude
Kosovo, (Yougoslavie)	Incinération de ferraille			8.4			Arditsoglou & Samara., (2005)
Baie d'Algeciras, (Espagne)	Raffineries				1.1-1.3 1.4-1.7		Pandolfi et al., (2011)
Atlantique (Mer Méditerranée)	Raffineries				>1		Moreno et al., (2010a)
Gela, (Italie)	Poussières de sol (site industriel)					1.6	Bosco et al., (2005)
	Processus métallurgiques	20.19					
Constantine, (Algérie)	Poussières des travaux de constructions		5.77				La présente étude
	Émissions véhiculaires			0.11			
	Source terrigène				0.49		
	Poussières de routes (Site industriel)					1.5	

1.4. Analyse en composantes principales (ACP)

1.4.1. Généralités

Diverses techniques multivariées sont utilisées pour identifier les sources d'aérosols particulaires. L'analyse en composante principale, est une technique couramment utilisée au cours des trois dernières décennies (Karar & Gupta, 2007). L'analyse en composantes principales (ACP) dite « PCA » en anglais est un outil extrêmement puissant de compression et de synthèse de l'information, très utile lorsque l'on est en présence d'un nombre important de données quantitatives à traiter et à interpréter. L'apparition au cours des dernières années de logiciels chaque fois plus performants et faciles à utiliser rend aujourd'hui accessibles ce type d'analyses de données à tous les chercheurs en sciences. En utilisant l'ACP, il est possible de simplifier l'interprétation des résultats et de réduire le nombre de variables, appelées facteurs

ou composante principale (Kong et al., 2012). La corrélation entre une composante principale et une variable est connue dans l'ACP sous le nom de « factor loadings » en anglais (Polanco Martinez, 2016). Les éléments chimiques ayant les plus grandes charges « factor loadings » sont les éléments chimiques contribuant le plus à un facteur donné et peuvent être interprétés comme la signature d'une source spécifique. Les espèces de variabilité similaire sont regroupées dans un nombre minimal de facteurs expliquant la variabilité de l'ensemble de données, et chaque facteur est associé à une source ou à un type de source (Chueinta et al., Hopke, & Paatero, 2000).

Du fait que ces facteurs ne sont pas facilement interprétables il est donc nécessaire qu'ils subissent une rotation qui a pour but de maximiser ou minimiser certains « loadings ». La rotation aide généralement à identifier les variables significatives (Al-Anzi et al., 2016). La rotation la plus utilisée et la plus recommandée dans les études environnementales (Hama et al., 2018) est la rotation VARIMAX de Keiser (Kaiser, 1958). La rotation Varimax assure que chaque variable est corrélée au maximum avec une seule composante principale et une corrélation proche de zéro avec les autres composantes (Kassomenos et al., 2014).

La dimension de la base de données initiale a une influence sur les résultats de l'ACP, car il faut un nombre minimum d'échantillons pour pouvoir utiliser cette méthode. Selon (Thurston & Spengler, 1985), la condition pour obtenir des résultats stables dans l'analyse des composantes principales ACP est donnée par l'équation 4 :

Équation 4 : Nombre minimale d'échantillons requis pour l'application de PCA (Thurston & Spengler, 1985)

$$N > 50 + V \quad \text{Équation 4}$$

Où V : Nombre d'espèces chimiques considérées.

Cette relation est plus restrictive que celle proposée par (Henry et al., 1984) selon l'équation 4 :

Équation 5 : Nombre minimale d'échantillons requis pour l'application de PCA (Henry et al., 1984)

$$N > 30 + 0.5 * (V + 3) \quad \text{Équation 5}$$

Où V est le nombre d'espèces considérées.

La dernière équation est celle adoptée par plusieurs auteurs dans la majorité des études environnementales afin d'obtenir une analyse PCA statistiquement stable (Karar & Gupta, 2007 ; Callén et al., 2009 ; Contini et al., 2010 ; Kong et al., 2012).

Dans cette étude, 64 échantillons ont été prélevés, ce nombre est supérieur à celui requis pour l'application de l'ACP selon l'équation 5.

Pour décider quels facteurs conserver, les facteurs ont été extraits sur la base de deux critères :

4. Premièrement, le pourcentage cumulé de variance expliqué par chaque facteur doit être supérieur à 80%.
5. Deuxièmement, la valeur propre expliquée par chaque facteur dite « eigenvalue » doit être supérieure à 1 et c'est le critère le plus utilisé pour cette méthode. Si une valeur propre est inférieure à un, elle porte moins d'informations qu'une des variables initiales et elle n'est donc pas nécessaire (Karar & Gupta, 2007).

1.4.2. Application de l'analyse ACP au jeu de données

L'analyse en composantes principales ainsi que toutes les méthodes statistiques multivariées sont basées sur des méthodes statistiques traditionnelles simples à utiliser, à l'aide de nombreux logiciels statistiques courants. Pour cette étude, l'analyse a été réalisée en utilisant le logiciel SPSS version 20.0.

L'application d'une analyse en composantes principales (ACP) nous a permis d'identifier les principales sources de métaux dans les PM₁₀ au niveau du site de prélèvement de Zouaghi pour un jeu de données dont le nombre de variables (éléments analysés) est réduit (48 éléments×64 échantillons). Le tableau donné en annexe 10 récapitule les résultats obtenus pour le jeu de données. L'application de la rotation VARIMAX nous a permis d'extraire 4 facteurs avec des valeurs propres supérieures ou égales à 1.

Une des méthodes pour estimer le nombre de facteurs est celle qui considère que le nombre de sources est égal au nombre de valeurs propres de la matrice de corrélation supérieure à 1 (appelée « rule of one » en Anglais) (Henry, 2002) (Figure 45).

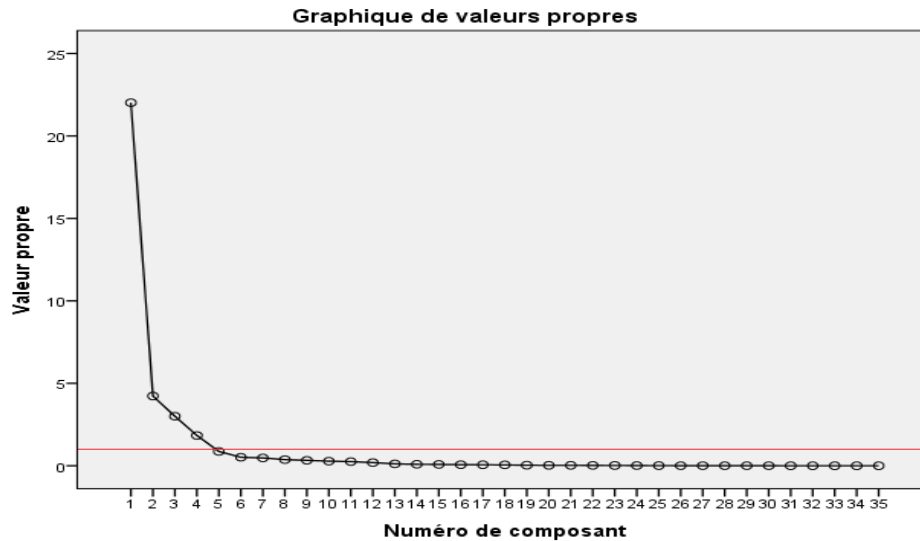


Figure 45 : Graphique des valeurs propres de l'analyse par ACP

1.4.3. Les composantes extraites de l'analyse ACP

Après rotation varimax on a pu identifier quatre sources, expliquant environ 88% de la variance totale dont les profils extraits sont représentés par la figure 46.

La matrice de charge des facteurs (Factor loadings) des quatre sources figure dans l'annexe 10

Facteur 1 : représentant 47% de la variance totale, il correspond à la source terrigène, du fait d'une très bonne corrélation avec Al de toutes les terres rares (La, Nd, Ce et Pr) ainsi que les autres éléments issus de la croûte terrestre (Y, Th, Sc, Ti, Ga, Co, Gd, Fe, Mn, Li, Rb, Sr, Ba, Mg). Un grand nombre de ces éléments (Al, Fe, Ti, Rb, La, Ce et Nd) par exemple ont souvent été signalés comme provenant d'épisodes de poussières sahariennes et pourraient être utilisés pour tracer l'influence des événements africains (Negral et al., 2008 ; Viana et al., 2006 ; Salvador et al., 2004). Le transport à grande distance de poussières sahariennes est fréquemment signalé dans les pays méditerranéens (Querol et al., 2008).

Facteur 2 : représentant 27% de la variance totale, il est fortement corrélé avec Cr, As, S, P, V, Ca, Zn, Sn, Nb, Ba, Mg, K, Sr et Li. Ce facteur est représentatif de la remise en suspension du sol local et de l'érosion des chaussées (Amato et al., 2009b). Il représente un mélange de différentes sources d'émission. Les éléments minéraux de ce groupe, Li, Sr, Nb, et Ca, peuvent provenir de la remise en suspension des poussières de sol urbaines potentiellement affectées par les travaux de construction / démolition à proximité, qui sont fortement émetteurs de Ca et Sr (Amato et al., 2009b). Bien que les poussières de route soient composées principalement de

particules minérales, elles sont également enrichies en métaux lourds et en métalloïdes (Amato et al., 2009a). L'usure des plaquettes de frein des véhicules entraîne le dépôt de particules riches en éléments métalliques. Les plaquettes de frein contiennent généralement de la baryte ($BaSO_4$), selon Thorpe & Harrison (2008), l'analyse des garnitures de freins et des poussières générées lors du freinage a révélé la présence de particules contenant $BaSO_4$. Le baryum est parmi les éléments les plus abondants, avec des pourcentages massiques allant de 7,3 à 13,2% (Iijima et al., 2007). Une étude réalisée par Kennedy et al. (2002) révèle que les poussières de frein sont enrichies en Cr et Sn car les disques de frein sont généralement en acier ou en alliages. Une fine couche des débris d'usure, appelée film de transfert, peut se former à l'interface entre la garniture et le disque. Les films de transfert contiennent une gamme d'éléments et de composés dérivés des nombreux additifs utilisés dans les composants des systèmes de freinage. Bien que la matière des freins usés puisse être émise dans l'atmosphère très rapidement, une partie reste bloquée dans le film de transfert pendant un certain temps avant d'être éjectée du système de freinage (Kennedy et al., 2002). Le zinc est généralement utilisé pour améliorer les frottements (Iijima et al., 2007). Il est aussi traceur de l'usure des pneus (Thorpe & Harrison, 2008). La poussière de route comprend également du sulfate secondaire formé par l'oxydation photochimique du soufre dans l'atmosphère et des particules riches en Zn et Sn qui sont des traceurs de freins et donc de la remise en suspension particulaire liée au trafic (Amato et al., 2010 ; Pey et al., 2010). Ces éléments, initialement émis par les freins, ainsi que les poussières terrigènes et les matériaux d'usure s'accumulent tous progressivement sur les routes, en particulier après de longues périodes de temps sec puis remis en suspension par la circulation automobile (Belis et al., 2013). La remise en suspension continue des poussières de route dans les zones urbaines par le trafic routier introduit dans l'atmosphère des concentrations importantes de ces éléments (Pey et al., 2010).

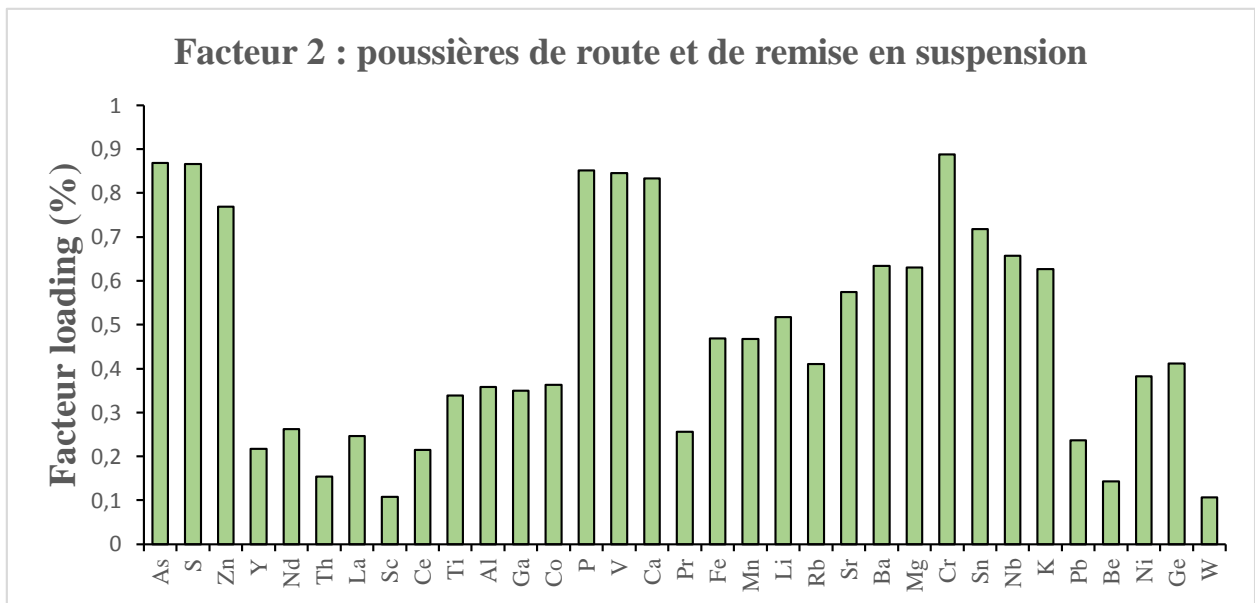
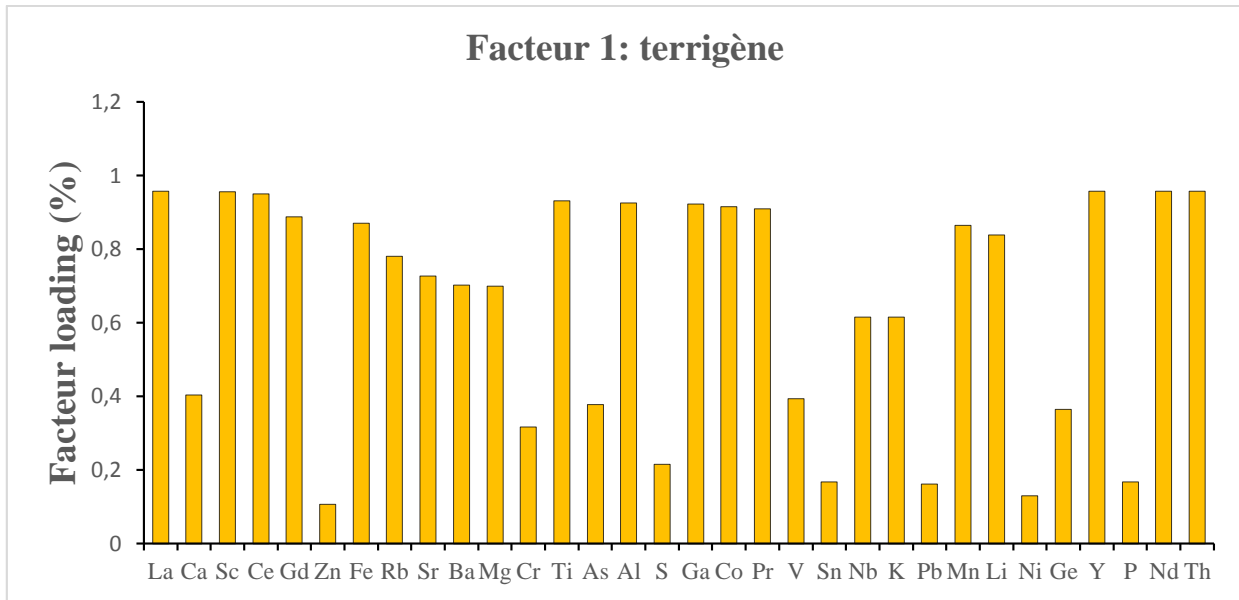
Facteur 3 : explique 8% de la variance et reflète l'influence des émissions du trafic. Il est principalement lié à Pb et Be. Plusieurs études antérieures ont identifié les activités industrielles comme la source dominante de plomb. Les additifs au plomb ont été progressivement supprimés un peu partout dans le monde à compter du 1er janvier 2000. Par conséquent, l'essence au plomb n'est plus citée comme source potentielle de pollution par le Pb (Pey et al., 2010 ; Alastuey et al., 2006). Les émissions de plomb provenant du trafic ont été considérablement réduites (Enamorado-Baez et al., 2015). Malheureusement, l'essence au plomb est toujours utilisée en Algérie (Terrouche et al., 2015 ; Naidja et al., 2018). Le plomb peut donc être considéré comme un traceur des gaz d'échappement des véhicules (Singh & Sharma, 2012). Par ailleurs, la combustion du fioul est une source majeure d'émission de béryllium (Goddard et

al., 2016). La part du parc diesel en Algérie représente plus de 60% (Naidja et al., 2018). Le béryllium peut donc être considéré comme un traceur de la circulation automobile.

Facteur 4 : représente 6% de la variance et ses traceurs sont Cd et W. Il reflète les émissions de l'industrie métallurgique. Le cadmium (Cd) a été relié aux émissions des procédés métallurgiques industriels (von Schneidemesser et al., 2010). Le tungstène (W) est principalement utilisé dans le traitement des métaux (Koutsospyros et al., 2006 ; Zheng et al., 2017) et dans des alliages utilisés dans différentes applications de soudage et de découpage des métaux (EPA, 2017). Une éventuelle origine métallurgique pour cette source ne peut être exclue. Ces éléments peuvent être considérés comme des traceurs d'activités industrielles et notamment de l'industrie mécanique située à Oued Hmimime à Constantine.

Cette étude a permis de mettre en valeur un certain nombre d'informations :

- La zone urbaine de Zouaghi à Constantine est affectée par deux sources principales qui reflètent les pourcentages les plus élevés de la variance totale :
- 1- Les éléments terrigènes proviennent principalement des poussières désertiques en raison de la proximité relative du Sahara et de la remise en suspension des poussières de sol.
- 2- La remise en suspension des poussières de route est affectée par les travaux de démolition et de construction mais aussi par les émissions (hors échappements) liées principalement à l'usure des pneus et des freins (Thorpe & Harrison, 2008), qui s'accumulent sur les routes en raison du manque des précipitations pendant de longues périodes de l'année (Querol et al., 2008).



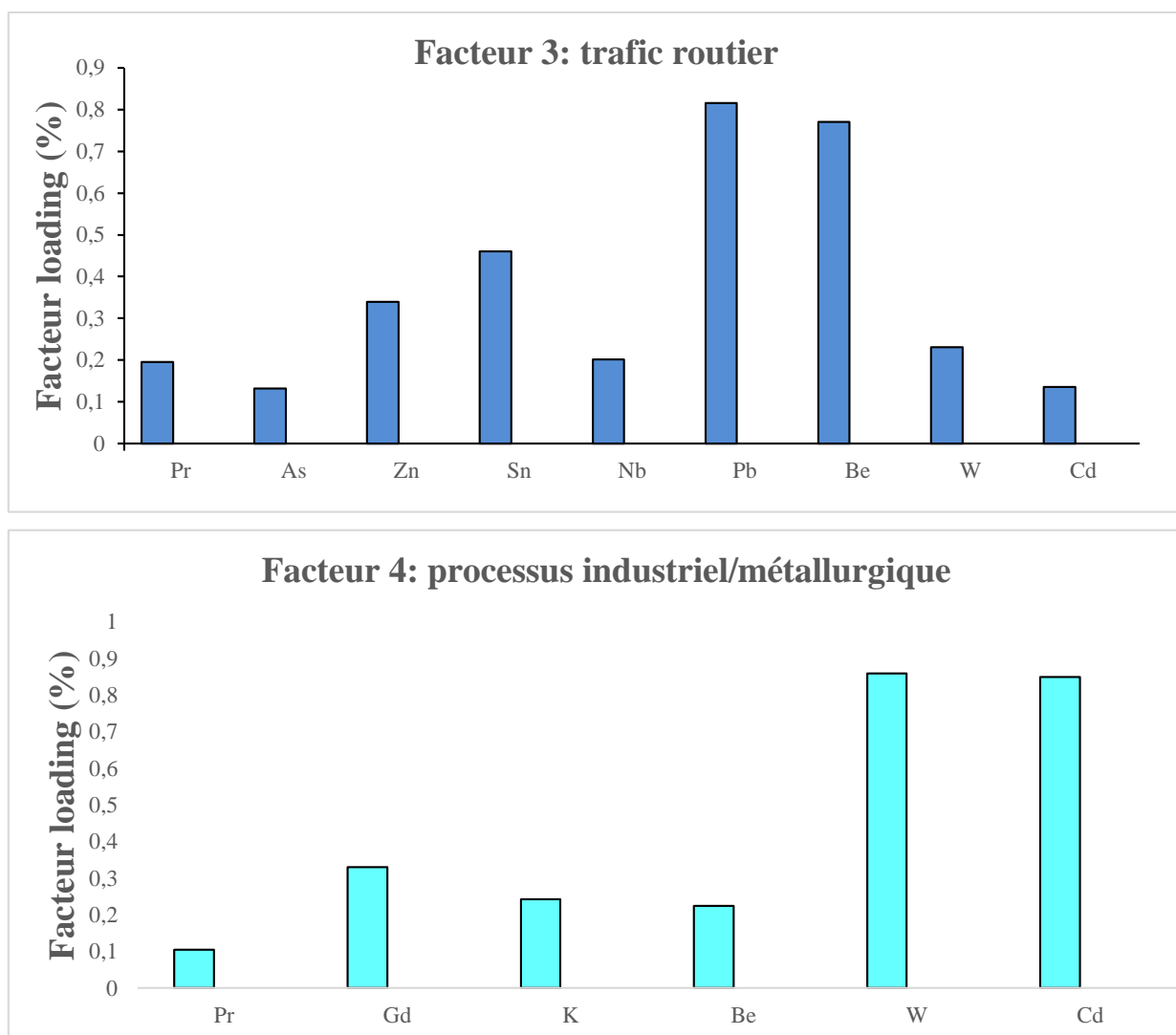


Figure 46 : Profils de sources extraits de la base de données par l'analyse ACP

**CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES**

Conclusion générale

La zone urbaine de Zouaghi, de par son emplacement, constitue un exemple de site urbain représentatif de la plupart des sites urbains du monde. Cette zone soumise à la fois à des influences naturelles (poussières désertiques, poussières du sol) et anthropiques (émissions véhiculaires, industries) est idéale pour l'étude de la pollution atmosphérique en milieu urbain. Ce travail de thèse avait pour but d'identifier les principales sources de particules métalliques dans une zone urbaine de la ville de Constantine. Pour atteindre cet objectif, une campagne de mesures a été réalisée au niveau d'un site urbain au sein de la Faculté des Sciences de la Terre à 200 m du rond-point de Zouaghi entre le 15 janvier 2015 et le 3 février 2016.

La concentration moyenne des PM_{10} enregistrée est de $55,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Elle est comparable aux niveaux des PM_{10} observés dans différents sites du pourtour Méditerranéen et en Afrique du Nord. Bien que ce niveau puisse être considéré comme relativement élevé par rapport à la valeur guide recommandée par l'OMS ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et de la valeur limite annuelle de l'Union européenne ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), il reste en dessous de la limite annuelle algérienne de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les niveaux quotidiens de PM_{10} sont influencés par les poussières désertiques, comme le montre l'analyse des rétrotrajectoires HYSPLIT et des cartes d'aérosols BSC/DREAM.

Les éléments de la croûte terrestre (Ca, Al, S, Fe) et Na sont les éléments métalliques dominants dans les PM_{10} en terme de concentration massique et les éléments anthropiques Pb, Cu, Zn, Ba et Mn présentaient les concentrations les plus élevées par rapport aux autres éléments traces. Les éléments majeurs présentent des concentrations plus élevées que ceux des éléments anthropiques.

Les concentrations des éléments majeurs et traces sont comparables à celles des autres villes d'Algérie ; cependant, elles sont nettement plus élevées que celles enregistrées dans la plupart des villes d'Europe et en particulier le plomb.

L'influence des précipitations s'est avérée déterminante car elle induit une diminution remarquable des niveaux de PM_{10} et de tous les éléments métalliques.

Les facteurs d'enrichissement (FE) des éléments Pb, Sb, Cd, Bi, Cu, As, Zn, Sn et Ca sont supérieurs à 100, et reflètent leur caractère anthropique. Les éléments Ba, Cs, Cr, Ni, V, Co et Mn ne sont pas enrichis. Ils sont donc principalement influencés par des sources naturelles, et par la remise en suspension des poussières de la route. Cette dernière comprend des particules de nature anthropique liés à l'usure des pneus et de freins que des particules provenant de l'abrasion de la chaussée et des pièces mécaniques des véhicules routiers.

Conclusion Générale et perspectives

Pour déterminer les facteurs d'enrichissement des éléments métalliques (FE), on s'est basé sur la composition moyenne de la croûte calculée par McLennan (2001). Cependant, la meilleure approche serait de calculer les FE par rapport à la composition locale du sol.

Le calcul des coefficients de corrélation de Pearson des éléments métalliques montre que Al présente de fortes corrélations avec Ti, Ga, Mn, Fe, Li, Sc et Rb, ainsi qu'avec des lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Dy, Sc, Y). Tous ces éléments sont généralement de sources terrigènes. Le baryum (Ba) présente de bonnes corrélations avec les éléments Fe, Al, Ti, Li, Mg, Ca et les éléments anthropiques V, Zn, As, Sn, Sb. Ces corrélations indiquent que la poussière remise en suspension est l'une de leurs principales sources. La bonne corrélation de Zn avec As, Cr, Sn, V, Ca, K, Mg, S et P implique que Zn peut être considéré comme marqueur de la remise en suspension des poussières de sol issues des travaux de construction, de l'usure des pneus et des freins et de la corrosion des éléments métalliques.

Les rapports élémentaires (Cu/Sb), (Ca/Al), (Zn/Pb), (La/Ce) et (V/Ni) peuvent être considérés comme des traceurs des processus métallurgiques, des poussières de construction, des émissions véhiculaires, des poussières de sol et de route respectivement.

Le dernier chapitre de ce travail s'est focalisé sur l'identification des sources et l'interprétation des différents profils de source. L'approche suivie dans cette partie a été d'utiliser un des modèles récepteurs les plus utilisés qui est l'Analyse en Composantes Principales (ACP).

L'analyse statistique par ACP du jeu de données a permis d'identifier quatre sources principales :

La croûte terrestre, la remise en suspension des poussières de sol et des poussières de route, les émissions véhiculaires et enfin l'industrielle métallurgiques. L'étude des rapports élémentaires et le calcul de facteurs d'enrichissement (présentés dans la littérature ou identifiés dans cette étude) ont permis de confirmer l'attribution d'un profil défini à une source particulière.

Les résultats de l'ACP ont révélé que les éléments terrigènes, en particulier les poussières sahariennes et les poussières remises en suspension, étaient les deux sources principales d'éléments métalliques dans les PM₁₀ collectés sur le site de prélèvement. Les effets néfastes sur la santé des poussières désertiques et des émissions anthropiques ont été confirmés par plusieurs études épidémiologiques, ce qui renforce la nécessité de contrôler les sources anthropiques, en particulier pendant les épisodes de poussières désertiques.

Perspectives

Ce travail a permis de caractériser la pollution particulaire à Zouaghi par l'étude de la composition élémentaire des particules atmosphériques PM₁₀ par l'identification des sources impactant le plus cette zone urbaine. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour répartir les sources possibles de PM₁₀ sur la période d'étude par l'utilisation d'une analyse par régression linéaire multiple dite « Multi-linear regression analysis » (MLRA) qui pourrait permettre d'estimer les contributions relatives des principales sources identifiées aux concentrations élémentaires.

La limite de l'analyse en composantes principales réside dans le fait qu'elle n'a pas été en mesure de distinguer le facteur usure de freins et des pneus représenté par (Ba, Zn et Sn) du facteur activités de constructions/démolition représenté par Ca et Sr en les regroupant en une seule source (remise en suspension). Des recherches supplémentaires utilisant d'autres modèles récepteurs comme la factorisation matricielle positive (PMF) par exemple, pour le même jeu de données serait complémentaire à ce travail et permettrait d'attribuer les sources et répondre à cette problématique.

Cette étude s'est intéressée en particulier aux éléments métalliques qui ne représentent qu'un faible pourcentage de la masse des particules. Pour mieux comprendre l'évolution et le comportement de ces particules dans l'atmosphère, il serait préférable d'élargir notre base de données en intégrant d'autres espèces majeures des particules comme le carbone élémentaire (CE), le carbone organique (CO), les particules inorganiques secondaires (sulfates, nitrates, chlorures), afin de mieux caractériser chaque source, et pouvoir remonter à la masse totale des PM₁₀.

Les éléments traces métalliques sont persistants dans l'environnement et présentent des effets néfastes sur la santé. L'exposition chronique à ces métaux est liée à l'apparition de nombreuses pathologies ou encore à l'augmentation de l'incidence de certains cancers. De ce fait des études sur l'évaluation de l'exposition et des effets des métaux toxiques sont nécessaires.

La surveillance continue et à long terme des particules dans l'air ainsi que des conditions météorologiques dans les zones urbaines sont nécessaires pour cerner les sources d'émission et élaborer une politique appropriée de gestion de la qualité de l'air. Cela nécessiterait sans doute l'acquisition de nombreux de préleveurs de poussières afin de faciliter les travaux de recherche dans ce domaine.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Abdalmogith, S. S., & Harrison, R. M. (2005). The use of trajectory cluster analysis to examine the long-range transport of secondary inorganic aerosol in the UK. *Atmospheric Environment*, 39, 6686-6695. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.059.
- Adachi, K., & Tainosho, Y. (2004). Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*, 30, 1009-1017. doi:10.1016/j.envint.2004.04.004.
- Ait Bouh, H., Benyaich, F., Noack, Y., Bounakhla, M., & Tahri, M. (2012). Physical and chemical characterization of suspended atmospheric particles and source identification in town of Meknes in Morocco. *J. Mater. Environ. Sci.*, 3(3), 434-445. ISSN : 2028-2508.
- Ait Bouh, H., Benyaich, F., Bounakhla, M., Noack, Y., Tahri, M., & Zahry, F. (2013). Variations Saisonnières des particules atmosphériques et ses composants chimiques dans la ville de Meknès-Maroc. *J. Mater. Environ. Sci.*, 4(1), 49-62. ISSN : 2028-2508.
- Al-Anzi, B., Abusam, A., & Khan, A. (2016). Evaluation of temporal variations in ambient air quality at Jahra using multivariate techniques. *Environmental Technology & Innovation*, 5, 225-232. doi:10.1016/j.eti.2016.04.003 .
- Alastuey , A., Querol , X., Plana, F., Viana, M., Ruiz, C. R., Sánchez de la Campa, A., De la Rosa, J., Mantilla, E., Dos Santos, S. G. (2006). Identification and Chemical Characterization of Industrial Particulate Matter Sources in Southwest Spain. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 993-1006. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464502>.
- Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaría, C., Lasheras, E., Pandolf, M., Alastuey , A., Querol, X., Santamaría, J. M. (2011). Chemical characterisation and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research* 102, 191–205. doi:10.1016/j.atmosres.2011.07.003.
- Aldabe, J., Santamaria, C., Elustondo, D., Lasheras, E., & Santamaria, J. M. (2013). Application of microwave digestion and ICP-MS to simultaneous analysis of major and trace elements in aerosol samples collected on quartz filters. *Anal. Methods*, 5, 554-559. doi: 10.1039/c2ay25724f.
- Aleksandropoulou, V., & Lazaridis, M. (2013). Identification of the Influence of African Dust on PM₁₀ Concentrations at the Athens Air Quality Monitoring Network during the Period 2001–2010. *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 1492-1503. doi: 10.4209/aaqr.2012.12.0363.

Références Bibliographiques

- Alharbi, B., Mujtaba Shareef, M., & Husain, T. (2015). Study of chemical characteristics of particulate matter concentrations in Riyadh, Saudi Arabia. *Atmospheric Pollution Research* 6, 88-98. doi:10.5094/APR.2015.01.
- Ali-Khodja, H., Belaala, A., Demmane-Debbih, W., Habbas, B., & Boumagoura, N. (2008). Air quality and deposition of trace elements in Didouche Mourad, Algeria. *Environ Monit Assess*, 138, 219–231. DOI 10.1007/s10661-007-9792-1.
- Alleman, L. Y., & Mathe, F. (2008). Principales méthodes de prélèvement et d'analyse des éléments traces dans l'atmosphère. *Air Pur N° 75 - Deuxième semestre (75)*, pp. 16-21.
- Alleman, L., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., & Galloo, J. (2010). PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmospheric Research* 96, 612-625. doi:10.1016/j.atmosres.2010.02.008.
- Allen, A. G., Baxter, P. J., & Ottley, C. J. (2000). Gas and particle emissions from Soufrière Hills volcano Montserrat west Indies: characterization and health hazard assessment. *Bull Volcanol* 62:8–19.
- Almeida, S. M., Lage, J., Fernández, B., Garcia, S., Reis, M. A., & Chaves, P. C. (2015). Chemical characterization of atmospheric particles and source apportionment in the vicinity of a steelmaking industry. *Science of the Total Environment*, 521–522, 411-420. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.112>.
- Al-Momani, I., Daradkeh, A., Haj-Hussein, A., Yousef, Y., Jaradat, Q., & Momani, K. (2005). Trace elements in daily collected aerosols in Al-Hashimya, central Jordan. *Atmospheric Research* 73, 87-100, doi:10.1016/j.atmosres.2003.09.009.
- Alves, C. A., Evtuygina, M., Vicente, A., Vicente, E. D., Nunes, T. V., Silva, P., Duarte, M.A.C., Pio, C.A., Amato, F., Querol, X. (2018). Chemical profiling of PM10 from urban road dust. *Science of the Total Environment*, 634, 41-51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.338>.
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., & Moreno, T. (2009 a). Spatial and chemical patterns of PM10 in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, 43, 1650-1659. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.12.009.
- Amato, F., Pandolf, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P. K. (2009b). Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43, 2770-2780. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.039.
- Amato, F., Nava, S., Lucarelli, F., Querol, X., Alastuey, A., Baldasano, j. M., & Pandolf, M. (2010). A comprehensive assessment of PM emissions from paved roads: Real-world Emission Factors and intense street cleaning trials. *Science of the Total Environment*, 408, 4309-4318.

Références Bibliographiques

- Amato, F., Viana, M., Richard, A., Furger, M., Prévot, A., Nava, S., Lucarelli, F., Bukowiecki, N., Alastuey, A., Reche, C., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J., Querol, X. (2011). Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2917–2931, doi:10.5194/acp-11-2917-2011.
- Amato, F., Cassée, F.R., Denier van der Gon, A.C., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hfner, W., Harrison, R.M., Jozwicka, M., Kelly, F.J., Moreno, T., Prevot, A.S.H., Schaap, M., Sunyer, J., Querol, X., (2014 a). Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emission. . *Journal of Hazardous Materials* 275, 31-36.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.053> .
- Amato, F., Karanasiou, A., Cordoba, P., Alastuey, A., Moreno, T., Lucarelli, F., Nava, S., . Calzolari, G., Querol, X. (2014 b). Effects of Road Dust Suppressants on PM Levels in a Mediterranean Urban Area. *Environmental. Science and Technology*, 48, 8069-8077.
doi.org/10.1021/es502496s
- Amossé, J., & Delbos, V. (2002). Dispersion dans l'environnement routier et urbain de Pt, Pd, et Rh émis par les pots d'échappement catalytiques. Étude de la spéciation des éléments. *Comptes Rendus Chimie*, 5, 565-570. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01416-9](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01416-9).
- Antonel, J., & Chowdhury, Z. (2014). Measuring ambient particulate matter in three cities in Cameroon, Africa. *Atmospheric Environment*, 95, 344-354.
[doi:10.1016/j.atmosenv.2014.06.053](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.053).
- Arditsoglou, A., & Samara, C. (2005). Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study. *Chemosphere*, 59, 669-678. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.056>.
- Arku, R. E., Vallarino, J., Dionisio, K. L., Willis, R., Choi, H., Wilson, J. G., Hemphill, C., Agyei-Mensah, S., Spengler, J. D., Ezzati, M. (2008). Characterizing air pollution in two low-income neighborhoods in Accra, Ghana. *Science of total environment*, 402, 217-231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.042>.
- Artimano, B., Salvador, P., Alonso, D. G., Querol, X., & Alastuey, A. (2003). Anthropogenic and natural influence of PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *environmental pollution*(125), 453-465.
- Azid, A., Tuahir, H., Toriman, M. E., Endut, A., Kamarudin, M. K., & Rahman, M. N. (2015). Source Apportionment of Air Pollution: A Case Study In Malaysia. *Jurnal Teknologi*, 72(1), 83-88. eISSN 2180–3722.
- Baek, S.O., Choi, J.S., & Hwang, S.M. (1997). A quantitative estimation of source contributions to the concentration of atmospheric suspended particulate matter in urban, suburban and industrial areas in Korea. *Environment International*, 23(2), 205-213.

Références Bibliographiques

- Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R., & Hopke, P. K. (2013). Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 95-108.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>.
- Belis, C.A., Amato, F., Decesari, S., Diapouli, E., El Haddad, I., Gilardoni, S., Harrison, R., Hopke, P. K., Larsen, B. R., Manousakas, M.I., Mocnik, G., Mooibroek, D., Nava, S., Paatero, P., Paglione, M., Prévôt, A., Quass, U., Salvador, P., Takahama, S., Vecchi, R., Viana, M., Vratolis, S. (2019). *European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models Révision 2019*.
- Belzile, N., Chen, Y. W., & Filella, M. (2011). Human Exposure to Antimony: I. Sources and Intake. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41, 1309-1373.
doi: 10.1080/10643381003608227.
- Borge, R., Lumbreras, J., Vardoulakis, S., Kassomenos, P., & Rodriguez, E. (2007). Analysis of long-range transport influences on urban PM10 using two-stage atmospheric trajectory clusters. *Atmospheric Environment*, 41, 4434-4450.
doi:10.1016/j.atmosenv.2007.01.053.
- Borgie, M. (2014). Etude des particules fines et ultrafines en suspension dans l'air au Liban : caractérisation physicochimique et évaluation des effets toxicologiques sur des cellules pulmonaires humaines BEAS-2B.
- Bosco, M. L., Varrica, D., & Dongarrà, G. (2005). Case study: Inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. *Environmental Research*, 99, 18-30. doi:10.1016/j.envres.2004.09.011.
- Bouchlaghem, K., & Nsom, B. (2012). Effect of Atmospheric Pollutants on the Air Quality in Tunisia. *The Scientific World Journal*, 1-8, <http://dx.doi.org/10.1100/2012/863528>.
- Boughedaoui, M., Kerbachi, R., Kessali, D., & Joumard, R. (2004). Measurement of lead pollution. *Pollution atmosphérique*, 181, 105-111.
- Bouhila, F., Mouzai, M., Azli, T., Nedjar, A., Mazouzi, C., Zergoug, Z., Boukhadra, D., Chegrouche, S., Lounici, H. (2015). Investigation of Aerosol Trace Element Concentrations nearby Algiers for Environmental Monitoring using Instrumental Neutron Activation Analysis. *Atmospheric Research*, 166, 49-59. doi: 10.1016/j.atmosres.2015.06.013.
- Bourbia, F., & Boucheriba, F. (2010). Impact of street design on urban microclimate for semi arid climate (Constantine). *Renewable Energy*, 35, 343-347.
doi:10.1016/j.renene.2009.07.017.
- Bozkurt, Z., Gaga, E. O., Taşpınar, F., Arı, A., Pekey, B., Pekey, H., Döğeroğlu, T., Üzmez, Ö. Ö. (2018). Atmospheric ambient trace element concentrations of PM10 at urban

Références Bibliographiques

- and sub-urban sites: source apportionment and health risk estimation. *Environ Monit Assess*, 190(168), 1-17. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6517-6>.
- Brewer, P. G. (1975). *Chemical oceanography* (éd. 2ème édition, Vol. 1). (J. R. G. Skirrow, Éd.) New-York.
- Brown, S. G., Eberly, S., Paatero, P., & Norris, G. A. (2015). Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Science of the Total Environment*, 518–519, 626–635. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022>.
- Budhavant, K., Safai, P., & Rao, P. (2015). Sources and elemental composition of summer aerosols in the Larsemann Hills (Antarctica). *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 2041-2050. DOI 10.1007/s11356-014-3452-0.
- Buseck, P. R., & Adachi, K. (2008). Nanoparticles in the Atmosphere. *Elements*, 4, 389-394. DOI: 10.2113/gselements.4.6.389.
- Callén, M. S., de la Cruz, M. T., López, J. M., Navarro, M. V., & Mastral, A. M. (2009). Comparison of receptor models for source apportionment of the PM10 in Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, 76, 1120-1129. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.04.015.
- Cape, J. N., Methven, J., & Hudson, L. E. (2000). The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment*, 34, 3651-3663.
- Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., & Legrand, M. (2002). Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions. *Journal of geophysical research*, 107(D15), <https://doi.org/10.1029/2000JD000247>.
- Cesari, D., Contini, D., Genga, A., Siciliano, M., Elefante, C., Baglivi, F., & Daniele, L. (2012). Analysis of raw soils and their re-suspended PM10 fractions: Characterisation of source profiles and enrichment factors. *Applied Geochemistry*, 27, 1238-1246. doi:10.1016/j.apgeochem.2012.02.029.
- Cesari, D., Amato, F., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., & Contini, D. (2016). An inter-comparison of PM10 source apportionment using PCA and PMF receptor models in three European sites. *Environ Sci Pollut Res*, DOI 10.1007/s11356-016-6599-z.
- Chalbot, M. C., Lianou, M., Vei, I. C., Kotronarou, A., & Kavouras, I. G. (2013). Spatial attribution of sulfate and dust aerosol sources in an urban area using receptor modeling coupled with Lagrangian trajectories. *Atmospheric Pollution Research*, 4, 346-353. doi: 0.5094/APR.2013.039.
- Chan, C. K., & Yao, X. (2008). Air pollution in mega cities in China: review. *Atmospheric Environment*, 42, 1-42. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.003.

Références Bibliographiques

- Chandra, S., Kulshrestha, M. J., Singh, R., & Singh, N. (2016). Chemical characteristics of trace metals in PM10 and their concentrated weighted trajectory analysis at Central Delhi, India. *Journal of Environmental Sciences*, 55, 184-196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.06.028>.
- Chandra, S., Kulshrestha, M. J., Singh, R., & Singh, N. (2017). Chemical characteristics of trace metals in PM10 and their concentrated weighted trajectory analysis at Central Delhi, India. *Journal of environmental science*, 55, 184-196. doi:10.1016/j.jes.2016.06.028.
- Charron, A., & Harisson, R. M. (2003). Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmospheric Environment*, 37, 4109-4119. doi:10.1016/S1352-2310(03)00510-7.
- Charron, A., Harisson, R. M., Moorcroft, S., & Booker, J. (2004). Quantitative interpretation of divergence between PM10 and PM2.5 mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmospheric Environment*, 38, 415-423. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.09.072.
- Cheng, Z. L., Lam, K. S., Chan, L. Y., Wang, T., & Cheng, K. K. (2000). Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. *Atmospheric Environment*, 34, 2771-2783.
- Cheng, J., Yuan, T., Wu, Q., Zhao, W., Xie, H., Ma, Y., Ma, J., Wang, W. (2007). PM10-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Cancer Risk Estimation in the Atmosphere Surrounding an Industrial Area of Shanghai, China. *Water Air Soil Pollut* 183, 437-446. DOI 10.1007/s11270-007-9392-2
- Cheng, M.-C., You, C.-F., Lin, F.-J., Huang, K.-F., & Chung, C.-H. (2011). Sources of Cu, Zn, Cd and Pb in rainwater at a subtropical islet offshore northern Taiwan. *Atmospheric Environment*, 45, 1919-1928. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.034.
- Cheng, X., Huang, Y., Zhang, S., Ni, S., & Long, Z. (2018). Characteristics, Sources, and Health Risk Assessment of Trace Elements in PM10 at an Urban Site in Chengdu, Southwest China. *Aerosol and Air Quality Research*, 18, 357-370. doi: 10.4209/aaqr.2017.03.0112.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Ashbaugh, L. L., & Magliano, K. L. (2003). Similarities and differences in PM10 chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California. *Atmospheric Environment*, 37, 1317-1340. doi:10.1016/S1352-2310(02)01021-X.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D. H., Crow, D., Kohl, S. D., Engelbrecht, J. P., Green, M. C. (2004). Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. *Chemosphere*, 54, 185-208. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.07.004.

Références Bibliographiques

- Chow, J. C., Yang, X., Wang, X., Kohl, S. D., Hurbain, P. R., Chen, L.-W. A., & Watson, J. G. (2015). Characterization of Ambient PM₁₀ Bioaerosols in a California Agricultural Town. *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 1433-1447. doi: 10.4209/aaqr.2014.12.0313.
- Christian, T. J., Yokelson, R. J., Cardenas, B., Molina, L. T., Engling, G., & Hsu, S. C. (2010). Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 565-584.
- Chueinta, W., Hopke, P. K., & Paatero, P. (2000). Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 34(20), 3319-3329. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00433-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00433-1).
- Colbeck, I., & Lazaridis, M. (2010). Aerosols and environmental pollution. *Naturwissenschaften*, 97(2), 117-131. <https://doi.org/10.1007/s00114-009-0594-x>.
- Contini, D., Genga, A., Cesari, D., Siciliano, M., Donato, A., Bove, M. C., & Guascito, M. R. (2010). Characterisation and source apportionment of PM₁₀ in an urban background site in Lecce. *Atmospheric Research*, 95, 40-54. doi:10.1016/j.atmosres.2009.07.010.
- Crawford, J., Chambers, S., Cohen, D. D., Dyer, L., Wang, T., & Zahorowski, W. (2007). Receptor modelling using Positive Matrix Factorisation back trajectories and Radon-222. *Atmospheric Environment*, 41, 6823-6837. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.048.
- Dadvand, P., Basagana, X., Figueras, F., Amoly, E., Tobias, A., de Nazelle, A., Querol, X., Sunyer, J., Nieuwenhuijsen, M. J. (2011). Saharan dust episodes and pregnancy. *Journal of environmental monitoring*, 13, 3222-3228. DOI: 10.1039/c1em10579e.
- Dai, Q. L., Bi, X. H., Wu, J. H., Zhang, Y. F., Wang, J., Xu, H., Yao, L., Jiao, L., Feng, Y. C. (2015). Characterization and Source Identification of Heavy Metals in Ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in an Integrated Iron and Steel Industry Zone Compared with a Background Site. *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 875-887. doi: 10.4209/aaqr.2014.09.0226.
- Dall'Osto, M., Querol, X., Amato, F., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M. (2012). Hourly elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols sampled simultaneously at urban background and road site. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 12, 20135-20180. doi:10.5194/acpd-12-20135-2012.
- Dam, R., & De Jonge, J. (1976). Chemical composition of Swiss aerosols from jungfraujoch. *Atmospheric Environment*, 10, 1079_1084.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Amato, P., Ariya, P. A., Delort, A. M., Pöschl, U., Chaumerliac, N., Bauer, H., Flossmann, A., Morris, C. E. (2008). Microbiology and atmospheric processes: chemical interactions of Primary Biological Aerosols.

Références Bibliographiques

- Biogeosciences Discussions, European Geosciences Union*, 5(1), 841-870. hal-00330288v1.
- Deka, P., Bhuyan, P., Bhuyan, R., Sarma, K. P., & Hoque, R. R. (2016). Metallic species in PM10 and source apportionment using PCA-MLR modeling over mid-Brahmaputra Valley. *Arab J Geosci*, 9(335), 1-13. DOI 10.1007/s12517-016-2368-z.
- Dionisio, K. L., Arku, R. E., Hughes, A. F., Vallarino, J., Carmichael, H., Spengler, J. D., Agyei-mensah, S., Ezzati, M. (2010). Air Pollution in Accra Neighborhoods: Spatial, Socioeconomic, and Temporal Patterns. *Environ. Sci. Technol.* 44(7), 2270-2276. DOI: 10.1021/es903276s.
- Dockery, D. W., Pope III, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Benjamin, M. P. H., Ferris, G., Jr, M. D., Speizer, F. E. (1993, Décembre 9). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal Of Medicine volume*, 329(24), 1753-1759.
- Dockery, D. W., & Pope III, C. A. (1994). Acute respiratory effects of air pollution. *Annual Review Of Public Health*, 15, 107-132.
- Dockery, D. W. (2001). Epidemiologic Evidence of Cardiovascular Effects of Particulate Air Pollution. *Environmental Health Perspectives*, 109(4), 483-486.
- Dongarra, G., Sabatino, G., Triscari, M., & Varrica, D. (2003). The effects of anthropogenic particulate emissions on roadway dust and Nerium oleander leaves in Messina (Sicily, Italy). *Journal of Environment Monitoring*, 5, 766-773. DOI: 10.1039/b304461k.
- Dongarrà, G., Manno, E., Varrica, D., & Vultaggio, M. (2007). Mass levels, crustal component and trace elements in PM10 in Palermo, Italy. *Atmospheric Environment*, 41, 7977-7986. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.015.
- Dongarrà, G., Manno, E., & Varrica, D. (2009). Possible markers of traffic-related emissions. *Environment Monitoring Assessment*, 154, 117-125. doi :10.1007/s10661-008-0382-7
- Draxler, R. R., & Hess, G. D. (1998). An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories dispersion and deposition. *Aust. Meteorol. Mag.*, 47, 295-308.
- Eilstein, D. (2010). Prolonged exposure to atmospheric air pollution and mortality from respiratory causes. *Revue française d'allergologie*, 50, 51-61. doi:10.1016/j.reval.2010.01.007.
- Elhadi, R. E., Abdullah, A. M., Abdullah, A. H., Ash'aari, Z. H., Kura, N. U., D.Y, G., & Adami, A. (2017). Source Identification of Heavy Metals in Particulate Matter (PM10) in a Malaysian Traffic Area Using Multivariate Techniques. *Pol. J. Environ. Stud*, 26(6), 2523-2532. DOI: 10.15244/pjoes/69941.

Références Bibliographiques

- Elichegaray, C., Bouallala, S., Maitre, A., & Ba, M. (2009). État et évolution de la pollution atmosphérique. *Revue Des Maladies Respiratoires*, 26(2), 191-206. doi:10.1016/s0761-8425(09)71596-7.
- Ellouz, F., Masmoudi, M., Medhioub, K., & Azri, C. (2013). Temporal evolution and particle size distribution of aerosol constituents collected in Northern Tunisia (Boukornine) under Sirocco wind circulations. *Arabian Journal of Geosciences*, 7(10), 4399-4406. doi:10.1007/s12517-013-1085-0.
- Elom, N. I., Deary, M. E., & Dean, J. R. (2014). Determination of trace elements in urban airborne particulates (PM10) using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectroscopy. *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, 18(4), 609-612. <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v18i4.8>.
- Enamorado-Baez, S., Gomez-Guzma, J., Chamizo, E., & Abril, J. (2015). Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001–2002): Sources, enrichment factors and temporal variations. *Atmospheric Research*, 155, 118-129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.12.005>.
- Engelstaedter, S., Tegen, I., & Washington, R. (2006). North African dust emissions and transport. *Earth-Science Reviews* (79), 73-100. doi:10.1016/j.earscirev.2006.06.004.
- Etyemezian, V., Tesfaye, M., Yimer, A., Chow, J. C., Mesfin, D., Nega, T., Nikolich, G., Watson, J. G., Wondmagegn, M. (2005). Results from a pilot-scale air quality study in Addis Ababa, Ethiopia. *Atmospheric Environment*, 39, 7849-7860. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.08.033.
- Fally, S. (2001). *Composition, propriétés et comportement des aérosols atmosphériques, des brouillards, des rosées et des pluies en région bruxelloise*. Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Sciences de la Terre et de l'Environnement Laboratoire d'Océanographie chimique et géochimie des eaux.
- Fang, G. C., Wu, Y. S., Chang, S. Y., Huang, S. H., & Rau, J. Y. (2006). Size distributions of ambient air particles and enrichment factor analyses of metallic elements at Taichung Harbor near the Taiwan Strait. *Atmospheric Research*, 81, 320-333. doi:10.1016/j.atmosres.2006.01.007.
- Feng, X. D., Dang, Z., Huang, W. L., & Yang, C. (2009). Chemical speciation of fine particle bound trace metals. *Int. Journal of Environment . Science and Technology*, 6(3), 337-346. <https://doi.org/10.1007/BF03326071>
- Fernandez-Olmo, I., Andecochea, C., Ruiz, S., Fernandez-Ferreras, J. A., & Irabien, A. (2016). Local sources identification of trace metals in urban/industrial mixed land-use areas with daily PM10 limit value exceedances. *Atmospheric Research*, 171, 92-106. doi: 10.1016/j.atmosres.2015.12.01.

Références Bibliographiques

- Filella, M., Williams, P. A., & Belzile, N. (2009). Antimony in the environment: knowns and unknowns. *Environ. Chem*, 6, 95-105. doi:10.1071/EN09007.
- Fleming, Z. L., Monks, P. S., & Manning, A. J. (2012). Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmospheric Research*, 104-105, 1-39. doi:10.1016/j.atmosres.2011.09.009.
- Fort, M., Grimalt, J. O., Querol, X., Casas, M., & Sunyer, J. (2016). Evaluation of atmospheric inputs as possible sources of antimony in Evaluation of atmospheric inputs as possible sources of antimony in. *Science of the Total Environment*, 544, 391-399. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.095>.
- Gao, Y., Nelson, E. D., Field, M. P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R. M., Gigliotti, C. L., Van Ry, D. A., Glenn, T. R., Eisenreich, S. J. (2002). Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment*, 36, 1077-1086. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00381-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00381-8).
- Gao, J., Tian, H., Cheng, K., Lu, L., Zheng, M., Wang, S., Hao, J., Wang, K., Hua, S., Zhu, C., Wang, Y. (2015). The variation of chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ and formation causes during two haze pollution events in urban Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 107, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.022>.
- García, M. A., Sánchez, M. L., de los Ríos, A., Pérez, I. A., Pardo, N., & Fernández-Duque, B. (2018). Analysis of PM₁₀ and PM_{2.5} Concentrations in an Urban Atmosphere in Northern Spain. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s00244-018-0581-3>.
- Genga, A., Baglivi, F., Siciliano, M., Siciliano, T., Tepore, M., Micocci, G., Tortorella, C., Aiello, D. (2012). SEM-EDS investigation on PM₁₀ data collected in Central Italy: Principal Component Analysis and Hierarchical Cluster Analysis. *Chemistry Central Journal*, 6(Suppl 2) S3, 1-15.
- Gherzi, V., Rosso, A., Moukhtar, S., Léger, K., Sciare, J., Bressi, M., Nicolas, J., Feron, A., Bonnaire, N. (2012). Origine des particules fines (PM_{2.5}) en Ile-de-France. *Pollution atmosphérique*, 188-198.
- Gianini, M. F., Gehrig, R., Fischer, A., Ulrich, A., Wichser, A., & Hueglin, C. (2012). Chemical composition of PM₁₀ in Switzerland: An analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999. *Atmospheric Environment*, 54, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.037>.
- Goddard, S. L., Brown, R. J.-C., & Ghatara, B. K. (2016). Determination of beryllium concentrations in UK ambient air. *Atmospheric Environment*, 147, 320-329. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.018>.

Références Bibliographiques

- Guaita, R., Pichiule, M., Mate, T., Linares, C., & Diaz, J. (2011). Short-term impact of particulate matter (PM_{2.5}) on respiratory mortality in Madrid. *International Journal of Environmental Health Research*, 21(4), 260-274. DOI: 10.1080/09603123.2010.544033.
- Gugamsetty, B., Wei, H., Liu, C. N., Awasthi, A., Hsu, S. C., Tsai, C. J., Roam, G. D., Wu, Y. C., Chen, C. F. (2012). Source Characterization and Apportionment of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1} by Using Positive Matrix Factorization. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 476-491. doi: 10.4209/aaqr.2012.04.0084.
- Gulia, S., Nagendra, S. S., Khare, M., & Khanna, I. (2015). Urban air quality management-A review. *Atmospheric Pollution Research*, 6, 286-304. doi: 10.5094/APR.2015.033.
- Güllü, G. H., Ölmez, I., & Tuncel, G. (1996). Chemical Concentrations and Elements Size Distributions of Aerosols in the Eastern Mediterranean During Strong Dust Storms. Dans S. Guerzoni, & R. Chester (Éds.), *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. Environmental Science and Technology Library, vol 11*. (Vol. 11, pp. 339-347.). Dordrecht: Springer.
- Gustafsson, Ö., & Ramanathan, V. (2016). Convergence on climate warming by black carbon aerosols. 113(16), 1-3. doi/10.1073/pnas.1603570113.
- Hama, S. M.-L., Cordel, R. L., Staelens, J., Mooibroek, D., & Monks, P. S. (2018). Chemical composition and source identification of PM₁₀ in five North Western European cities. *Atmospheric Research*, 214, 135-149. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.07.014#>.
- Hamad, S. H., Schauer, J. J., Shafer, M. M., Abd Al-Rheem, E., Skaar, P. S., Heo, J., & Tejedor-Tejedor, I. (2014). Risk assessment of total and bioavailable potentially toxic elements (PTEs) in urban soils of Baghdad–Iraq. *Science of the Total Environment* 494–495, 39-48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.006>.
- Heidari-Farsani, M., Shirmard, M., Goudarzi, G., Alavi-Bakhtiarivand, N., Ahmadi-Ankali, K., Zallaghi, E., Naeimabadi, A., Hashemzadeh, B. (2013). The evaluation of heavy metals concentration related to PM₁₀ in ambient air of Ahvaz city, Iran. *Adv Environ Health Res*, 1(2): 120-8.
- Henry, R. C., Lewis, C. W., Hopke, P. K., & Williamson, H. J. (1984). Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric environment*, 18(8), 1507-1515.
- R. C.Henry, B. K. (1990). Extension of self-modeling curve resolution to mixtures of more than three components: Part 1. Finding the basic feasible region. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 8, 205-216.
- Henry, R. C. (2002). Multivariate receptor models—current practice and future trends. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60, 43-48. doi:10.1016/s0169-7439(01)00184-8.

Références Bibliographiques

- Hieu, N. T., & Lee, B.-K. (2010). Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea. *Atmospheric Research*, 98, 526-53. doi:10.1016/j.atmosres.2010.08.019.
- Hjortenkrans, D. S., Bergback, B., & Haggerud, A. V. (2007). Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental Science and Technology*, 41(15), 5224-5230. <https://doi.org/10.1021/es070198o>.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chow, J. C., & Watson, J. G. (2003). Characterization of PM10 and PM2.5 source profiles for fugitive dust in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37, 1023-1032. doi:10.1016/S1352-2310(02)01028-2.
- Hoening, M. (2001). Preparation steps in environmental trace element analysis — facts and traps. *Talanta*, 54, 1021–1038. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00329-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00329-0).
- Hopke, P. K. (1985). *Receptor modelling in environmental chemistry*. New-York: Wiley.
- Hopke, P. K. (1991). *Receptor modeling for air quality management*. Elsevier science .
- Hopke, P. K. (2003). Recent developments in receptor modeling. *Journal of Chemometrics*, 17, 255-265. <https://doi.org/10.1002/cem.796>.
- Hopke, P.k., Cohen, D. D. (2011). Application of receptor modeling methods. *Atmospheric Pollution Research* 2, 122-125. <https://doi.org/10.5094/APR.2011.016>.
- Hopke, P. K. (2016). Review of receptor modeling methods for source apportionment. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 66(3), 237–259. <http://dx.doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>.
- Hsu, C. H., Chiang, H. C., Lin, S. L., Chen, M. J., Lin, T. Y., & Chen, Y. C. (2016). Elemental characterization and source apportionment of PM10 and PM2.5 in the western coastal area of central Taiwan. *Science of the Total Environment*, 541, 1139-1150. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.122.
- Hu, Z., Richter, H., Sparovek, G., & Schnug, E. (2004). Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review. *Journal of Plant Nutrition*, 27(1), 183-220. <https://doi.org/10.1081/PLN-120027555>.
- Hwang, I., & Hopke, P. K. (2006). Comparison of Source Apportionments of Fine Particulate Matter at Two San Jose Speciation Trends Network Sites. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 1287-1300. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464586>.
- Hwang, I., & Hopke, P. K. (2011). Comparison of Source Apportionment of PM2.5 Using PMF2 and EPA PMF Version 2. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 5(2), 86-96. doi: 10.5572/ajae.2011.5.2.086.

Références Bibliographiques

- IARC. (2017). IARC Monographs on the Evaluation. 1-119.
- Iijima, A., Sato, K., Yano, K., Kato, M., Kimura, H., & Furuta, N. (2007). Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 41, 4908-4919. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.02.005.
- Ijima, A., Sato, K., Fujitani, Y., Fujimori, E., Saito, Y., Tanabe, K., Ohara, T., Kozawa, K., Furuta, N. (2009). Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan. *Environ. Chem*, 6, 122–132. doi:10.1071/EN08107.
- Ilacqua, V., Hänninen, O., Saarela, K., Katsouyanni, K., Künzli, N., & Jantunen, M. (2007). Source apportionment of population representative samples of PM_{2.5} in three European cities using structural equation modelling. *Science of the Total Environment*, 384, 77-92. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.06.020.
- Jaffrezo, J. L., Piot, C., Besombes, J. L., Marchand, N., El Haddad, I., Favez, O., & Brulfert, G. (2012). Chemical analysis of atmospheric PM and improvement of the knowledge on emissions sources. *Pollution atmosphérique -numéro spécial*, 1-14.
- Johansson, C., Norman, M., & Burman, L. (2009). Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*, 43, 4681-4688. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.024.
- Johnson, T. M., Guttikunda, S., Wells, G. J., Artaxo, P., Bond, T. C., Russell, A. G., . . . West, J. (2011). *Tools for Improving Air Quality Management: A Review of Top-down Source Apportionment Techniques and Their Application in Developing Countries*. Energy, Transport, and Water Department, Washington, D.C. 20433, U.S.A.
- Jolliffe, I. T. (1990). Principal component analysis : a beginner's guide Introduction and application. *Weather*, 45(10), 375-382. <https://doi.org/10.1002/j.1477-8696.1990.tb05558.x>.
- Jolliffe, I. T. (2002). *Principal component analysis, second edition*. New-York: springer.
- Kaiser, H. F. (1958). The VARIMAX criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, 23(3), 187-200.
- Kalaiarasan, G., Balakrishnan, R. M., & Khaparde, V. V. (2016). Receptor model based source apportionment of PM₁₀ in the metropolitan and industrialized areas of Mangalore. *Environmental Technology & Innovation*, 6, 195-203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2016.10.002>.
- Karagulian, F., Belis, C. A., Dora, C. F., Prüss-Ustün, A. M., Bonjour, S., Adair-Rohani, H., & Amann, M. (2015). Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. *Atmospheric Environment*, 120, 475-483. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.087 .

Références Bibliographiques

- Karanasiou, A. A., Thomaidis, N. S., Eleftheriadis, K., & Siskos, P. A. (2005). Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 65, 1196-1202. doi:10.1016/j.talanta.2004.08.044.
- Karanasiou, A., Moreno, T., Amato, F., Lumbreras, J., Narros, A., Borge, R., Tobías, A., Boldo, E., Boldo, C., Pey, J., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X. (2011). Road dust contribution to PM levels e Evaluation of the effectiveness of street washing activities by means of Positive Matrix Factorization. *Atmospheric Environment*, 45, 2193-2201. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.067.
- Karanasiou, A., Moreno, N., Moreno, T., Viana, M., de Leeuw, F., & Querol, X. (2012). Health effects from Sahara dust episodes in Europe: Literature review and research gaps. *Environment International*, 47, 107-114. doi:10.1016/j.envint.2012.06.012.
- Karar, K., & Gupta, A. K. (2006). Seasonal variations and chemical characterization of ambient PM10 at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata (Calcutta), India. *Atmospheric Research* 81 , 36-53. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.051.
- Karar, K., & Gupta, A. K. (2007). Source apportionment of PM10 at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata, India. *Atmospheric Research*, 84, 30-41. doi:10.1016/j.atmosres.2006.05.001.
- Kassomenos, P., Dimitriou, K., & Paschalidou, A. (2013). Human health damage caused by particulate matter PM10 and ozone in urban environments: the case of Athens, Greece. *Environ Monit Assess*, 195, 6933-6942.
- Kassomenos, P. A., Vardoulakis, S., Chaloulakou, A., Paschalidou, A. K., Grivas, G., Borge, R., & Lumbreras, J. (2014). Study of PM10 and PM2.5 levels in three European cities: Analysis of intra and inter urban variations. *Atmospheric Environment*, 87, 153-163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.004>.
- Kelly, F. J., & Mudway, L. S. (2007). Particle-mediated extracellular oxidative stress in the lung. Dans *Particle Toxicology* (pp. 90-117). Donaldson, K., Borm, P.
- Kemmouche, A., Ali-Khodja, H., Bencharif-Madani, F., López Mahía, P., & Querol, X. (2017). Comparative study of bulk and partial digestion methods for airborne PM10-bound elements in a high mineral dust urban site in Constantine, Algeria. *International Journal of Environmental Analytical chemistry*, 1-19. doi: 10.1080/03067319.2017.1390088.
- Kemmouche, A. (2018). Extraction et analyse des elements majeurs et traces contenus dans les poussières prelevées dans l'air ambiant à Constantine. Université Frères Mentouri Constantine 1.

Références Bibliographiques

- Kennedy, P., Gadd, J., & Moncrieff, I. (2002). *Emission factors for contaminants released by motor vehicles in New Zealand, Prepared for Ministry of Transport, New Zealand, Infrastructure Auckland.*
- Kerbachi, R., Oucher, N., Bitouche, A., Berkouki, N., Demri, B., Boughedaoui, M., & Joumard, R. (2009). Pollution par les particules fines dans l'agglomération d'Alger. *Colloque international Environnement et transports dans des contextes différents, Ghardaïa, Algérie, 16-18 fév. ,* (pp. 31-40).
- Kim, E., & Hopke, P. K. (2007). Comparison between sample-species specific uncertainties and estimated uncertainties for the source apportionment of the speciation trends network data. *Atmospheric Environment*, 41, 567-575. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.023.
- Kim, E., Hopke, P. K., Paatero, P., & Edgerton, E. S. (2003a). Incorporation of parametric factors into multilinear receptor model studies of Atlanta aerosol. *Atmospheric Environment*, 37, 5009-5021. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.08.035.
- Kim, K. E., Hopke, P. K., & Edgerton, E. S. (2003b). Source identification of Atlanta aerosol by Positive Matrix Factorization. *Air and waste Manage. Assoc*, 53, 731-739. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466209> .
- Kim, K. H., Kabir, E., & Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*, 74, 186-143. doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005.
- Kong, S., Ji, Y., Lu, B., Chen, L., Han, B., Li, Z., & Bai, Z. (2011). Characterization of PM10 source profiles for fugitive dust in Fushun-a city famous for coal. *Atmospheric Environment*, 45, 5351-5365. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.06.050.
- Kong, S., Ji, Y., Lu, B., Bai, Z., Chen, L., Han, B., & Li, Z. (2012). Chemical compositions and sources of atmospheric PM10 in heating, non-heating and sand periods at a coal-based city in northeastern china. *Journal of environmental monitoring*, 14, 852-865, doi: 10.1039/c2em10648e.
- Koutsospyros, A., Braida, W., Christodoulatos, C., Dermatas, D., & Strigul, N. (2006). A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 1-19. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.007.
- Kulshrestha, A., Satsangi, P. G., Masih, J., & Taneja, A. (2009). Metal concentration of PM2.5 and PM10 particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. *Science of the Total Environment*, 407, 6196-6204. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.050.
- Lage, J., Wolterbeek, H., & Almeida, S. M. (2016). Contamination of surface soils from a heavy industrial area in the North of Spain. *J Radioanal Nucl Chem*, doi:10.1007/s10967-016-4757-x.

Références Bibliographiques

- Laïd, Y., Atek, M., Oudjehane, R., Filleul, L., Baough, L., Zidouni, N., Boughedaoui, M., Tessier, J. F. (2006). Health effects of PM10 air pollution in low-income country: the case of Algiers. *Int J Tuberc Lung Dis*, 10(12), 1406-1411.
- Lamaison, L. (2006). *Caracterisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle*. Université de Lille.
- Lawson, D. R., & Winchester, J. W. (1979). A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors. *Atmospheric environment*, 13, 925-930.
- Lesniewska, B. A., Godlewska-Zylkiewicz, B., Bocca, B., Caimi, S., Caroli, S., & Hulanicki, A. (2004). Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Białyłystok area (Poland): a pilot study. *Science of the Total Environment*, 321, 93-104. doi:10.1016/j.scitotenv.2003.07.004.
- Lim, J., Lee, J., Moon, J., Chung, Y., & Kim, K. (2010). Airborne PM10 and metals from multifarious sources in an industrial complex area. *Atmospheric Research*, 96, 53-64. doi:10.1016/j.atmosres.2009.11.013.
- Lin, C. C., Chen, S. J., Huang, K. L., Hwang, W. I., Chang-Chien, G. P., & Lin, W. Y. (2005). Characteristics of Metals in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Particles Collected Beside a Heavily Trafficked Road. *Environmental science and technology*, 39(21), 8113-8122. <https://doi.org/10.1021/es048182a>.
- Lonati, G., Giugliano, M., & Cernuschi, s. (2006). The role of traffic emissions from weekends' and weekdays' fine PM data in Milan. *Atmospheric Environment*, 40, 5998-6011. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.033
- Lopez, J. M., Callen, M. S., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M. V., de la Cruz, M. T., & Mastral, A. M. (2005). Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research*, 99, 58-67. doi:10.1016/j.envres.2005.01.007.
- Manalis, N., Grivas, G., Protonotarios, V., Moutsatsou, A., Samara, C., & Chaloulakou, A. (2005). Toxic metal content of particulate matter (PM10), within the Greater Area of Athens. *Chemosphere*, 60, 557-566. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.01.003.
- Mansha, M., Ghauri, B., Rahman, S., & Amman, A. (2012). Characterization and source apportionment of ambient air particulate matter (PM2.5) in Karachi. *Science of the Total Environment*, 425, 176-183. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.10.056.
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., & Vecchi, R. (2001). Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35, 4639-4650. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00124-8).

Références Bibliographiques

- Matassoni, L., Pratesi, G., Centioli, D., Cadoni, F., Malesani, P., Caricchia, A. M., & di Bucchianico, A. (2009). Saharan dust episodes in Italy: influence on PM10 daily limit value (DLV) exceedances and the related synoptic. *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 1586-1594. DOI: 10.1039/b903822a.
- Mbengue, S., Alleman, L. Y., & Flament, P. (2014). Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. *Atmospheric Research*, 135-136, 35-47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.08.010>.
- McLennan, S. M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems journal*, 2.
- McMurry, P. H., Shepherd, M. F., & Vickery, J. S. (2004). *Particles matter science for policy makers: A NARSTO Assessment*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Megido, L., Negral, L., Castrillón, L., Marañón, E., Fernández-Nava, Y., & Suárez-Peña, B. (2016 a). Traffic tracers in a suburban location in northern Spain: relationship between carbonaceous fraction and metals. *Environ Sci Pollut Res*, doi: 10.1007/s11356-015-5955-8.
- Megido, L., Negral, L., Castrillón, L., Suárez-Peña, B., Fernández-Nava, Y., & Marañón, E. (2016 b). Enrichment factors to assess the anthropogenic influence on PM10 in Gijón (Spain). *Environ Sci Pollut Res*, doi: 10.1007/s11356-016-7858-8.
- Megido, L., Negral, L., Castrillon, L., Fernandez-Nava, Y., Suarez-Pena, B., & Maranon, E. (2017). Impact of secondary inorganic aerosol and road traffic at a suburban air quality monitoring station. *Journal of Environmental Management*, 189, 36-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.032>.
- Mijic, Z., Stojic, A., Perisic, M., Rajsic, S., Tasic, M., Radenkovic, M., & Joksic, J. (2010). Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44, 3630-3673. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.06.045.
- Miller-Schulze, J. P., Shafer, M., Schauer, J. J., Heo, J., Solomon, P. A., Lantz, J., . . . DeMinter, J. (2015). Seasonal contribution of mineral dust and other major components to particulate matter at two remote sites in Central Asia. *Atmospheric Environment*, 119, 11-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.07.011>.
- Minguillón, M., Querol, X., Baltensperger, U., & Prévôt, A. (2012). Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban sites in Switzerland: Local or regional pollution? *Science of the Total Environment*, 427-428, 191-202. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.030.

Références Bibliographiques

- Minguillón, M. C., Cirach, M., Hoek, G., Brunekreef, B., Tsai, M., de Hoogh, K., Jedynska, A., Kooter, I. M., Nieuwenhuijsen, M., Querol, X. (2014). Spatial variability of trace elements and sources for improved exposure assessment in Barcelona. *Atmospheric Environment*, 89, 268-281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.047>.
- Miranda, A. I., Monteiro, A., Martins, V., Carvalho, A., Schaap, M., Bultjes, P., & Borrego, C. (2008). Forest Fires Impact on Air Quality over Portugal. *NATO Science for Peace and Security Series*, 190-198. doi:10.1007/978-1-4020-8453-9_21.
- Mkoma, S., Maenhaut, W., Chi, X., Wang, W., & Raes, N. (2009). Characterisation of PM10 atmospheric aerosols for the wet season 2005 at two sites in East Africa. *Atmospheric Environment* 43, 631-639, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.008.
- Mooibroek, D., Schaap, M., Weijers, E. P., & Hoogerbrugge, R. (2011). Source apportionment and spatial variability of PM2.5 using measurements at five sites in the Netherlands. *Atmospheric Environment*, 45, 4180-4191. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.05.017.
- Morawska, L., & Zhang, J. J. (2002). Combustion sources of particles: 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere*, 49(9), 1045-1058. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00241-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00241-2).
- Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., . Elvira, J., Gibbons, W. (2006). Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara–Sahel Dust Corridor. *Chemosphere*, 65, 261-270. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.02.052.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., & Gibbons, W. (2009). Identification of chemical tracers in the characterisation and source apportionment of inhalable inorganic airborne particles: an overview. *Biomarkers*, 14, 17-22. <http://dx.doi.org/10.1080/13547500902965435>.
- Moreno, T., Pérez, N., Querol, X., Amato, F., Alastuey, A., Bhatia, R., Spiro, B., Hanvey, M., Gibbons, W. (2010 a). Physicochemical variations in atmospheric aerosols recorded at sea on board the Atlantice Mediterranean 2008 Scholar Ship cruise (PartII) : Natural versus anthropogenic influences revealed by PM10 trace element geochemistry. *Atmospheric Environment*, 44, 2563-2576. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.04.027.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Minguillón, M.-C., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E., Gibbons, W. (2010b). Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. *Science of the Total Environment*, 408, 4569-4579. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.06.016.

Références Bibliographiques

- Morera-Gómez, Y., Elustondo, D., Lasheras, E., AlonsoHernández, C. M., & Santamaría, J. M. (2018). Chemical characterization of PM10 samples collected simultaneously at a rural and an urban site in the Caribbean coast: Local and long-range source apportionment. *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2018.08.058.
- Morishita, M., Keeler, G. J., Wagner, J. G., & Harkema, J. R. (2006). Source identification of ambient PM2.5 during summer inhalation exposure studies in Detroit, MI. *Atmospheric Environment*, 40, 3823-3834. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.005.
- Morishita, M., Keeler, G. J., Kamal, A. S., Wagner, J. G., Harkema, J. R., & Rohr, A. C. (2011). Identification of ambient PM2.5 sources and analysis of pollution episodes in Detroit, Michigan using highly time-resolved measurements. *Atmospheric Environment*, 45, 1627-1637. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.062.
- Mraih, R., Harizi, R., Mraih, T., & Bouzidi, M. T. (2015). Urban air pollution and urban daily mobility in large Tunisia's cities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 315-320. doi:10.1016/j.rser.2014.11.022.
- Naidja, L., Ali-Khodja, H., & Khardi, S. (2018). Sources and levels of particulate matter in North African and Sub-Saharan cities: a literature review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(13), 12303–12328. doi:10.1007/s11356-018-1715-x.
- Negril, L., Moreno-Grau, S., Moreno, J., Querol, X., Viana, M., & Alastuey, A. (2008). Natural and Anthropogenic Contributions to PM10 and PM2.5 in an Urban Area in the Western Mediterranean Coast. *Water Air Soil Pollut* 192(1-4), 227-238. DOI 10.1007/s11270-008-9650-y.
- Nickovic, S., Kallos, G., Papadopoulos, A., & Kakaliagou, O. (2001). A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of geophysical research*, 106(D16), 18,113-18,129A.
- Nousiainen, T. (2009). Optical modeling of mineral dust particles : A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 110, 1261-1279. doi:10.1016/j.jqsrt.2009.03.002.
- Nowak, D. J., Hirabayashi, S., Bodine, A., & Hoehn, R. (2013). Modeled PM2.5 removal by trees in ten U.S. cities and associated health effects. *Environmental Pollution*, (178), 395-402. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.050>.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. (N. w. institut, Éd.) *Nature*, 338(2), 47-49.
- Obioh, I. B., Ezech, G. C., Abiye, O. E., Alpha, A., Ojo, E. O., & Ganiyu, A. K. (2013). Atmospheric particulate matter in Nigerian megacities. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95(3), 379–385, <http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2013.790970>.

Références Bibliographiques

- Okuo, J. M., & Ndiokwere, C. L. (2006). Elemental concentrations of total suspended particulate matter in relation of air pollution in the Niger delta of Nigeria. *Trends in applied sciences research*, 1(1), 91-96.
- Olawoyin, R., Schweitzer, L., Zhang, K., Okareh, O., & Slates, K. (2018). Index analysis and human health risk model application for evaluating ambient air-heavy metal contamination in Chemical Valley Sarnia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 72-81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.069>.
- ONS. (2016). Parc national automobile 31/12/2016, N°790, *ONS Algerie*.
- ONU. (2011). World population prospects: the 2010 revision. Population Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat.
- Oucher, N., Kerbach, R., Ghezloun, A., & Merabet, H. (2015). Magnitude of Air Pollution by Heavy Metals Associated with Aerosols Particles in Algiers. *Energy Procedia*, 74, 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.520>.
- Owoade, K. O., Hopke, P. K., Olise, F. S., Ogundele, L. T., Fawole, O. G., Olaniyi, B. H., Jegede, O. O., Ayoola, M. A., Bashiru, M. I. (2015). Chemical compositions and source identification of particulate matter (PM_{2.5} and PM_{2.5-10}) from a scrap iron and steel smelting industry along the Ife–Ibadan highway, Nigeria. *Atmospheric Pollution Research*, 6, 107-119. doi: 10.5094/APR.2015.013.
- Paatero, P., & Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization : a non negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5(2), 111-126.
- Paatero, P., & Hopke, P. K. (2002). Utilizing wind direction and wind speed as independent variables in multilinear receptor modeling studies. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60, 25-14.
- Pacyna, J. M., & Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev*, 9, 269-298, DOI: 10.1139/er-9-4-269.
- Padoan, E., Malandrino, M., Giacomino, A., Grosa, M., Lollobrigida, F., Martini, S., & Abollino, O. (2016). Spatial distribution and potential sources of trace elements in PM₁₀ monitored in urban and rural sites of Piedmont Region. *Chemosphere*, 145, 495-507, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.094>.
- Pakkanen, T. A., Kerminen, V.-M., Loukkola, K., Hillamo, R. E., Aarnio, P., Koskentalo, T., & Maenhaut, W. (2003). Size distributions of mass and chemical components in street-level and rooftop PM₁ particles in Helsinki. *Atmospheric Environment*, 37, 1673-1690. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00011-6).

Références Bibliographiques

- Pandey, B., Agrawal, M., & Singh, S. (2014). Assessment of air pollution around coal mining area: Emphasizing on spatial distributions, seasonal variations and heavy metals, using cluster and principal component analysis. *Atmospheric Pollution Research*, 5, 79-86. doi:10.5094/APR.2014.010.
- Pandey, M., Pandey, A. K., Mishra, A., & Tripathi, B. D. (2017). Speciation of carcinogenic and non-carcinogenic metals in respirable suspended particulate matter (PM10) in Varanasi, India. *Urban Climate*, 19, 141-154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2017.01.004>.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Mantilla, E., Sanchez de la Campa, A., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T. (2011). Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ Sci Pollut Res*, 1-10 DOI: 10.1007/s11356-010-0373-4..
- Pandolfi, M., Alastuey, A., Pérez, N., Reche, C., Castro, I., Shatalov, V., & Querol, X. (2016). Trends analysis of PM source contributions and chemical tracers in NE Spain 1 during 2004 - 2014: A multiexponential approach. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1-35. doi:10.5194/acp-2016-33, 2016.
- Papanastasiou, D. K., Poupkou, A., Katragkou, E., Amiridis, V., Melas, D., Mihalopoulos, N., . . . Baldasano, J. M. (2010). An Assessment of the Efficiency of Dust Regional Modelling to Predict Saharan Dust Transport Episodes. *Hindawi Publishing Corporation Advances in Meteorology*, 1-9. doi:10.1155/2010/154368.
- Pasha, M. J., & Alharbi, B. H. (2015). Characterization of size-fractionated PM10 and associated heavy metals at two semi-arid holy sites during Hajj in Saudi Arabia. *Atmospheric Pollution Research*, 6, 162-172. doi: 10.5094/APR.2015.019.
- Pateraki, S., Asimakopoulos, D. N., Flocas, H. A., Maggos, T., & Vasilakos, C. (2012). The role of meteorology on different sized aerosol fractions (PM10, PM2.5, PM2.5-10). *Science of the Total Environment* 419, 124-135. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.12.064.
- Pateraki, S., Asimakopoulos, D. N., Bougiatioti, A., Maggos, T., Vasilakos, C., & Mihalopoulos, N. (2014). Assessment of PM2.5 and PM1 chemical profile in a multiple-impacted Mediterranean urban area: Origin, sources and meteorological dependence. *Science of the Total Environment*, 479-480, 210-220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.008>.
- Pavlik, M., Pavlikova, D., Zemanova, V., Hnilicka, F., Urbanova, V., & Szakova, J. (2012). Trace elements present in airborne particulate matter—Stressors of plant metabolism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 79, 101-107. doi:10.1016/j.ecoenv.2011.12.009.

Références Bibliographiques

- Pay, M., Jiménez-Guerrero, P., Jorba, O., Basart, S., Querol, X., Pandolfi, M., & Baldasano, J. (2012). Spatio-temporal variability of concentrations and speciation of particulate matter across Spain in the CALIOPE modeling system. *Atmospheric Environment* 46, 376-396, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.09.049.
- Pearson, K. (1901). On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philos. Mag. Ser.*, 6(2), 559-572.
- Pearson, J. F., Bachireddy, C., Shyamprasad, S., Goldfine, A. B., & Brownstein, J. S. (2010). Association Between Fine Particulate Matter and Diabetes Prevalence in the U.S. *Diabetes Care*, 33, 2196–2201. doi:10.2337/dc10-0698.
- Peña-Icart, M., Villanueva Tagle, M. E., Alonso-Hernández, C., Hernández, J. R., Behar, M., & Pomares Alfonso, M. S. (2011). Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO₃eH₂O₂eHCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine sediments. *Marine Environmental Research*, 72, 60-66. doi:10.1016/j.marenvres.2011.05.005.
- Pérez, C., Nickovic, S., Baldasano, J. M., Sicard, M., Rocadenbosch, F., & Cachorro, V. E. (2006). A long Saharan dust event over the western Mediterranean: Lidar, Sun photometer observations, and regional dust modeling. *Journal of geophysical research*, 111, 1-6. doi:10.1029/2005JD006579.
- Pérez, N., Pey, J., Castillo, S., Viana, M., Alastuey, A., & Querol, X. (2008). Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Science of the total environment*, (407), 527-540. DOI: 10.1097/EDE.0b013e31818131cf.
- Permadi, D. A., Kim Oanh, N. T., & Vautard, R. (2018). Assessment of emission scenarios for 2030 and impacts of black carbon emission reduction measures on air quality and radiative forcing in Southeast Asia. *Atmospheric. Chemistry and Physics*, 18, 3321-3334. <https://doi.org/10.5194/acp-18-3321-2018>.
- Petkova, E. P., Jack, D. W., Volavka-Close, N. H., & Kinney, P. L. (2013). Particulate matter pollution in African cities. *Air Qual Atmos Health* , 6(3), 603-614. <https://doi.org/10.1007/s11869-013-0199-6>
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., & Rodriguez, S. (2010). Monitoring of sources and atmospheric processes controlling air quality in an urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment*, 44, 4879-4890. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.034.
- Pey, J., Alastuey, A., & Querol, X. (2013a). PM₁₀ and PM_{2.5} sources at an insular location in the western Mediterranean by using source apportionment techniques. *Science of the Total Environment*, 456-457, 267-277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.084>.

Références Bibliographiques

- Pey, J., Pérez, N., Cortés, J., Alstuey, A., & Querol, X. (2013b). Chemical fingerprint and impact of shipping emissions over a western Mediterranean metropolis: Primary and aged contributions. *Science of the Total Environment*, 463-464, 497-507. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.061>.
- Polanco Martinez, J. M. (2016). The role of principal component analysis in the evaluation of air quality monitoring networks. *Comunicaciones en Estadística*, 9(2), 255-277.
- Police, S., Sahu, S. K., & Pandit, G. G. (2016). Chemical characterization of atmospheric particulate matter and their source apportionment at an emerging industrial coastal city, Visakhapatnam, India. *Atmospheric Pollution Research*, 7, 725-733. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2016.03.007>.
- Pope, C. A., & Dockery, D. W. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6), 709-742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>.
- Pósfai, M., Axisa, D., Tompa, É., Freney, E., Bruintjes, R., & Buseck, P. R. (2013). Interactions of mineral dust with pollution and clouds: An individual-particle TEM study of atmospheric aerosol from Saudi Arabia. *Atmospheric Research*, 122, 374-361. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.12.001>.
- Prahalad, A. K., Soukup, J. M., Inmon, J., Willis, R., Ghio, A. J., Becker, S., & Gallagher, J. E. (1999). Ambient Air Particles: Effects on Cellular Oxidant Radical Generation in Relation to Particulate Elemental Chemistry. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 158, 81-91.
- Prati, P., Zucchiatti, A., Lucarelli, F., & Mando, P. A. (2000). Source apportionment near a steel plant in Genoa (Italy) by continuous aerosol sampling and PIXE analysis. *Atmospheric Environment*, 34, 3148-3157. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00421-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00421-5).
- Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., . . . Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579-2595. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.041>.
- Querol, X., Alastuey, A., Puigcercus, J. A., Mantilla, E., Miro, J. V., Lopez-Soler, A., Plana, F., Artinano, B. (1998). Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulate levels and sources. *Atmospheric Environment*, 32(11), 1963-1978. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00504-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00504-9)
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O. (2001). PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6407-6419. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2).

Références Bibliographiques

- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sanchez-de-la-Campa, A., Plana, F., & Ruiz, C. R. (2002). Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36(19), 3113-3125. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00257-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00257-1).
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M. M., Rodriguez, S., Artinano, B., Salvador, P., do Santos, S. G., Fernandez Patier, R., Ruiz, C. R., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Menendez, M., Gil, J. I. (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Aerosol Science*, 35, 1151-1172. doi:10.1016/j.jaerosci.2004.04.002.
- Querol, X., Zhuang, X., Alastuey, A., Viana, M., Lv, W., Wang, Y., Lopez, A., Zhu, Z., Wei, H., Xu, S. (2006). Speciation and sources of atmospheric aerosols in a highly industrialised emerging mega-city in Central China. *Journal of Environmental Monitoring*, 8, 1049-1059, DOI: 10.1039/b608768j.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sa´nchez de la Campa, A., Artinano, B., Salvador, P., Dos Santos, S. G., Ferna´ndez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillon, M. C., Monfort, E., Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L. A., Santamaria, J. M., Zabalza, J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219-7231. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.022.
- Querol, X., Pey, J., Minguillon, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabé, S., Blanco, R. M., Cardenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., Artinano, B. (2008). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmos. Chem. Phys*, 8, 111-128. www.atmos-chem-phys.net/8/111/2008/.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Perez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Koçak, M. (2009 a). Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4575-4591. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4575-2009>.
- Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Perez, N., Moreno, T., Viana, M. M., Mihalopoulos, N., Callos, G., Kleanthous, S. (2009b). African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmospheric Environment*, 43, 4266-4277, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.013.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., & Adams, P. (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34, 4215-4240. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00239-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00239-9).
- Rahn, K. A. (1976). Silicon and aluminium in atmospheric aerosols: crust-air fractionation? *Atmospheric Environment*, 10(8), 597-601. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(76\)90044-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(76)90044-5).

Références Bibliographiques

- Ramachandran, S., & Kedia, S. (2010). Black carbon aerosols over an urban region: Radiative forcing and climate impact. *Journal of Geophysical Research*, 115(D10202), 1-11. <https://doi.org/10.1029/2009JD013560>.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T., & Rosenfeld, D. (2001, Decembre 7). Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. *Science's compass reveiw*, 294(5549), 2119-2124. DOI: 10.1126/science.1064034.
- Reche, C., Moreno, T., Amato, F., Viana, M., van Drooge, B. L., Chuang, H.-C., Bérubé, K., Jones, T., Alastuey, A., Querol, X. (2012). A multidisciplinary approach to characterise exposure risk and toxicological effects of PM10 and PM2.5 samples in urban environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, (78), 327-335. doi:10.1016/j.ecoenv.2011.11.043.
- Robache, A., Mathé, F., Galloo, J. C., & Guillermo, R. (2000). Multi-element analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry of airborne particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Analyst*, 125, 1855-1859. DOI: 10.1039/b003048l.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., & Kakaliagou, O. (2001). Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447. doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00496-9.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Alarcon, M., Mantilla, E., & Ruiz, C. (2004). Comparative PM10–PM2.5 source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment* 328, 95-113, doi:10.1016/S0048-9697(03)00411-X.
- Rodriguez, S., Alastuey, A., Alonzo-Perez, S., Querol, X., Cuevas, E., Abreu-Alfonso, J., Viana, M., Pandolfi, M., De la rosa, J. (2011). Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan Air Layer. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 11, 8841-8892, doi:10.5194/acpd-11-8841-2011.
- Safar, Z., & Labib, M. W. (2010). Assessment of particulate matter and lead levels in the Greater Cairo area for the period 1998–2007. *Journal of Advanced Research*, 1(1), 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2010.02.004>.
- Sah, D., Verma, P. K., Kandikonda, M. K., & Lakhani, A. (2019). Pollution characteristics, human health risk through multiple exposure pathways, and source apportionment of heavy metals in PM10 at Indo-Gangetic site. *Urban Climate*, 27, 149-162. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2018.11.010>.
- Sahu, M., Hu, S., Ryan, P. H., Le Masters, G., Grinshpun, S. A., Chow, J. C., & Biswas, P. (2011). Chemical compositions and source identification of PM2.5 aerosols for estimation of a diesel source surrogate. *Science of the Total Environment*, 409(13), 2642-2651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.03.032>.

Références Bibliographiques

- Salomon, S., Jenne, V., & Hoenig, M. (2002). Practical aspects of routine trace element environmental analysis by inductively coupled plasma–mass spectrometry. *Talanta*, *57*(1), 157-168. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00678-6](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00678-6).
- Salvador, P., Artinano, B., Alonso, D. G., Querol, X., & Alastuey, A. (2004). Identification and characterisation of sources of PM10 in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment*, *38*(3), 435-447. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.09.070.
- Salvador, P., Artinano, B., Viana, M., Alastuey, A., & Querol, X. (2012). Evaluation of the changes in the Madrid metropolitan area influencing air quality: Analysis of 1999e2008 temporal trend of particulate matter. *Atmospheric Environment*, *57*, 175-185. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.04.026.
- Salvador, P., Artinano, B., Molero, F., Viana, M., Pey, J., Alastuey, A., & Querol, X. (2013). African dust contribution to ambient aerosol levels across central Spain: Characterization of long-range transport episodes of desert dust. *Atmospheric Research*, *127*, 117-129. doi:10.1016/j.atmosres.2011.12.011.
- Salvador, P., Alonso-Pérez, S., Pey, J., Artinano, B., de Bustos, J. J., Alastuey, A., & Querol, X. (2014). African dust outbreaks over the western Mediterranean Basin: 11-year characterization of atmospheric circulation patterns and dust source areas. *Atmos. Chem. Phys*, *14*, 6759-6775. <https://doi.org/10.5194/acp-14-6759-2014>.
- Sammut, M. (2007, mai 31). *Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine siderurgique Approche de l'impact toxicologique des poussières*.
- Sánchez-Pérez, Y., Chirino, Y. I., Osornio-Vargas, A. R., Morales-Bárceñas, R., Gutiérrez-Ruiz, C., Vázquez-López, I., & García-Cuellar, C. M. (2009). DNA damage response of A549 cells treated with particulate matter (PM10) of urban air pollutants. *Cancer Letters*, *278*(2), 192-200. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2009.01.010>.
- Sánchez-Rodas, D., Alsioufi, L., Sánchez de la Campa, A. M., & González-Castanedo, Y. (2017). Antimony speciation as geochemical tracer for anthropogenic emissions of atmospheric particulate matter. *Journal of Hazardous Materials*, *324 part B*, 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.051>.
- Sanders, P. G., Xu, N., Dalka, T. M., & Maricq, M. M. (2003). Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests. *Environmental Science and Technology*, *37*(18), 4060-4069. <https://doi.org/10.1021/es034145s>.
- Sanderson, P., Delgado- Saborit, J. M., & Harrison, R. M. (2014). A Review of Chemical and Physical Characterisation of Atmospheric Metallic Nanoparticles. *Atmospheric Environment*, 1-45. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.023>.

Références Bibliographiques

- Schauer, J. J., Lough, G. C., Shafer, M. M., Christensen, W. F., Arndt, M. F., DeMinter, J. T., & Park, J. S. (2006). Characterization of metals emitted from motor vehicles. research Report (Health Effect Institut) 133:1-76.
- Schorlemer, S. V. (2015). *Climate Change as a Threat to Peace Impacts on Cultural Heritage and Cultural Diversity*. (S. Maus, Éd.) PETER LANG LTD International Academic Publishers.
- Schwartz, J., Dockery, D. W., & Neas, L. M. (1996). Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles? *Journal of the Air & Waste Management Association*, 46(10), 927-939. <https://doi.org/10.1080/10473289.1996.10467528>.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics. From Air Pollution to Climate Change, Second edition. New-York: Ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Singh, R., & Sharma, B. S. (2012). Composition, seasonal variation, and sources of PM10 from world heritage site Taj Mahal, Agra. *Environ Monit Assess* 184(10), 5945-5956. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2392-0>
- Song, Y., Dai, W., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W., & Goldan, P. (2008). Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 156, 174-183. doi:10.1016/j.envpol.2007.12.014.
- Song, X., Shao, L., Yang, S., Song, R., Sun, L., & Cen, S. (2015). Trace elements pollution and toxicity of airborne PM10 in a coal industrial city. *Atmospheric Pollution Research*, 6, 469-475. doi: 10.5094/APR.2015.052.
- Sparks, D. (1998). *Environment soil chemistry second edition*. Academic press.
- Spengler, J. D., Koutrakis, P., Dockery, D. W., Raizenne, M., & Speizer, F. E. (1996, May). Health Effects of Acid Aerosols on North American Children: Air Pollution Exposure. *Environmental Health Perspectives*, 104(5), 492-499.
- Stafoggia, M., Zauli-Sajani, S., Pey, J., Samoli, E., Alessandrini, E., Basagaña, X., Cernigliaro, A., Chiusolo, M., Demaria, M., Díaz, J., Faustini, A., Katsouyanni, K., Kelessis, A. G., Linares, C., Marchesi, S., Medina, S., Pandolf, P., Pérez, N., Querol, X., Randi, G., Ranzi, A., Tobias, A., Forastiere, F and the MED-PARTICLES Study Group. (2016). Desert Dust Outbreaks in Southern Europe: Contribution to Daily PM10 Concentrations and Short-Term Associations with Mortality and Hospital Admissions. *Environmental Health Perspectives*, 24(4), 413-419. <https://doi.org/10.1289/ehp.1409164>.
- Stander, B. J. (1996). An assessment of the quality of forecast trajectories. *Journal of applied meteorology*, 1319-1331. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1996\)035%3C1319:AAOTQO%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1996)035%3C1319:AAOTQO%3E2.0.CO;2).
- State Of Global Air . (2017).A special repport on global exposure to air pollution and its disease burden*. USA: Health Effects Institute.

Références Bibliographiques

- Statheropoulos, M., Vassiliadis, N., & Pappa, A. (1998). Principal component and canonical correlation analysis for examining air pollution and meteorological data.. *Atmospheric Environment* 32(6), 1087–1095. doi:10.1016/s1352-2310(97)00377-4.
- Stein, A. F., Wang, Y., De la Rosa, J. D., Sanchez de la Campa, A. M., Castell, N., & Draxler, R. R. (2011). Modeling PM10 Originating from Dust Intrusions in the Southern Iberian Peninsula Using HYSPLIT. *Weather and forecasting*, 26, 236-242. doi : 10.1175/WAF-D-10-05044.1.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). NOAA'S Hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society.*, 69(12), 2059-2077. doi:10.1175/bams-d-14-00110.1.
- Sternbeck, J., Sjodin, A., & Andreasson, K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36(30), 4735-4744. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00561-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00561-7).
- Stohl, A. (1998). Computation, accuracy and applications of trajectories—A review and bibliography. *Atmospheric Environment.*, 32(6), 947-966. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00457-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00457-3).
- Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., & Seibert, P. (2002). A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements. *Atmospheric Environment*, 36(29), 4635-4648. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00416-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00416-8).
- Styszko, K., Samek, L., Szramowiat, K., Korzeniewska, A., Kubisty, K., Rakoczy-Lelek, R., Kistler., M., Kasper Giebl, A. (2017). Oxidative potential of PM10 and PM2.5 collected at high air pollution site related to chemical composition: Krakow case study. *Air Qual Atmos Health*, 10(9), 1123-1137. DOI 10.1007/s11869-017-0499-3.
- Suvarapu, L. N., & Baek, S. O. (2016). Determination of heavy metals in the ambient atmosphere: A review. *Toxicology and Industrial Health*, 1-18.
- Swami , K., Judd, C. D., Orsini , J., Yang, K. X., & Yang, L. (2001). Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements. *Fresenius J Anal Chem*, 369(1), 63-70. doi: <https://doi.org/10.1007/s002160000575>
- Szefer, P., & Skwarzec, B. (1988). Concentration of elements in some seaweeds from Coastal region of the Southern Baltic and in the Żarnowiec Lake. *Oceanologia*, 25, 88-98.
- Talbi, A., Kerchich, Y., Kerbachi, R., & Boughedaoui, M. (1017). Assessment of annual air pollution levels with PM1, PM2.5, PM10 and associated heavy metals in Algiers, Algeria. *Environmental Pollution*, 1-12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.041>.

Références Bibliographiques

- Tam, W. W.-S., Wong, T. W., & Wong, A. H. (2015). Association between air pollution and daily mortality and hospital admission due to ischaemic heart diseases in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 120, 360-368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.068>.
- Tauler, R., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Flight, R. M., Wentzell, P. D., & Hopke, P. K. (2009). Comparison of the results obtained by four receptor modelling methods in aerosol source apportionment studies. *Atmospheric Environment*, 43, 3989-3997. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.05.018.
- Terrouche, A., Ali-Khodja, H., Talbi, M., Bencharif-Madani, F., Charron, A., & Derradji, A. (2014). Roadside PM10 and associated metals in Constantine, Algeria. *International Journal of Environmental*, <http://dx.doi.org/10.1080/00207233.2014.975559>.
- Terrouche, A., Ali-Khodja, H., Kemmouche, A., Bouziane, M., Derradji, A., & Charron, A. (2015). Identification of sources of atmospheric particulate matter and trace metals in Constantine, Algeria. *Air Qual Atmos Health*, 9, 69-108, DOI 10.1007/s11869-014-0308-1.
- Thorpe, A., & Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the total environment*, 400, 270-282. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.007.
- Thurston, G. D., & Spengler, J. D. (1985). A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution metropolitan Boston. *Atmospheric environment*, 19(1), 9-25. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90132-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90132-5).
- Tian, H. Z., Wang, Y., Xue, Z. G., Xue, K., Qu, Y. P., Chai, F. H., & Hao, J. M. (2010). Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980–2007. *Atmos. Chem. Phys*, 10, 11905-11919. doi:10.5194/acp-10-11905-2010.
- Tian, H., Gao, J., Lu, L., Zhao, D., Cheng, K., & Qiu, P. (2012). Temporal Trends and Spatial Variation Characteristics of Hazardous Air Pollutant Emission Inventory from Municipal Solid Waste Incineration in China. *Environmental Science and Technology*, 46, 10364-10371 <https://doi.org/10.1021/es302343s>.
- Tositti, L., Brattich, E., Masiol, M., Baldacci, D., Ceccato, D., Parmeggiani, S., Stracquandano, M., Zappoli, S. (2013). Source apportionment of particulate matter in a large city of southeastern Po Valley (Bologna, Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res*, 21(2), 872-890. doi: 10.1007/s11356-013-1911-7.
- Trabelsi, A., Masmoudi, M., Quisefit, J. P., & Alfaro, S. C. (2016). Compositional variability of the aerosols collected on Kerkennah Islands (central Tunisia). *Atmospheric Research* 169, 292–300. doi:10.1016/j.atmosres.2015.10.018.

Références Bibliographiques

- Varrica, D., Dongarra, G., Sabatino, G., & Monna, F. (2003). Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy. *Environmental Geology*, 44, 222-230. DOI 10.1007/s00254-002-0748-z.
- Veschambre, S., Moldovan, M., Amouroux, D., Santamaria Ulecia, J. M., Benech, B., Etchelecou, A., Pinel-Raffaitin, P. (2008, Avril-Septembre). Import of atmospheric trace elements in the Aspe valley and Somport tunnel (Pyrénées Atlantiques, France): level of contamination and evaluation of emission sources. *Pollution atmosphérique* Nos 198-199, 215-234.
- Viana, M., Querol, X., & Alastuey, A. (2006). Chemical characterisation of PM episodes in NE Spain. *Chemosphere*, 62, 947-956. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.05.048.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Szidat, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählín, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R. (2008a). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science*, 39, 827-849. doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007.
- Viana, M., Pandolfi, M., Minguillon, M., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., & Celades, I. (2008 b). Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area. *Atmospheric Environment* 42,, 3820-3832, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.056.
- Viana, M., Salvador, P., Artinano, B., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Latz, A. J., Cabanas, M., Moreno, T., Dos Santos, S. G., Hercé, M. D., Díez Hernández, P., Romero García, D., Fernández-Patier, R. (2010). Assessing the Performance of Methods to Detect and Quantify African Dust in Airborne Particulates. *Environ. Sci. Technol*, 44(23), 8814-8820. <https://doi.org/10.1021/es1022625>.
- Viana, M., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., de Leeuw, F., & Lükewille, A. (2014). Natural sources of atmospheric aerosols influencing air quality across Europe. *Science of the Total Environment*, 472(15), 825-833. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.140>.
- von Schneidmesser, E., Stone, E. A., Quraishi, T. A., Shafer, M. M., & Schauer, J. J. (2010). Toxic metals in the atmosphere in Lahore, Pakistan. *Science of the Total Environment*, 408, 1640-1648. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.12.022.
- von Uexkull, O., Skerfving, S., Doyle, R., & Braungart, M. (2005). Antimony in brake pads-a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production*, 13, 19-31. doi:10.1016/j.jclepro.2003.10.008.
- Vousta, D., Samara, D., Kouimtzis, T., & Ochsenkuhn, K. (2002). Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36, 4453-4462.

Références Bibliographiques

- Waheed, A., Zhang, Y., Bao, L., Cao, Q., Zhang, G., Li, Y., & Li, X. (2010). Study of seasonal variation and source characteristic of PM₁₀ of Shanghai urban atmosphere using PIXE. *J Radioanal Nucl Chem* 283, 427-427. DOI 10.1007/s10967-009-0390-2.
- Wahid, N. B., Latif, M. T., & Suratman, S. (2013). Composition and source apportionment of surfactants in atmospheric aerosols of urban and semi-urban areas in Malaysia. *Chemosphere*, 91, 1508-1516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.029>.
- Wahlin, P., Berkowicz, R., & Palmgren, F. (2006). Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment*, 40, 2151-2159. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.11.049.
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., . . . Leoz-Garziandia, E. (2014). Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3325-3346. doi:10.5194/acp-14-3325-2014.
- Wang, Y. F., Huang, K. L., Li, C. T., Mi, H. H., Luo, J. H., & Tsai, P. J. (2003). Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmospheric Environment*, 37(33), 4637-4643. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.07.007>.
- Wang, Y., Zhuang, G., Sun, Y., & An, Z. (2006). The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing. *Atmospheric Environment*, 40, 6579-6591. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.05.066.
- Wang, L., Liang, T., Zhang, Q., & Li, K. (2014). rare earth element components in atmospheric particulates in the Bayan Obo mine region. *Environmental Research*, 131, 64-70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2014.02.006>.
- Watson, J. G., Zhu, T., Chow, J. C., Engelbrecht, J., Fujita, E. M., & Wilson, E. M. (2002). Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere*, 49(9), 1093-1136. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00243-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00243-6).
- Whitby, K. T. (1978). The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12, 135-159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022932-4.50018-5>.
- Who. (2016). *Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease*. ISBN 978 92 4 151135 3.
- Witchger, O., & Fabriés, J. F. (2005). *Particules ultra fines et santé au travail: caractéristiques et effets potentiels sur la santé*. INRS – Hygiène et sécurité du travail- INRS – Hygiène et sécurité du travail, 199.
- Yadav, S., & Satsangi, P. (2013). Characterization of particulate matter and its related metal toxicity in an urban location in South West India. *Environment Monitoring Assessment*, 185(9), 7365-7379. doi: <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3106-6>.

Références Bibliographiques

- Yang, K. X., Swami, K., & Husain, L. (2002). Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 57(1), 73-84. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00354-8).
- Yatkin, S., & Bayram, A. (2008). Source apportionment of PM10 and PM2.5 using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey. *Science of the total environment*, 390, 109-123. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.08.059.
- Zghaid, M., Noack, Y., Bounakhla, M., & Benyaich, F. (2009, Juillet-Septembre). Atmospheric particulate pollution in Kenitra (Morocco). *Pollution atmosphérique*, 203, 313-324.
- Zhang, R.-J., Cao, J.-J., Lee, S.-C., Shen, Z.-X., & Ho, K.-F. (2007). Carbonaceous aerosols in PM10 and pollution gases in winter in Beijing. *Journal of Environmental Sciences*, 19(5), 564-571. doi:10.1016/s1001-0742(07)60094-1 .
- Zheng, J., Zhan, C., Yao, R., Zhang, J., Liu, H., Liu, T., . . . Cao, J. (2017). Levels, Sources, Markers and Health Risks of Heavy Metals in PM2.5 Over a Typical Mining and Metallurgical City of Central China. *Aerosol Science and Engineering*, 2(1), 1-10. <https://doi.org/10.1007/s41810-017-0018-9>.

ANNEXES

Annexe 1 : Réglementations liées aux particules fines

Afin de protéger la santé humaine et l'environnement, il est nécessaire de lutter contre les émissions des polluants atmosphériques et de mettre en place tous les moyens matériels et réglementaires pour pouvoir prévenir et essayer de réduire les effets de ces polluants nocifs, pour cela une panoplie de réglementations et de directives sont mis en place par les pays et par différents organismes qui travaillent dans ce domaine, les plus communément cités sont :

1- Les directives européennes concernant la qualité de l'air ambiant en général

Pour ces directives il y a eu une succession de plusieurs directives (directive 1999/30/EC, directive 2000/69/EC, 2002/3/EC, et celle de 2008/50/CE)

Les particules fines et leurs composants n'ont été signalés que dans les directives suivantes :

- La directive 1999/30/EC du 22 avril 1999 fixant des valeurs-limites pour les particules et le plomb dans l'air ambiant.
- La directive européenne 2004/107/EC du 15 décembre 2004 relative aux métaux lourds (As, Cd, Hg, Ni) et aux composés aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant,
- La directive européenne 2008/50/CE du 21 mai 2008 qui regroupe en un seul texte toutes les directives précédentes.

Les seuils réglementaires fixés par ces directives peuvent être :

- **Des valeurs-limites** à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser une fois atteint dans le but de prévenir ou de réduire les risques pour la santé humaine et l'environnement.
- **Des seuils d'information** au-delà desquels une large information de la population est obligatoire car ils correspondent à des concentrations qui présentent un risque à court terme pour des populations sensibles (personnes âgées, malades atteints d'insuffisants respiratoires...), pour lesquels des informations immédiates sont nécessaires.
- **Des seuils d'alerte** qui constituent des concentrations au-delà desquelles une exposition de courte durée présente un risque pour la santé de la population dans son ensemble, et qui imposent des mesures d'urgence de réduction des émissions polluantes.
- **Des valeurs cibles** qui constituent des niveaux à atteindre sur une période donnée en vue d'éviter des effets à long terme sur la santé et l'environnement.

- **Des objectifs à long terme** qui sont des concentrations à atteindre à long terme au-dessous desquels des effets néfastes sont peu probables.

Principales valeurs réglementaires issues des directives européennes pour les PM₁₀, PM_{2.5} et les éléments règlementés dans l'air ambiant (Elichegaray et al., 2009)

Particules (PM ₁₀)		
Objectif de qualité	30 µg/m ³	Moyenne annuelle
Valeurs limites pour la protection de la santé humaine	50 µg/m ³	Moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours par an
	40 µg/m ³	Moyenne annuelle
Particules (PM _{2.5})		
Valeur cible	15 µg/m ³	Moyenne annuelle applicable en 2010
Valeurs limites pour la protection de la santé	15 µg/m ³	Moyenne annuelle applicable en 2015
Objectif long terme	10 µg/m ³	Moyenne annuelle prévue en 2020
Plomb (Pb)		
Objectif de qualité	0,25 µg/m ³	Moyenne annuelle
Valeurs limites	0,5 µg/m ³	Moyenne annuelle
Arsenic	6 ng /m ³	Moyenne annuelle
Cadmium	5 ng /m ³	Moyenne annuelle
Nickel	20 ng /m ³	Moyenne annuelle

2- Les normes de l'OMS

Les directives de l'OMS sur la qualité de l'air de 2005 proposent des directives mondiales sur les seuils et limites des principaux polluants atmosphériques posant des risques pour la santé. L'OMS ne propose pas de valeur seuil pour les particules en suspension. En effet, selon les experts, il n'a pas été déterminé scientifiquement de niveau de concentration de particules et de durée d'exposition en dessous desquels il n'existerait aucun risque pour la santé humaine.

Annexes

Les directives de l'OMS sur la qualité de l'air sont en cours de révision, leur date de publication est prévue pour 2020.

Valeurs guides de l'OMS pour la qualité de l'air (Moreno et al., 2006 ; WHO, 2005)

Particules (PM ₁₀)		
	20 µg/m ³	Moyenne annuelle
	50 µg/m ³	Moyenne journalière
Particules (PM _{2.5})		
	10 µg/m ³	Moyenne annuelle
	25 µg/m ³	Moyenne journalière

3- Normes algériennes

Pour prévenir et réduire nuisances de la pollution atmosphérique, l'Algérie possède un dispositif juridique important qui s'articule autour du décret exécutif n° 06-02 du 7 janvier 2006 sur la protection de l'environnement, qui a été suivie par toute une série de textes d'application. Mais, sur le plan pratique, l'abondance de normes juridiques, n'a pas toujours été suivie d'une réelle application sur le terrain.

Ce dispositif juridique se résume comme suit :

Art. 4. La surveillance de la qualité de l'air est confiée à l'observatoire national de l'environnement et du développement durable. Elle s'effectue selon les modalités techniques fixées par un arrêté du ministre chargé de l'environnement.

Art. 5. La détermination des objectifs de qualité de l'air et des valeurs-limites de pollution atmosphérique est fixée sur une base moyenne annuelle.

Art. 6. Les valeurs-limites ainsi que les objectifs de qualité de l'air sont fixés comme suit :

les particules fines en suspension		
objectif de qualité	50 µg/m ³	Moyenne annuelle
valeur limite	80 µg/m ³	Moyenne annuelle

Selon la réglementation Algérienne Les niveaux des particules fines sont de 80µg/m³ contre 10 µg/m³ recommandés par l'OMS et 25µg/m³ pour le cas de l'Union Européenne. Avec l'augmentation remarquable du nombre de personnes atteintes par le cancer relié à la pollution

Annexes

atmosphérique en Algérie, et en consolidation par les études des chercheurs Algériens et étrangers (Alikhodja et al., 2008 ; Tchounwou et al. 2012 ; Jiang et al., 2017 ; Pandey et al., 2017), les limites fixées par le décret exécutif n° 06-02 du 7 Dhou El Hidja 1426 correspondant au 7 janvier 2006 définissant les valeurs-limites, les seuils d’alerte et les objectifs de qualité de l’air en cas de pollution atmosphérique doivent être revus par les législateurs Algériens.

Annexe 2 : Composition de la croûte continentale adapté de McLennan 2001

Elément		Upper Crust	Bulk Crust	Lower Crust
Lithium	Li, ppm	20	13	11
Béryllium	Be, ppm	3.0	1.5	1.0
Bore	B, ppm	15	10	8.3
Sodium	Na, wt%	2.89	2.30	2.08
Magnésium	Mg, wt%	1.33	3.20	3.80
Aluminium	Al, wt%	8.04	8.41	8.52
Silice	Si, wt%	30.8	26.8	25.4
Phosphore	P, ppm	700	---	---
Potassium	K, ppm	2.80	1.19	0.53 ^a
Calcium	Ca, wt%	3.00	5.29	6.07
Scandium	Sc, ppm	13.6 ^b	30	35 ^b
Titane	Ti, wt%	0.41 ^b	0.54	0.58 ^b
Vanadium	V, ppm	107 ^b	230	271 ^b
Chrome	Cr, ppm	83 ^b	185	219 ^b
Manganèse	Mn, ppm	600	1400	1700
Fer	Fe, wt%	3.50	7.07	8.24
Cobalt	Co, ppm	17 ^b	29	33 ^b
Nickel	Ni, ppm	44 ^b	128	156 ^b
Cuivre	Cu, ppm	25	75	90
Zinc	Zn, ppm	71	80	83
Gallium	Ga, ppm	17	18	18
Germanium	Ge, ppm	1.6	1.6	1.6
Arsenic	As, ppm	1.5	1.0	0.8
Sélénium	Se, ppm	50	50	50
Rubidium	Rb, ppm	112	37 ^c	12 ^c
Strontium	Sr, ppm	350	260	230
Yttrium	Y, ppm	22	20	19
Zircon	Zr, ppm	190	100	70
Niobium	Nb, ppm	12 ^b	8.0 ^b	6.7 ^b
Molybdène	Mo, ppm	1.5	1.0	0.8
Palladium	Pd, ppd	0.5	1.0	0.8
Argent	Ag, ppd	50	80	90
Cadmium	Cd, ppd	98	98	98

Elément		Upper Crust	Bulk Crust	Lower Crust
Indium	In, ppd	50	50	50
Étain	Sn, ppm	5.5	2.5	1.5
Antimoine	Sb, ppm	0.2	0.2	0.2
Césium	Cs, ppm	4.6 ^c	1.5 ^c	0.47 ^c
Baryum	Ba, ppm	550	250	150
Lanthane	La, ppm	30	16	11
Cérium	Ce, ppm	64	33	23
praséodyme	Pr, ppm	7.1	3.9	2.8
Néodyme	Nd, ppm	26	16	12.7
Samarium	Sm, ppm	4.5	3.5	3.17
Europium	Eu, ppm	0.88	1.1	1.17
Gadolinium	Gd, ppm	3.8	3.3	3.13
Terbium	Tb, ppm	0.64	0.60	0.59
Dysprosium	Dy, ppm	3.5	3.7	3.6
Holmium	Ho, ppm	0.80	0.78	0.77
Erbium	Er, ppm	2.3	2.2	2.2
Thulium	Tm, ppm	0.33	0.32	0.32
Ytterbium	Yb, ppm	2.2	2.2	2.2
Lutétiun	Lu, ppm	0.32	0.30	0.29
Hafnium	Hf, ppm	5.8	3.0	2.1
Tantale	Ta, ppm	1.0 ^b	0.8 ^b	0.73 ^b
Tungstène	W, ppm	2.0	1.0	0.7
Rhénium	Re, ppd	0.4	0.4	0.4
Osmium	Os, ppd	0.05	0.05	0.05
Iridium	Ir, ppd	0.02	0.1	0.13
Or	Au, ppd	1.8	3.0	3.4
Thallium	Tl, ppd	750	360	230
Plomb	Pb, ppm	17 ^b	8.0	5.0 ^b
Bismuth	Bi, ppd	127	60	28
Thorium	Th, ppm	10.7	4.2 ^a	2.0 ^a
Uranium	U, ppm	2.8	1.1 ^a	0.53 ^a

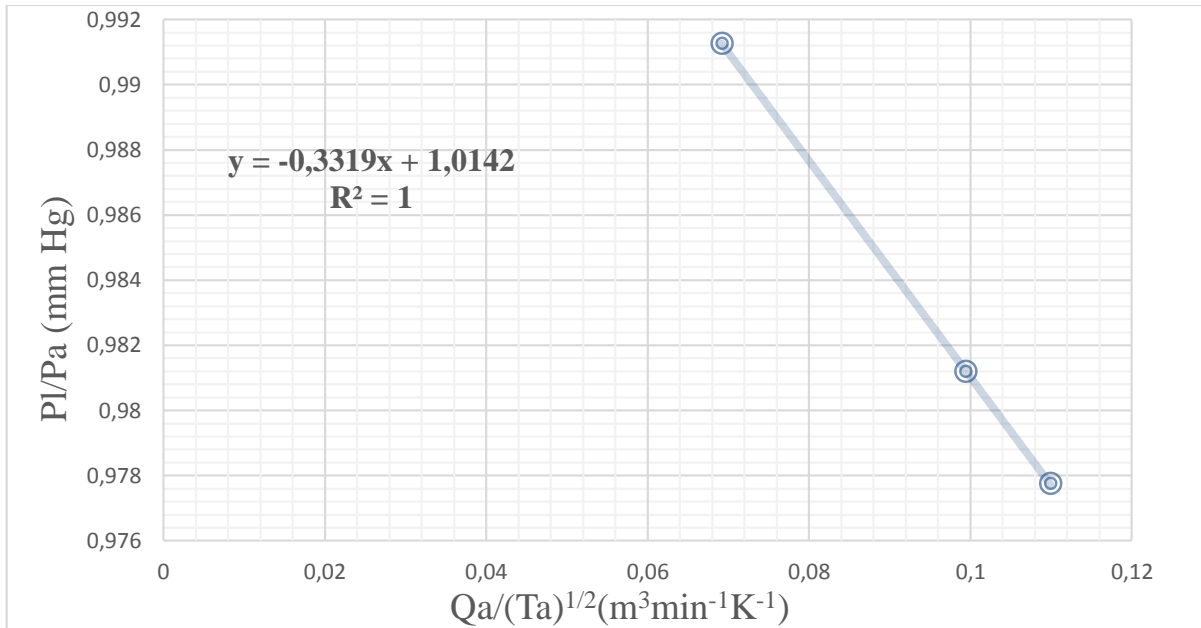
Annexe 3 : Feuilles de route et feuille de calibrage du Collecteur Tisch Environmental modèle TE-6070

Feuille de route du collecteur Tisch environmental TE-6070	
Station :	
Lieu : Date :	
Modèle du collecteur :N/S.....	
N° du filtre : ; Pav :mmHg ; Tav : °C.....K.	
Ti = Tf=.....	
Pression de stagnation relative	Pression de stagnation absolue
ΔPstg initiale :mm Hg	\overline{PI} :mm Hg
ΔPstg finale:.....mm Hg	PI = Pav – ΔPstg moyenne
ΔPstg moyenne :mm Hg	
Ratio de la moyenne de la pression de stagnation (PI/Pav) :	
Débit moyen (\overline{Qa}) :m ³ /min	Temps écoulé :min
Opérateur :	
Commentaire :	
.....	
.....	
.....	
Calcul au laboratoire :	
Qstd :Std m ³ /min	Poids brut
Qstd = Qa (Pav/Pstd) (Tstd/Tav)	Tare
	Poids net
	g
	g
Vstd:Stdm ³	
Vstd = (Qstd) (Temps écoulé)	
C= Poids net (g) x 1000000/Vstd =	
	μg/m ³

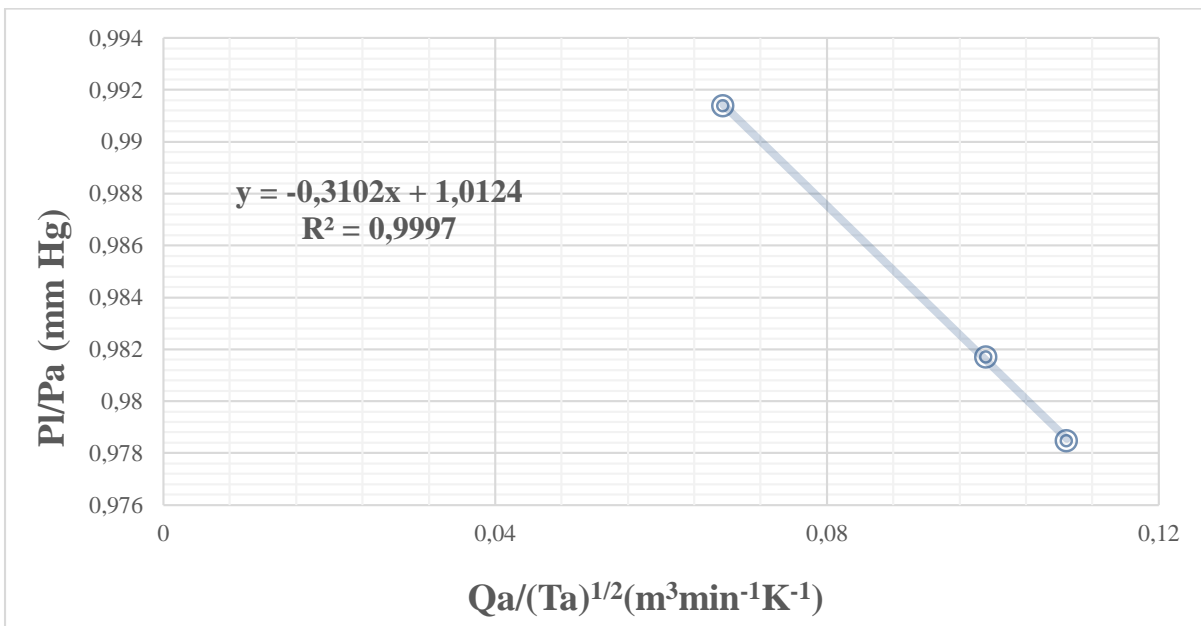
FEUILLE DE CALIBRAGE													
RMQ : Ne pas oublier de déconnecter l'indicateur de temps et d'enlever le filtre													
Station :		Date :			Heure :								
Modèle du collecteur :		Opérateur :											
Pa =	mb =	mm Hg ;		Ta =	°C =	K							
Conditions inhabituelles :													
Date de calibrage de l'orifice													
Droite de calibrage de l'orifice : m = 1.1985, b = -0.021684 ; r = 0.999780													
N° de disque	ΔH_2O (in.)	ΔP_{stg} (in.)	ΔP_{stg} (mm Hg)	PI = Pa - ΔP_{stg} (mm Hg)	PI/Pa mm Hg	Qa (orifice) (m ³ /min)	$\frac{Qa(orfice)}{[Ta]^{1/2}}$						
5													
7													
10													
13													
18													
mm Hg = 25.4 (in.H ₂ O/13.6)					<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Qa (orifice)</th> <th>Qa (collecteur)</th> <th>% Différence</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>			Qa (orifice)	Qa (collecteur)	% Différence			
Qa (orifice)	Qa (collecteur)	% Différence											
$Qa(orfice) = \frac{1}{m} \left\{ [(\Delta H_2O)(Ta/Pa)]^{1/2} - b \right\}$													
Relation de calibrage du collecteur													
$X = \frac{Qa(orfice)}{[Ta]^{1/2}}; Y = (PI/Pa)$													
m = b = r =													
pour le calcul ultérieur du débit du collecteur													
$Qa = \left\{ [PI/Pa - b][Ta]^{1/2} \right\} \{1/m\}$													
Débit de fonctionnement = m ³ /min													

Annexe 4 : Courbe d'étalonnage du collecteur Tisch Environmental (TE-6070) selon l'équation de la feuille de calibrage (annexe 3)

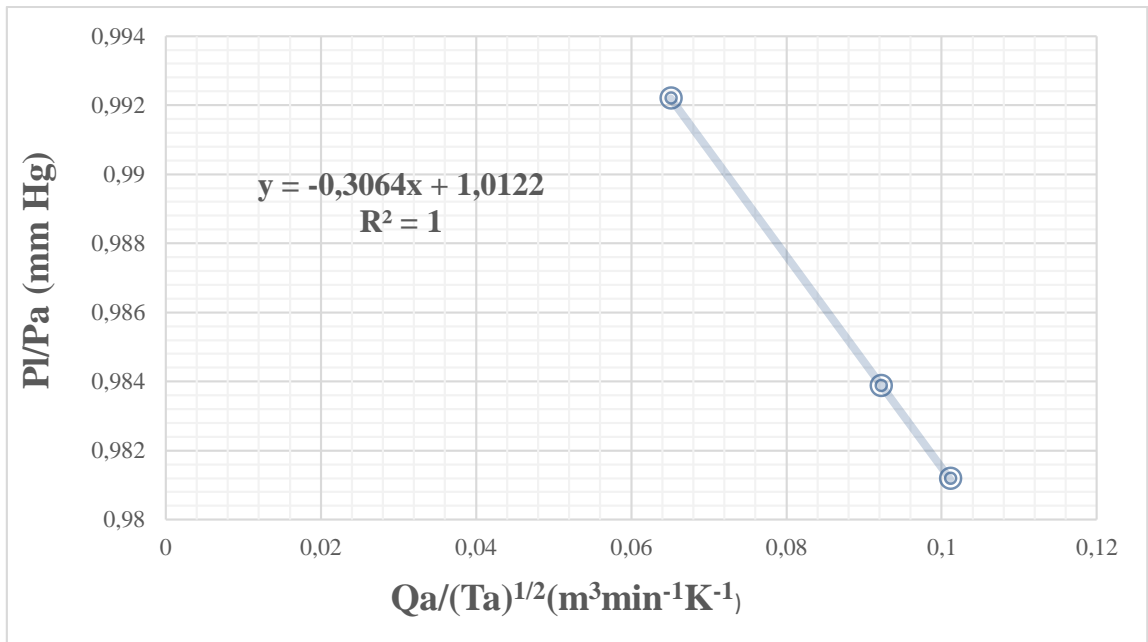
1- Etalonnage du 14/01/2015



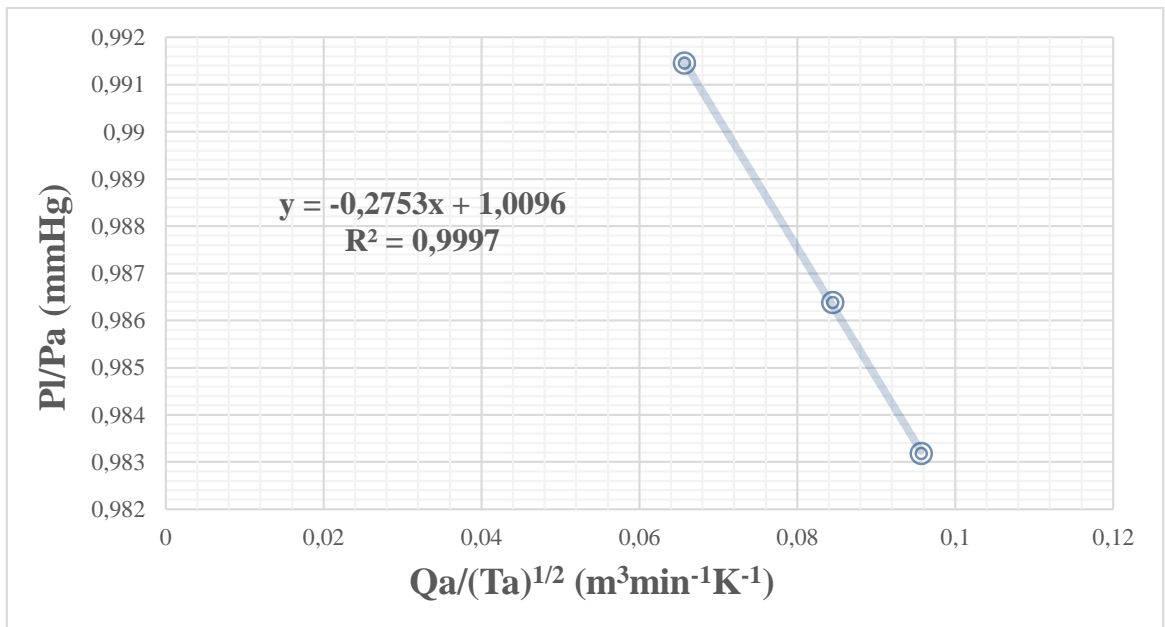
2- Etalonnage du 25/04/2015



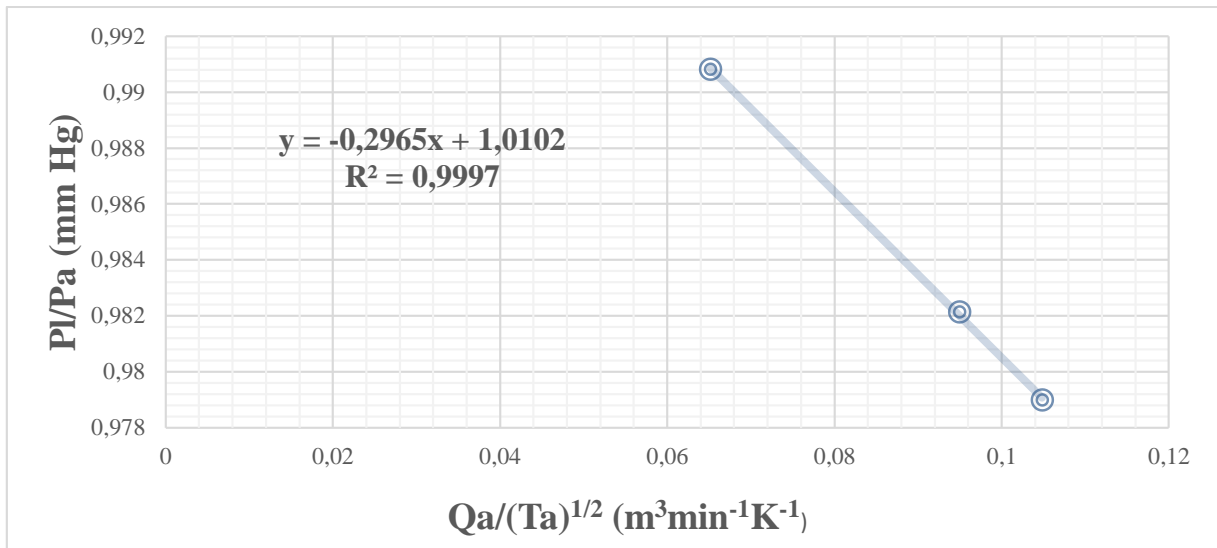
3- Etalonnage du 28/06/2015



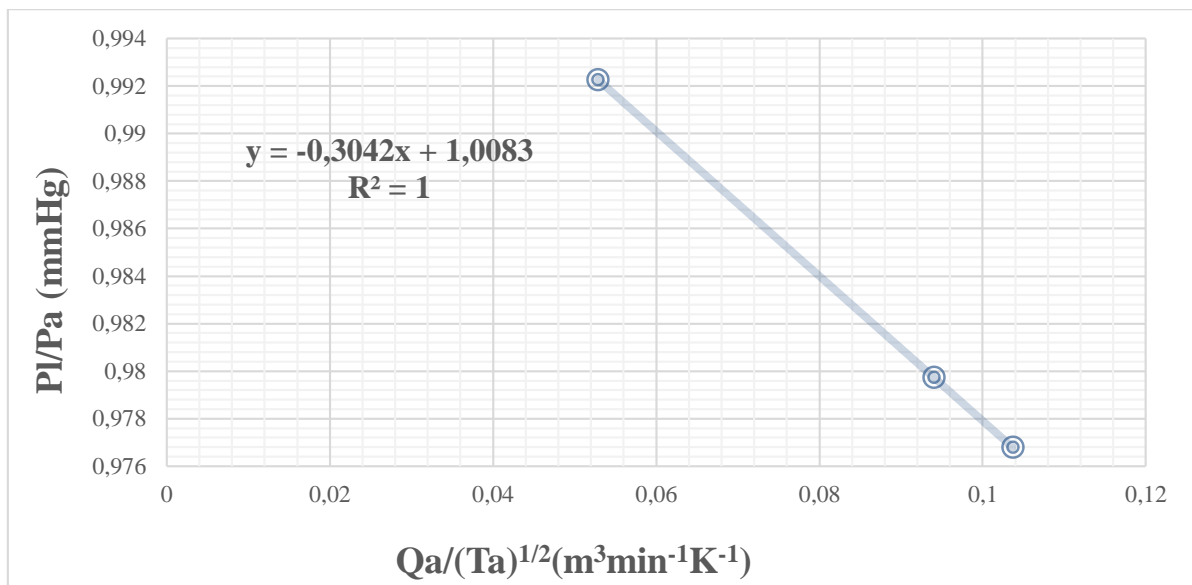
4- Etalonnage du 31/08/2015



5- Etalonnage du 09/12/2015



6- Etalonnage du 14/01/2016



Annexe 5 : Calcul des concentrations des PM₁₀ selon la feuille de route de l'annexe 3

N° du filtre	Date du prélèvement	Q (m ³ /min)	V (m ³)	PM ₁₀ (µg/m ³)
1	15/01/2015	1,11	1564,93	55,66
2	21/01/2015	1,75	2535,07	29,56
3	28/01/2015	1,29	1808,90	20,50
4	02/02/2015	1,34	1884,24	26,42
5	08/02/2015	1,28	1840,89	30,22
6	14/02/2015	1,21	1728,13	52,62
7	20/02/2015	1,29	1812,59	13,10
8	26/02/2015	1,27	1782,82	42,00
9	04/03/2015	1,28	1821,95	53,96
10	13/03/2015	1,44	2044,26	93,34
11	22/03/2015	1,37	1953,62	78,57
12	28/03/2015	1,38	1940,46	23,06
13	03/04/2015	1,28	1809,78	40,88
14	09/04/2015	1,25	1750,08	42,22
15	15/04/2015	1,24	1740,68	114,26
16	21/04/2015	1,28	1835,55	50,48
17	27/04/2015	1,25	1836,31	40,74
18	03/05/2015	1,22	1742,92	128,19
19	09/05/2015	1,23	1643,17	68,42
20	15/05/2015	1,29	1808,68	126,11
21	21/05/2015	1,28	1798,46	24,37
22	27/05/2015	1,26	1778,33	45,88
23	02/06/2015	1,25	1786,16	48,71
24	08/06/2015	1,23	1787,30	78,60
25	14/06/2015	1,26	1802,14	81,36
26	20/06/2015	1,30	1783,47	7,50
27	26/06/2015	1,24	1760,55	41,30
28	02/07/2015	1,15	1635,67	33,58
29	08/07/2015	1,14	1578,36	21,53
30	14/07/2015	1,15	1640,00	78,54
31	20/07/2015	1,21	1746,30	87,11
32	26/07/2015	1,20	1699,66	69,18
33	01/08/2015	1,24	1769,19	46,94
34	07/08/2015	1,27	1786,83	15,98
35	13/08/2015	1,25	1788,75	32,93
36	19/08/2015	1,26	1779,78	20,42
37	25/08/2015	1,26	1772,90	4,99
38	01/09/2015	1,19	1688,37	106,67
39	06/09/2015	1,25	1788,27	64,53
40	12/09/2015	1,21	1703,24	69,36
41	18/09/2015	1,22	1702,56	55,33
42	24/09/2015	1,24	1743,87	23,26
43	30/09/2015	1,27	1785,42	43,32
44	06/10/2015	1,23	1717,29	128,00
45	12/10/2015	1,24	1781,37	60,02
46	18/10/2015	1,22	1755,96	77,43
47	24/10/2015	1,19	1744,77	33,32
48	30/10/2015	1,28	1823,61	27,72
49	05/11/2015	1,29	1847,62	49,94

Annexes

N° du filtre	Date du prélèvement	Q (m³/min)	V (m³)	PM₁₀(µg/m³)
50	11/11/2015	1,23	1719,18	19,90
51	17/11/2015	1,23	1748,68	84,42
52	23/11/2015	1,24	1785,94	45,83
53	29/11/2015	1,26	1789,82	69,06
54	05/12/2015	1,26	1776,85	21,95
55	11/12/2015	1,23	1744,68	53,02
56	17/12/2015	1,19	1683,13	135,91
57	23/12/2015	1,25	1735,47	65,48
58	29/12/2015	1,19	1704,03	85,15
59	04/01/2016	1,21	1754,68	86,90
60	10/01/2016	1,24	1752,38	53,66
61	16/01/2016	1,20	1699,56	15,47
62	22/10/2016	1,20	1771,91	37,42
63	28/01/2016	1,23	1746,27	88,98
64	03/02/2016	1,23	1760,92	94,51

Annexe 6 : Condition météorologiques durant la période de prélèvement (15/01/2015-03/02/2016)

Date du prélèvement	Direction du vent (°)	Vitesse du vent (m/s)	Humidité (%)	Précipitations (mm)	Ta (°K)	Pa (mm Hg)
15/01/2015	123,04	1,79	63,88	0,00	283,42	698,90
21/01/2015	245,65	4,88	67,88	0,00	279,53	688,88
28/01/2015	304,35	5,99	80,38	5,00	278,68	695,51
02/02/2015	262,92	7,34	72,13	9,00	277,73	689,68
08/02/2015	241,25	3,50	71,13	0,00	277,64	693,78
14/02/2015	212,17	2,06	77,00	1,00	281,39	694,48
20/02/2015	126,09	3,87	80,63	0,00	280,69	695,80
26/02/2015	313,75	5,51	82,50	31,40	278,64	691,16
04/03/2015	185,65	3,46	69,63	0,00	287,53	698,26
13/03/2015	155,42	1,55	70,38	0,00	282,94	695,24
22/03/2015	223,75	3,56	68,88	0,00	283,96	687,99
28/03/2015	318,75	8,74	64,88	0,25	283,80	695,78
03/04/2015	155,22	1,60	71,50	0,00	284,65	695,95
09/04/2015	129,41	2,70	52,00	0,00	284,01	700,34
15/04/2015	193,33	2,48	49,25	0,00	290,65	697,93
21/04/2015	70,00	1,60	62,38	0,00	287,39	697,70
27/04/2015	249,58	3,91	63,38	5,40	287,96	690,44
03/05/2015	104,50	2,50	47,00	0,00	297,70	693,83
09/05/2015	153,48	2,55	58,88	0,00	290,00	698,71
15/05/2015	144,50	4,14	44,50	0,00	294,17	692,28
21/05/2015	185,65	3,03	86,75	17,00	284,29	696,00
27/05/2015	193,04	2,98	65,75	0,25	288,08	695,50
02/06/2015	92,61	2,83	53,38	0,00	293,40	696,65
08/06/2015	127,22	2,35	52,75	1,00	295,14	694,64
14/06/2015	144,76	3,04	52,88	0,00	294,70	693,13
20/06/2015	148,33	2,41	59,25	0,00	293,68	695,71
26/06/2015	104,09	3,02	45,38	0,00	294,84	696,80
02/07/2015	131,00	2,89	34,50	0,00	301,71	696,53
08/07/2015	140,00	2,25	35,63	0,00	300,30	694,33
14/07/2015	145,50	2,57	48,25	0,00	298,22	696,46
20/07/2015	112,50	2,68	41,88	0,00	300,30	694,46
26/07/2015	208,26	3,20	45,25	0,00	300,40	694,25
01/08/2015	140,43	2,82	38,13	0,00	304,04	692,96
07/08/2015	113,91	2,53	34,25	0,00	301,10	694,38
13/08/2015	115,22	2,25	42,13	0,00	300,12	695,23
19/08/2015	166,67	3,19	77,50	5,00	295,72	694,65
25/08/2015	170,83	2,38	64,25	98,04	297,13	696,59
01/09/2015	175,42	2,29	55,50	0,00	298,80	694,20
06/09/2015	126,25	3,00	76,50	0,00	295,72	695,93
12/09/2015	186,96	4,06	53,88	0,00	297,48	696,29
18/09/2015	204,58	3,39	73,25	0,00	295,49	694,61
24/09/2015	194,55	2,78	76,00	0,80	289,82	694,20
30/09/2015	182,08	3,56	68,25	7,00	291,00	694,40
06/10/2015	188,64	2,98	52,50	0,00	296,83	695,33
12/10/2015	167,08	2,85	58,50	0,00	292,34	693,16

Annexes

Date du prélèvement	Direction du vent (°)	Vitesse du vent (m/s)	Humidité (%)	Précipitations (mm)	Ta (°K)	Pa (mm Hg)
18/10/2015	139,09	2,18	57,13	0,00	292,43	693,83
24/10/2015	131,90	1,45	79,13	3,05	287,34	696,46
30/10/2015	166,67	1,73	79,25	0,00	285,57	696,04
05/11/2015	200,53	1,32	86,00	0,00	288,24	698,68
11/11/2015	120,95	0,88	79,50	0,00	285,44	700,61
17/11/2015	130,00	1,09	73,25	0,00	282,91	698,75
23/11/2015	120,83	1,04	87,38	1,02	278,68	691,86
29/11/2015	158,10	1,29	83,88	0,00	281,18	703,11
05/12/2015	20,91	0,28	89,25	0,00	280,84	704,55
11/12/2015	52,92	0,34	87,50	0,00	278,47	704,45
17/12/2015	112,50	0,75	68,25	0,00	282,13	702,31
23/12/2015	171,67	2,89	75,00	0,00	281,74	704,46
29/12/2015	97,50	0,61	75,13	0,00	279,40	703,21
04/01/2016	276,67	6,91	64,63	0,00	287,62	689,78
10/01/2016	214,78	3,91	52,88	0,00	285,37	694,30
16/01/2016	296,67	6,37	82,00	33,00	275,30	693,66
22/10/2016	193,33	1,58	85,38	5,08	281,76	701,99
28/01/2016	142,08	0,93	77,88	0,00	282,11	702,10
03/02/2016	190,43	2,51	74,50	0,00	283,66	699,68

Annexe 7 : Concentration (moyenne \pm écart type), minimales et maximales des PM₁₀ et des différents éléments métalliques pour différentes saisons

	Moy Annuelle		Hiver	Printemps	Eté	Automne
	Moy \pm STD	Min-Max	Moy \pm STD	Moy \pm STD	Moy \pm STD	Moy \pm STD
$\mu\text{g}/\text{m}^3$						
PM ₁₀	55.7 \pm 32.03	4.99-135.89	48,64 \pm 16.78	64,83 \pm 9.75	44,57 \pm 14.61	59,83 \pm 4.69
Al	0.57 \pm 0.62	0.03-2.55	0,45 \pm 0.09	0,76 \pm 0.15	0,54 \pm 0.16	0,55 \pm 0.30
Ca	3.29 \pm 3.15	0.01-11.95	3,27 \pm 2.17	5,76 \pm 0.61	3,30 \pm 1.44	1,32 \pm 0.70
Fe	0.38 \pm .36	0.02-1.41	0,35 \pm 0.10	0,52 \pm 0.07	0,34 \pm 0.10	0,35 \pm 0.13
K	0.19 \pm 0.16	0.01-0.75	0,14 \pm 0.06	0,27 \pm 0.06	0,17 \pm 0.05	0,22 \pm 0.09
Mg	0.2 \pm 0.19	0.01-0.78	0,18 \pm 0.12	0,35 \pm 0.06	0,18 \pm 0.06	0,14 \pm 0.09
Na	0.35 \pm 0.43	0.01-2.66	0,42 \pm 0.41	0,61 \pm 0.14	0,23 \pm 0.09	0,24 \pm 0.19
S	0.4 \pm 0.33	0.01-1.15	0,38 \pm 0.26	0,59 \pm 12.43	0,49 \pm 0.21	0,22 \pm 0.16
ng/m^3						
P	16.86 \pm 21.76	0.1-144.1	10,86 \pm 6.59	34,34 \pm 12.43	19,09 \pm 5.38	5,49 \pm 7.03
Li	0.35 \pm 0.34	0.05-1.32	0,29 \pm 0.10	0,51 \pm 0.07	0,34 \pm 0.10	0,29 \pm 0.15
Be	0.07 \pm 0.02	0.05-0.10	0,10 \pm 0.00	0,06 \pm 0.01	0,05 \pm 0.00	0,07 \pm 0.02
Sc	0.11 \pm 0.09	0.04-0.51	0,11 \pm 0.01	0,13 \pm 0.02	0,08 \pm 0.02	0,13 \pm 0.05
Ti	33.08 \pm 35.60	2-153.61	24,41 \pm 5.04	45,23 \pm 8.96	31,86 \pm 9.46	32,28 \pm 16.77
V	1.86 \pm 1.63	0.05-6.45	1,49 \pm 1.12	2,83 \pm 0.63	2,11 \pm 0.81	1,31 \pm 0.77
Cr	1.85 \pm 1.70	0.05-8.45	2,26 \pm 1.68	2,59 \pm 0.90	2,00 \pm 0.47	0,94 \pm 0.45
Mn	5.99 \pm 5.76	0.05-23.59	4,29 \pm 1.12	8,57 \pm 1.54	6,17 \pm 1.65	5,39 \pm 2.19
Co	0.14 \pm 0.13	0.05-0.55	0,13 \pm 0.02	0,18 \pm 0.03	0,13 \pm 0.03	0,14 \pm 0.06
Ni	1.24 \pm 1.18	0.09-4.03	0,32 \pm 0.07	1,62 \pm 0.45	2,65 \pm .32	0,53 \pm 0.43
Cu	17.16 \pm 21.75	0.15-93.41	7,64 \pm 4.47	20,25 \pm 6.35	41,90 \pm 10.44	2,46 \pm 1.34
Zn	8.81 \pm 6.78	0.15-34.25	11,27 \pm 3.80	11,48 \pm 3.79	5,77 \pm 1.83	7,40 \pm 3.57
Ga	0.15 \pm 0.14	0.05-0.59	0,14 \pm 0.02	0,19 \pm 0.04	0,14 \pm 0.04	0,14 \pm 0.07
Ge	0.12 \pm 0.07	0.05-0.3	0,08 \pm 0.02	0,12 \pm 0.02	0,18 \pm 0.03	0,10 \pm 0.03
As	0.46 \pm 0.36	0.05-1.45	0,56 \pm 0.30	0,64 \pm 0.09	0,45 \pm 0.14	0,28 \pm 0.11
Se	0.2 \pm 0.17	0.05-0.97	0,22 \pm 0.15	0,25 \pm 0.02	0,18 \pm 0.03	0,18 \pm 0.09
Rb	0.72 \pm 0.73	0.05-2.89	0,49 \pm 0.14	0,95 \pm 0.17	0,72 \pm 0.23	0,80 \pm .15
Sr	4.98 \pm 5.05	0.1-22.36	3,75 \pm 1.51	8,79 \pm 1.27	4,92 \pm 1.74	2,93 \pm 1.83
Yb	0.18 \pm 0.18	0.05-0.77	0,13 \pm 0.03	0,24 \pm 0.06	0,16 \pm 0.04	0,18 \pm 0.09
Zr	5.2 \pm 3.10	0.16-11.05	5,09 \pm 3.19	6,72 \pm 0.40	4,81 \pm 1.29	4,81 \pm 2.19
Nb	0.2 \pm 0.18	0.05-0.78	0,26 \pm 0.13	0,27 \pm 0.07	0,15 \pm 0.04	0,15 \pm 0.07
Cd	0.22 \pm 0.19	0.05-1.08	0,21 \pm 0.06	0,18 \pm 0.05	0,08 \pm 0.02	0,41 \pm 0.09
Sn	0.68 \pm 0.58	0.05-2.44	0,89 \pm 0.33	0,89 \pm 0.14	0,54 \pm 0.19	0,47 \pm 0.27
Sb	0.85 \pm 0.67	0.05-2.76	1,18 \pm 0.41	0,90 \pm 0.03	0,65 \pm 0.29	0,66 \pm 0.14
Cs	0.19 \pm 0.31	0.04-1.84	0,17 \pm 0.15	0,09 \pm 0.01	0,12 \pm 0.05	0,39 \pm 0.38
Ba	8.87 \pm 6.97	0.3-26.13	8,43 \pm 3.28	11,88 \pm 1.24	9,42 \pm 3.24	6,45 \pm 1.58
La	0.32 \pm 0.35	0.05-1.59	0,23 \pm 0.07	0,42 \pm 0.09	0,31 \pm 0.08	0,33 \pm 0.17
Ce	0.65 \pm 0.74	0.05-3.28	0,45 \pm 0.13	0,83 \pm 0.18	0,60 \pm 0.16	0,73 \pm 0.41
Pr	0.1 \pm 0.07	0.05-0.37	0,12 \pm 0.03	0,11 \pm 0.02	0,08 \pm 0.01	0,11 \pm 0.01
Nd	0.28 \pm 0.31	0.05-1.4	0,22 \pm 0.05	0,37 \pm 0.07	0,26 \pm 0.07	0,29 \pm 0.15
Sm	0.09 \pm 0.31	0.1-0.27	0,08 \pm 0.03	0,08 \pm 0.01	0,06 \pm 0.01	0,14 \pm 0.03
Gd	0.08 \pm 0.04	0.05-0.24	0,07 \pm 0.03	0,08 \pm 0.01	0,06 \pm 0.01	0,12 \pm 0.01
Dy	0.08 \pm 0.03	0.05-0.17	0,07 \pm 0.02	0,07 \pm 0.01	0,06 \pm 0.01	0,11 \pm 0.01
Hf	0.21 \pm 0.10	0.05-0.38	0,20 \pm 0.10	0,26 \pm 0.03	0,20 \pm 0.04	0,22 \pm 0.07
Ta	0.09 \pm 0.03	0.05-0.19	0,10 \pm 0.00	0,08 \pm 0.01	0,06 \pm .00	0,10 \pm 0.00
W	0.08 \pm 0.02	0.05-0.12	0,09 \pm 0.02	0,07 \pm 0.01	0,06 \pm 0.01	0,09 \pm 0.01
Tl	0.08 \pm 0.08	0.05-0.64	0,08 \pm 0.02	0,06 \pm 0.01	0,07 \pm 0.01	0,09 \pm 0.05
Pb	79.43 \pm 69.75	0.8-260.24	138,41 \pm 22.98	69,67 \pm 7.66	35,81 \pm 12.67	67,90 \pm 29.74
Bi	0.1 \pm 0.00	0.07-0.1	0,10 \pm 0.00	0,10 \pm .00	0,10 \pm 0.00	0,10 \pm 0.00
Th	0.11 \pm 0.09	0.02-0.42	0,10 \pm 0.03	0,12 \pm 0.03	0,11 \pm 0.02	0,13 \pm 0.03
U	0.09 \pm 0.04	0.05-0.21	0,06 \pm 0.02	0,08 \pm 0.03	0,12 \pm 0.01	0,08 \pm 0.02

Annexe 8 : Principaux éléments émis par différentes sources industrielles

Sources	Principaux éléments	Références
Métallurgie/Sidérurgie	(Fe, Mn, Zn, Cu, Pb)	(Morishita et al., 2006)
	(Fe, Rb, Cs, Ag, Pb)	(Alleman et al., 2010)
	(Fe, Pb, Zn)	(Morishita et al., 2011)
Production de ciments et de chaux	(Al, Cr, Ni, Ca)	(Alleman et al., 2010)
	(S, Sr, Ca, Mg)	(Morishita et al., 2011)
Combustion de fuel (raffineries, pétrochimie)	(Ni, V)	(Pacyna & Pacyna, 2001)
	(Ni, V, La, Ce, REEs)	(Alleman et al., 2010)
Combustion de charbon	(Hg, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Pb, Sb, Sn, Zn)	(Pacyna & Pacyna, 2001)
Incinération de déchets	(As, Cd, Cr, Pb, Sn, Zn)	(Pacyna & Pacyna, 2001)
	(Pb, Zn, Cd, Rb)	(Morishita et al., 2006)
	(Sb, Hg, Pb, Cr, Ni, Cd, As)	(Tian et al., 2012)

Annexe 9 : Les éléments de terres rares

Les terres rares ou lanthanides sont un groupe d'éléments métalliques qui possèdent des propriétés chimiques très proches. Pour cette raison ces éléments ne sont que partiellement détaillés par élément et sont principalement regroupés sous le nom de « terres rares ». Composés de quinze lanthanides et parfois de scandium et de yttrium. Ces éléments sont généralement divisés en deux groupes, le sous-groupe cérium des terres rares « légers » (LREE) qui comprend (de La à Eu) et le sous-groupe yttrium des terres rares « lourds » (HREE) qui comprennent les lanthanides restants (de Gd à Lu), ainsi que l'yttrium (Wang et al., 2014), Ils ont des propriétés chimiques et physiques similaires et coexistent naturellement dans une vaste gamme de types de minéraux, notamment les halogénures, les carbonates, les oxydes, les phosphates et les silicates. Les terres rares ont été largement utilisées dans divers secteurs de l'industrie et d'agriculture à travers le monde (Hu et al., 2004).

Dénommés éléments de terres rares, ces éléments ne sont pas rares, ils se présentent sous forme d'oxydes, de sels ou de métaux, les éléments étant séparés ou pas. Ils possèdent des propriétés optiques et magnétiques originales qui ont permis le développement de leur utilisation en particulier comme luminophores ou dans des aimants et dans diverses technologies de pointe. Dans les zones urbaines, les particules en suspension dans l'air sont le plus souvent des sources anthropiques, qui sont généralement enrichis en éléments de terres rares légers.

Annexe 10 : Matrice de charge des facteurs (Factor loadings) obtenu après application de l'ACP avec une rotation Varimax

	Factor loadings		Factor loadings		Factor loadings		Factor loadings
La	0.957	As	0.869	Pr	0.196	Pr	0.105
Ca	0.404	S	0.866	As	0.132	Gd	0.331
Sc	0.956	Zn	0.769	Zn	0.339	K	0.242
Ce	0.950	Y	0.217	Sn	0.461	Be	0.224
Cd	0.888	Nd	0.262	Nb	0.202	W	0.859
Zn	0.107	Th	0.156	Pb	0.816	Cd	0.850
Fe	0.871	La	0.246	Be	0.771		
Rb	0.781	Sc	0.108	W	0.231		
Sr	0.727	Ce	0.215	Cd	0.136		
Ba	0.702	Ti	0.339				
Mg	0.699	Al	0.358				
Cr	0.317	Ga	0.350				
Ti	0.931	Co	0.363				
As	0.378	P	0.852				
Al	0.925	V	0.845				
S	0.215	Ca	0.833				
Ga	0.215	Pr	0.256				
Co	0.922	Fe	0.469				
Pr	0.916	Mn	0.468				
V	0.909	Li	0.517				
Sn	0.393	Rb	0.41				
Nb	0.167	Sr	0.574				
K	0.615	Ba	0.634				
Pb	0.616	Mg	0.631				
Mn	0.161	Cr	0.888				
Li	0.838	Sn	0.718				
Ni	0.13	Nb	0.657				
Ge	0.364	K	0.627				
V	0.958	Pb	0.237				
P	0.167	Be	0.143				
Nd	0.958	Ni	0.383				
Th	0.957	Ge	0.412				
		W	0.107				
Variance (%)	47%		27%		8%		6%

Bibliographie annexes

- Ali-Khodja, H., Belaala, A., Demmane-Debbih, W., Habbas, B., & Boumagoura, N. (2008). Air quality and deposition of trace elements in Didouche Mourad, Algeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 138(1-3), 219–231. doi :10.1007/s10661-007-9792-1.
- Alleman, L. Y., & Mathe, F. (2008), Principales méthodes de prélèvement et d'analyse des éléments traces dans l'atmosphère. *Air Pur* N° 75, pp. 16-21.
- Elichegaray, C., Bouallala, S., Maitre, A., & Ba, M. (2009). État et évolution de la pollution atmosphérique. *Revue Des Maladies Respiratoires*, 26(2), 191–206. doi :10.1016/s0761-8425(09)71596-7.
- Jiang, Y., Shi, L., Guang, A., Mu, Z., Zhan, H., & Wu, Y. (2017). Contamination levels and human health risk assessment of toxic heavy metals in street dust in an industrial city in Northwest China. *Environmental Geochemistry and Health*. doi:10.1007/s10653-017-0028-1.
- Hu, Z., Richter, H., Sparovek, G., & Schnug, E. (2004). Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review. *Journal of Plant Nutrition*, 27(1), 183-220. <https://doi.org/10.1081/PLN-120027555>.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Ballester, F., & Gibbons, W. (2006). Airborne particulate matter and premature deaths in urban Europe: the new WHO guidelines and the challenge ahead as illustrated by Spain. *European Journal of Epidemiology*, 22(1), 1–5. doi:10.1007/s10654-006-9085-y.
- Morishita, M., Keeler, G. J., Wagner, J. G., & Harkema, J. R. (2006). Source identification of ambient PM_{2.5} during summer inhalation exposure studies in Detroit, MI. *Atmospheric Environment*, 40, 3823-3834. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.005.
- Morishita, M., Keeler, G. J., Kamal, A. S., Wagner, J. G., Harkema, J. R., & Rohr, A. C. (2011). Identification of ambient PM_{2.5} sources and analysis of pollution episodes in Detroit, Michigan using highly time-resolved measurements. *Atmospheric Environment*, 45, 1627-1637. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.062.
- Pacyna, J. M., & Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev*, 9, 269-298. doi: 10.1139/er-9-4-269.
- Pandey, M., Pandey, A. K., Mishra, A., & Tripathi, B. D. (2017). Speciation of carcinogenic and non-carcinogenic metals in respirable suspended particulate matter (PM₁₀) in Varanasi, India. *Urban Climate*, 19, 141–154. doi: 10.1016/j.uclim.2017.01.004.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 133–164. doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6.

Bibliographie Annexes

- Tian, H., Gao, J., Lu, L., Zhao, D., Cheng, K., & Qiu, P. (2012). Temporal Trends and Spatial Variation Characteristics of Hazardous Air Pollutant Emission Inventory from Municipal Solid Waste Incineration in China. *Environmental Science and Technology*, 46, 10364-10371. <https://doi.org/10.1021/es302343s>.
- Wang, L., Liang, T., Zhang, Q., & Li, K. (2014). Rare earth element components in atmospheric particulates in the Bayan Obo mine region. *Environmental Research*, 131, 64-70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2014.02.006>.
- WHO (2005). WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide Global update 2005, Summary of risk assessment. (2005).

Résumé

L'exposition aux PM₁₀ et aux éléments métalliques qu'elles renferment est un sujet de préoccupation sanitaire majeure, notamment dans les zones urbaines. L'objectif de ce travail est de caractériser la fraction métallique des particules fines émises en milieu urbain et d'identifier ses principales sources. Les échantillons de PM₁₀ ont été collectés au niveau du site urbain de Zouaghi durant la période janvier 2015- février 2016 à l'aide d'un échantillonneur à grand volume (HVS). Cette étude vise à caractériser et identifier les principales sources des éléments métalliques associés aux PM₁₀. Après une digestion acide, 48 éléments ont été analysés par ICP-AES pour les éléments majeurs et par ICP-MS pour les éléments traces. La concentration moyenne des PM₁₀ pour la période d'étude est de 55.7 µg/m³ dépassant ainsi de presque 3 fois la valeur guide recommandée par l'OMS (20 µg/m³). Une saisonnalité marquée de concentrations massiques de PM₁₀ au printemps et en automne a été observée. Cependant, les concentrations des espèces métalliques ne présentaient pas de saisonnalité significative. Ca est l'élément le plus abondant. L'analyse des facteurs d'enrichissement indique que Pb, Sb, Cd, Bi, As et Zn proviennent principalement de sources anthropiques. Les rapports élémentaires Cu/Sb, Ca/Al, Zn/Pb, La/Ce et V/Ni ont été calculés et comparés à ceux rapportés par des études antérieures. Le rapport (Ca/Al) significativement élevé, indique l'influence des poussières émanant des travaux de construction, le faible rapport Zn/Pb est dû aux concentrations élevées de Pb libéré par l'essence plombée. L'analyse en composantes principales a permis d'identifier quatre sources principales : les particules terrigènes représentées par Al, Fe, Ti, Li, Mg, Ba, Sr et les terres rares (47%), la remise en suspension des poussières de sol et de la route reflétée par les éléments Cr, As, S, P, V, Ca, Zn, Sn, Nb, K, Mg, Ba, Sr et Li (27%), le trafic routier lié au Pb et Be (8%) et une activité métallurgique représentée par Cd et W (6%). Les résultats de cette analyse indiquent que les poussières naturelles provenant des épisodes de poussières sahariennes et les poussières remises en suspension constituent les principales sources d'éléments contenus dans les PM₁₀ dans la région de Zouaghi à Constantine.

Mots-clés : PM₁₀, Éléments métalliques, Facteur d'enrichissement, Rapport élémentaire, Analyse en composantes principales, Constantine.

Abstract

Exposure to PM₁₀ containing metallic elements is a major health concern, particularly in urban areas, the aim of this work is to characterize the metal fraction of fine particles emitted in urban areas and identify their main sources. PM₁₀ samples were collected at the urban site of Zouaghi for a yearlong period (January 2015-February 2016) using a high volume sampler (HVS). This study aimed to characterize and identify the main sources of the associated metallic elements. After acid digestion, PM₁₀ were analyzed for a total of 48 elements by ICP-AES and ICP-MS for major elements and trace elements respectively. The annual mean concentration (55.7 µg/m³) was almost 3 times higher than the WHO recommended ambient air quality guide value (20 µg/m³). A clear seasonal pattern, with higher concentrations in spring and autumn, was observed. However, metal species concentrations did not show significant seasonality. Ca was the most abundant element. Enrichment factor analysis indicated that Pb, Sb, Cd, Bi, As, and Zn were mainly originated from anthropogenic sources. Cu/Sb, Ca/Al, Zn/Pb, La/Ce, and V/Ni ratios were calculated and compared to ratios reported in previous studies. A significantly higher Ca/Al ratio was dominant indicating the influence of construction dust, while a low Zn/Pb ratio was the consequence of high Pb concentrations due to leaded gasoline use. Principal Component Analysis allowed to identify four main groups of sources: crustal aerosol for Al, Fe, Ti, Li, Mg, Ba, Sr and rare earth elements (REE's) (47%), soil and road resuspension for Cr, As, S, P, V, Ca, Zn, Sn, Nb, K, Mg, Ba, Sr and Li (27%), traffic emission for Pb and Be (8%), and a metallurgical Cd and W source (6%). The results of the source apportionment analysis indicate that natural dust originating from Saharan dust outbreaks (SDO) and resuspended dust is the main source of elements in PM₁₀ in the region of Zouaghi in Constantine.

Keywords: PM₁₀. Trace elements, Enrichment factor, Elemental ratio, Principal Component analysis, Constantine.

ملخص

يشكل التعرض للجزيئات PM_{10} التي تحتوي عناصر معدنية مصدر قلق كبير للصحة، خاصة في المناطق الحضرية، الهدف من هذا العمل هو تشخيص العناصر المعدنية المنبعثة في المناطق الحضرية وتحديد مصادرها الرئيسية، تم جمع عينات من المنطقة الحضرية (زواغي) لمدة سنة (جانفي 2015 – فيفري 2016) باستعمال جهاز لجمع الغبار PM_{10} ، بعد عملية الاستخلاص الحمضي تم تحليل 48 عنصرا معدنيا بواسطة ICP-AES و-ICP MS بالنسبة للعناصر الرئيسية والعناصر ذات التراكيز الصغيرة على التوالي، تم تسجيل التركيز السنوي المتوسط لجزيئات PM_{10} ب (50 ميكروغرام/م³) والذي يعتبر اعلى بثلاث اضعاف قيمة دليل الجودة الموصي بها من طرف منظمة الصحة العالمية (20 ميكروغرام/م³)، لوحظ نمط موسمي واضح، مع تراكيز اعلى في الربيع والخريف بالنسبة ل ومع ذلك لم تظهر تراكيز العناصر المعدنية تغيرات موسمية كبيرة، يعتبر الكالسيوم العنصر الأكثر وفرة من بين العناصر التي تم تحليلها، أشار تحليل عوامل التخصيب للعناصر Pb, Sb, Cd, Bi, As, Zn ذات مصدر أنثروبولوجي، تم حساب نسب العناصر La/Ce, Zn/Pb, Ca/Al, Sb/Cu, V/Ni ومقارنتها مع نسب مقدرة في دراسات سابقة، كانت النسبة Ca/Al جد مرتفعة وهذا يشير ان Ca مصدره اشغال البناء في حين ان نسبة Zn/Pb المنخفضة ناتجة عن ارتفاع تركيز Pb الراجع لاستخدام البنزين المحتوي على الرصاص. سمح التحليل العملي الرئيسي بتحديد أربع مجموعات رئيسية من المصادر: الجزيئات الصادرة عن القشرة الأرضية الممثلة بالعناصر، Fe, Li, Ti, Sr, Ba, Mg (47%)، إعادة تطاير غبار الأرض والطرق الممثلة بالعناصر Li, As, S, P, V, Ca, Zn, Sn, Nb, K, Mg, Ba, Sr (27%)، انبعاثات حركة مرور السيارات الممثلة بالعناصر Pb, Be (8%) ومصدر انبعاثات مصانع الصناعات الحديدية الممثلة بالعناصر Cd, W (6%)، نتائج التحليل اثبتت ان الغبار الطبيعي الناتج عن الزوابع الرملية وكذا الناتج عن تطاير غبار الطرق هما المصدران الرئيسيان لجزيئات PM_{10} في منطقة زواغي بقسنطينة.

الكلمات الدالة: PM_{10} ، العناصر المعدنية، عامل التخصيب، نسب العناصر، التحليل العملي الرئيسي، قسنطينة.