

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun -Tiaret
Faculté des sciences de la Nature et de la Vie



Thèse de Doctorat du troisième cycle
Filière : biologie
Spécialité : *Ecologie et Préservation des Ecosystèmes
Terrestres*

Présenté par :

Naceur Khadidja

Thème :

**Caractérisation Physico-chimique des Aérosols PM_{2.5} dans les
Etablissements Educatifs de la Ville de Tiaret. Source de
Pollution et Conséquences Sanitaires.**

Soutenu le :...../...../2019 devant le jury composé de :

*Mr. DELLAL Abdelakader.....Professeur,... U. Ibn Khaldoun TiaretPrésident
Mr. MAATOUG M'hamed.....Professeur, U. Ibn Khaldoun TiaretDirecteur de thèse
Mr. AIT HAMMOU Mohamed ,.....MCA..... U. Ibn Khaldoun Tiaret.....Examineur
Mme CHAFEE Meriem.....MCA, ... U. Ibn Khaldoun Tiaret.....Examinatrice
Mr. CHAIBI Rachid.....MCA, ... Universitaire de Laghouat.....Examineur*

Laboratoires d'accueil :

Laboratoire de recherche d'Agro Biotechnologie et de Nutrition en Zones Semi-arides (Algérie).

Laboratoire de recherche «Biologie/Ökologie», Institut für Biowissenschaften. TU Bergakademie Freiberg (Germany).

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Tout d'abord, tout louange à Dieu qui nous a fourni le courage, la capacité et la patience pour réaliser ce modeste projet avec toutes ses difficultés et ses obstacles. Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes sincères gratitude et remerciements à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de la présente étude et qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à ma formation scientifique.

Toutes mes reconnaissances à mes chers parents qui n'ont jamais cessé de m'encourager et me soutenir tout au long de cette étude.

*C'est avec un grand plaisir que je saisis, l'occasion offerte par l'achèvement de ma thèse de doctorat pour remercier vivement, en premier lieu, mon Directeur de recherche **Pr. MAATOUG M'hamed** professeur à l'université de Tiaret qui a dirigé ce travail pas à pas, avec beaucoup d'attention, de patience et d'intérêt, et qui m'a fait bénéficier durant ces années de ses conseils et de sa très grande compétence. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée au cours de cette recherche.*

*Je tiens à remercier vivement **Pr. DELLAL AEK**, professeur à l'université de Tiaret, qui me fait l'honneur de sa présence en tant que président de jury, ainsi que **Mr. BENAICHATA Lazreg**, **Mme CHAFAA Meriem** et **Mr CHAIBI Rachid**, maîtres de conférences A, qui m'ont honorés en acceptant d'examiner mon travail.*

*Je remercie très sincèrement **Pr. HERMANN Heilmeyer** et toute l'équipe de laboratoire de Freiberg « Allemagne », ainsi que **Pr. MYKOLA Kharytonov** et **Pr. Serge**, sans oublier bien sûr le responsable de laboratoire de physique **Pr. BELLARBI**; personnel de la faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, de l'université de Tiaret.*

Nous nous excusons d'avoir oublié certaines personnes qui ont collaboré directement ou indirectement à notre formation et la réalisation de ce modeste travail.

En fin que chacun trouve dans ce mémoire l'expression de notre louable confiance.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail
A mon père mon professeur de toujours ;
A ma très chère mère pour leur soutien
et encouragements*

*À mes adorables frères, sœurs pour leur patience,
A tous ceux qui sont proches de mon cœur
À mes proches amis et toute ma grande famille,*

*À toutes les personnes qui ma connaissent
de près ou de loin, Seulement pour leur
existence.*

Khadidja

Résumé

23 écoles primaires situées dans la ville de Tiaret ont été choisies comme sites de prélèvement, afin d'étudier les paramètres aérodynamiques et physico-chimiques des particules fines $PM_{2.5}$. La collecte des $PM_{2.5}$ a été effectuée au matin, à midi et à l'après midi, en présence et en absence des élèves, à l'aide d'un impacteur Dekati à deux étages. Les résultats trouvés, en matière des concentrations massiques (en $\mu g/m^3$) ont montré un gradient de concentrations des $PM_{2.5}$ par typologie de sites. Des concentrations moyennement faibles ont été enregistrés dans les zones proches aux forêts, par contre, les fortes concentrations ont été observés dans les sites urbains exposés au trafic routier, soient respectivement $23.32 \pm 2.77 \mu g/m^3$, $33.57 \pm 3.27 \mu g/m^3$ en hiver. C'est en été que nous avons observé les valeurs faibles, soient $25.33 \pm 2.85 \mu g/m^3$ dans les sites urbains exposés au trafic routier, et $23.78 \pm 1.92 \mu g/m^3$ dans les zones proches aux forêts. La relation concentrations massiques/facteurs météorologique (Température, humidité et vitesse du vent) a été également étudié. Nous constatons également que les fortes concentrations des $PM_{2.5}$ ont été observées aux voisinages des grands axes de circulation routière.

La teneur en métaux lourds dans les particules $PM_{2.5}$ a été déterminée par ICP-MS. Les concentrations maximales de Si, Pb, Zn, Cu, Al et le Ni, sont observées dans les zones à forte circulation en hiver dans le sud-est de la ville, qui sont respectivement de $21.53 \pm 7.87 ng/m^3$, $63.26 \pm 32.25 ng/m^3 \times 10^{-4}$, $54.32 \pm 468 ng/m^3 \times 10^{-3}$, $3.61 \pm 0.21 ng/m^3 \times 10^{-2}$, $24.87 \pm 9.98 ng/m^3$ et $3.48 \pm 1.11 ng/m^3 \times 10^{-5}$. Dont leurs sources principales sont la circulation automobile. Les mouvements physiques des élèves ont un effet non négligeable sur la dispersion des particules dans l'école. Les HAP ont été déterminés par GC-MS. Nous percevons, également, une forte concentration des HAP dans les sites urbains influencés par le trafic, avec une moyenne de $2.97 \pm 2.85 (\mu g/g \cdot 10^{-2})$, $2.67 \pm 3.29 (\mu g/g \cdot 10^{-2})$ et $3.34 \pm 2.41 (\mu g/g \cdot 10^{-2})$ en Acénaphthylène, Pyrène et benzo (a) pyrène respectivement. Les sites de proximité automobile sont instrumentés en période chaude et permettent d'obtenir la signature de la source véhiculaire. Sur les sites proches aux forêts, les réactions d'oxydation pouvant se dérouler pendant le transport atmosphérique, sont considérées comme négligeables. Les prélèvements de l'hiver s'affranchissant de la contribution de la source majoritaire des HAP, permettent de caractériser plus précisément les émissions véhiculaires provenant du trafic.

Ce modeste travail, à pour objectif de répondre à un besoin de connaissance spatialisée du problème de la pollution particulaire en milieu urbain dans la ville de Tiaret.

Mots clés :

Etablissements scolaires, Aérosols $PM_{2.5}$, Trafic routier, Pollution particulaire, Métaux lourds, HAP, Spectroscopie FTiR, Tiaret.

Abstract

23 primary schools located in the city of Tiaret were chosen as sampling sites, in order to study the aerodynamic and physicochemical parameters of PM_{2.5} fine particles. PM_{2.5} collection was conducted in the morning, noon and afternoon, in the presence and absence of students, using a two-stage Dekati impactor. The results found in terms of mass concentrations (in µg / m³) showed a gradient of PM_{2.5} concentrations by site typology. Moderately low concentrations are recorded in areas close to forests, while high concentrations are observed in urban sites exposed to road traffic, respectively 23.32 ± 2.77 ug/m³, 33.57 ± 3.27 ug/m³ in winter. In summer we observed low values of 25.33 ± 2.85 ug/m³ in urban sites exposed to road traffic, and 23.78 ± 1.92 ug/m³ in areas close to forests. The relationship between mass concentrations and weather factors (temperature, humidity and wind speed) was also studied. We also note that the high concentrations of PM_{2.5} have been observed in neighborhoods of major roads.

The heavy metal content in PM_{2.5} particles was determined by ICP-MS. The maximum concentrations of Si, Pb, Zn, Cu, Al and Ni are observed in areas with heavy traffic in winter, in the south-east of the city, which are respectively 21.53 ± 7.87 ng / m³, 63.26 ± 32.25 ng / m³ × 10⁻⁴, 54.32 ± 468 ng / m³ × 10⁻³, 3.61 ± 0.21 ng / m³ × 10⁻², 24.87 ± 9.98 ng / m³ and 3.48 ± 1.11 ng / m³ × 10⁻⁵. Whose main sources are car traffic. PAHs were determined by GC-MS. We also perceive a high concentration of PAHs in traffic-influenced urban sites, with an average of 2.97 ± 2.85 (ug/g.10⁻²), 2.67 ± 3.29 (ug/g.10⁻²) and 3.34 ± 2.41 (ug/g.10⁻²) for Acenaphthylene, Pyrene and benzo (a) pyrene respectively. Automotive proximity sites are instrumented in hot weather and provide the signature of the vehicular source. At sites near the forest, oxidation reactions that may occur during atmospheric transport are considered negligible. Winter withdrawals, free of the contribution of the major source of PAHs, make it possible to characterize more precisely the vehicular emissions resulting from traffic.

This deterministic work developed, with the aim of responding to a need for spatialized knowledge of the problem of particulate pollution in urban areas in the city of Tiaret.

Key Words:

Schools, PM_{2.5}, Aerosols, Road Traffic, Atmospheric Pollution, Heavy Metals, PAHs, FtiR spectroscopy, Tiaret

ملخص:

تم اختيار 32 مدرسة ابتدائية في مدينة تيارت كمواقع لأخذ العينات لدراسة الخصائص الديناميكية والفيزيائية والكيميائية للجسيمات الدقيقة 5.2MP حيث تم إجراء هذه الاقتطاعات في الصباح والظهيرة وبعد الظهر ، بحضور وغياب الطلاب ، وذلك باستخدام أداة itaked. أظهرت النتائج التي تم العثور عليها من حيث تركيزات الكتلة (في ميكروغرام / م³)؛ تدرج في تركيزات 5.2MP حسب تصنيف موقع الاقتطاع. بحيث تم تسجيل تركيزات منخفضة بشكل معتدل في المناطق القريبة من الغابات ، بينما تم رصد التركيزات العالية في المواقع الحضرية المعرضة لحركة المرور ونتائجها على التوالي 2.77 ± 23.32 ميكروغرام / م³ ، 72.3 ± 33.57 ميكروغرام / م³ في فصل الشتاء. اما في الصيف، لاحظنا انخفاض في المواقع الحضرية المعرضة لحركة المرور على الطرق بقيمة 58.2 ± 33.52 ميكروغرام / م³ ، و 23.78 ± 1.92 ميكروغرام / م³ في المناطق القريبة من الغابات. تمت دراسة العلاقة بين تركيزات الكتلة وعوامل الطقس (درجة الحرارة والرطوبة وسرعة الرياح). نلاحظ أيضًا أن التركيزات العالية من MP 5.2 قد لوحظت في أحياء الطرق الرئيسية.

محتوى المعادن الثقيلة في جزيئات PM2.5 تم تحديده بواسطة ICP-MS، بحيث لوحظت أقصى تركيزات السيليسيوم والرصاص و الزنك و النحاس و الالم مويينو النيكل في الدورة وتشلاية الشديدة في مناطق الجنوب الشرقي للمدينة ، والتي تبلغ على التوالي 78.7 ± 35.12 نانوغرام / م³ و 52.23 ± 62.36 ng / 3m³ و $4-01 \times 3m / gn 864 \pm 23.45$ و $3-01 \times 3m / gn 12.0 \pm 16.3$ و $2-01 \times 3m / gn 89.7 \pm 98.42$ و $3m / gn 1 \pm 1.184.3$ و ترتبط هذه الأخيرة غالبًا بحركة السيارات. كما ان تحركات التذيملا لها تأثير كبير علت تشدى الجزيئات في المدرسة. تم تحديد sHAP بواسطة SM-CG. ندرك أيضًا وجود نسبة عالية من AP في H المواقع الحضرية القرنأتم بحركة المرور، بمعدل 58.2 ± 79.2 ميكروغرام/غرام ، 92.3 ± 76.2 ميكروغرام/غرام و 14.4 ± 23.3 ميكروغرام/غرام، افقة للعناصر: الاصيناقتالين و البيران و البانزوبيران على التوالي. تم أيضا اقتطاع عينا في ف تالطقس الحار مع تحداوم ديقع المركبات. في المواقع القريبة من الغابة، تعتبر تفاعلات الأوكسدة التي قد، تجعل من الممكن ا فصونبعات المركبات النوع تجتان حركة المرور بدقة أكبر.

هذا العمل، يهدف للاستجابة للحاجة المعرفية لمشكلة تلوث الجو بالجسيمات الدقيقة في المناطق الحضرية في مدينة تيارت.

الكلمات الجوهرية:

المدارس، الهباء الجوي، حركة المرور في الطرق، التلوث ، المعادن ، تيارت.

Table de matière

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Résumé

Introduction générale.....01

Chapitre 01 : Etude Aérodynamique des particules fines PM_{2.5}

Section I : Partie bibliographique04

1. Généralités sur la pollution atmosphérique.....04

2Aérosols.....05

2.1. Sources de pollution.....05

2.2.Dispersion et transformation des polluants dans l’atmosphère.....07

 a- Conditions de rejet.....07

 b- Influence météorologique et environnementale.....07

 c-Conditions orographiques.....08

 d- Retombées et transformations des polluants.....08

3. Surveillance de la qualité de l’air.....09

3.1.Objectifs de la surveillance de la qualité de l’air.....09

4. L’effet des particules.....09

4.1. Sur le climat.....10

4.2. Sur l’environnement.....10

5. Les directives européennes en matière de particules en suspension.....11

5. Valeurs réglementaires dans le domaine de la qualité de l’air.....11

6.1. Valeurs réglementaires pour l’air extérieur.....11

Section II : Partie expérimentale.....	12
Matériel et méthodes.....	12
1. Zone d'étude.....	12
1.1. Situation géographique des sites de prélèvement.....	13
1.2. Climat.....	16
2. Mise en place du protocole expérimentale.....	15
2.1. Origine du matériel expérimental.....	15
2.1.1. Description d'un impacteur	15
2.1.2. Conditions de mesure.....	16
2.1.3. Principe de fonctionnement.....	16
2.1.4. Description de campagne de prélèvement.....	16
2.1.5. Procédure d'échantillonnage.....	17
3. Choix des sites de prélèvement.....	18
Résultats et discussion.....	19
1. Classe de pollution et cartographie.....	19
1.1. Première période (hiver + automne).....	21
1.2. Deuxième période (printemps + été)	22
2. Cartographie.....	23
3. Relation : concentrations massiques des PM_{2.5} - facteurs météorologiques du milieu.....	24
4. L'effet de temps de prélèvement sur la répartition des PM_{2.5}.....	26
Conclusion.....	28

Chapitre 02 : Métaux lourds et PM_{2.5}

Section I : Partie bibliographique.....	31
1. Composition chimique d'aérosols.....	31
2. Généralités sur les sources d'émission des métaux lourds.....	31
3. Sources de particules.....	32
3.1. Naturelles.....	32
3.2. Anthropiques.....	32

4. Métaux traceurs urbains.....	33
4.1. Métaux issus du trafic routier.....	33
5. Poussieres minérales.....	35
6. Impact des métaux lourds.....	35
6.1. Sur la couche d’ozone	35
6.2. Sur l’écosystème.....	36
6.3. Sur la santé	36
7. Réglementation.....	37
Section II : Partie expérimentale.....	38
Méthodologie.....	38
1. Mesures par ICP –AES et ICP-MS.....	38
1.1. Principe de l’ICP-MS.....	38
2. Technique d’analyse.....	40
Résultats et discussion	40
1. Classes de pollution.....	40
1.1. Période hivernale.....	41
1.2. Période estivale.....	44
2. Evolution saisonniere de la pollution.....	46
3. Variation des métaux au cours de temps de prélèvement.....	48
4. Variation des métaux lourds en fonction de cas et temps de prélèvement.....	49
5. Matrice de corrélation des métaux.....	50
Discussion.....	51

Chapitre 03 : Composition Chimique des PM_{2,5} en HAP

Section I : Partie bibliographique.....	58
2. Transfer.....	58
3. Source et origine.....	58
3.1. Naturelles.....	58
3.2. Anthropiques.....	58

4. Effet et toxicite.....	59
4.1. HAP et santé humaine.....	60
5. Réglementations existantes et valeurs cibles.....	60
Section II : Partie experimentale.....	61
M éthodologie.....	61
Principe de GC/MS.....	61
Technique d'analyse.....	61
Résultats et discussion.....	63
1. 1. Classes de pollution.....	63
2. 2. Variations saisonnieres des concentrations en HAP.....	64
3. 3. Evolution des HAP en fonction de classes de pollution.....	66
4. 4. Matrice de corrélation des HAP.....	68
5. 5. Caractérisation de source de pollution.....	69
Discussion.....	70
* Comparaison moteur a essence/moteur diesel et systèmes de dépollution associes.....	70

Chapitre 04 : Composition Inorganique des PM_{2.5}

Section I : Partie bibliographique.....	72
1. Généralite.....	73
2. Aérosol inorganique.....	73
3. Analyse des aérosols.....	74
4. Pollution hivernale.....	74
5. Pollution estivale.....	75
6. Les proprietes hygroscopiques des particules.....	75
Section II : partie expérimentale.....	75
Méthodologie.....	75
1. Matériel utilisé.....	75
1.1.Principe de la Spectroscopie FTiR-ATR.....	75

Résultats et discussion.....	76
Analyses spectroscopique des échantillons.....	76
1. Période hivernale.....	77
2. Période estivale.....	79
3. Variation saisonniere.....	80
4. Dosage des composés (Ammonium, phosphates et sulfates).....	81
4.1. Classes de pollution.....	81
4.2. Evolution des ions (Nitrate, Ammonium et Phosphate) pendant le prélèvement.....	82
Discussion.....	83
a. Les particules diesel.....	84
b. Les particules minérales.....	85
c. Facteurs liés à la route.....	85
d. Facteurs climatiques.....	85
aérosols inorganiques.....	86

Conclusion générale et perspectives

Références bibliographiques

Liste des abréviations

Al : Aluminium
As : Arsenic
AOD : *Aérosols Optical Depth (Épaisseur optique des aérosols)*
AOS: *Aérosols organiques secondaires*
AOT: *Aerosols Optical Thikness*
Bap : *Benzo(a)pyrène.*
BC: *Black Carbone (Carbone Noir)*
Br: *Brome*
CIRC : *centre international de la recherche sur le cancer*
CO : *Carbone Organique*
Co: *Cobalt*
COV : *Composés organiques volatils.*
GPL : *Gaz de pétrole liquéfié*
Cd : *Cadmium*
Cr: *Chrome*
Cu : *cuivre*
Dp50 : *Diamètre de coupure 50.*
EC : *Carbone Élémentaire*
ERO : *espèces réactives de l'oxygène*
ETM : *Eléments trace métalliques*
HAP : *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*
H2SO4 : *Acide Sulfurique.*
HCSP : *Haut Conseil de la Santé Public*
INVS : *Institut de Veille Sanitaire*
MO : *matière organique*
MOP : *Matière Organique Particulaire*
NP : *nanoparticules*
NH3 : *ammoniac*
NOX : *les oxydes d'azote*
SO2 : *Dioxyde de Soufre*
PM : *Particulate Matter*
PUF: *Particule Ultra Fines*
NaCl : *Chlorure de Sodium*
KCl : *Chlorure de Potassium*
MgCl : *Chlorure de Magnésium*
Ni: *Nickel*
Sb : *Antimoine*
Se : *sélénium*
Si : *silicium*
SO2 : *Dioxyde De Soufre.*
Fe: *Fer*
Rh: *Rhodium*
TSP : *particules totales en suspension*
OMS : *organisation mondiale de la santé*
Pb : *Plomb*
PM10 : *Particule Minérale à 10 µm.*
POP : *Produits Organiques*
Persistants. SIA : *aérosols inorganiques secondaires* *WHO*:
Wealth Human Organisation *Zn*:
Zinc

* *r* est significatif à 5% ; ** *r* est significatif à 1% ; *** *r* est significatif à 1/1000

Liste des tableaux

Tableau 1 : Statistique élémentaire des classes de pollution obtenues par la classification automatique	20
Tableau 2 : Eléments caractéristiques émis par diverses sources de combustion (Morawska et al ; 2002, Godoy et al. 2005)	33
Tableau 3 : Concentration des métaux classés cancérogènes dans les particules diesel ou essence, Pulles et al ; 2012.....	35
Tableau 4 : Réglementation européenne pour As, Cd, Ni et Pb dans les particules PM10 Dans l'air ambiant.....	37
Tableau 5 : Statistique descriptive des métaux trouvés en présence des élèves au période hivernale (ng/m3)	41
Tableau 6 : Statistique descriptive des métaux trouvés en absence des élèves au période hivernale (ng/m3)	43
Tableau 7 : Statistique descriptive des métaux trouvés en présence des élèves au période estivale.....	45
Tableau 8 : Statistique descriptive des métaux trouvés en absence des élèves au période estivale	47
Tableau 9 : Matrice de corrélation des métaux lourds.....	50
Tableau 10 : Statistiques descriptive des classes de pollution par les HAP.....	61
Tableau 11 : Matrice de corrélation des HAP.....	66
Tableau 12 : Résultat du rapport [BaA] / [BaP] calculé dans les deux périodes de prélèvement.....	67
Tableau 13 : Statistique descriptive des classes de pollution par les composés inorganiques (Ammonium, Nitrate et Phosphate)	81

Liste des figures

Figure 1 : Taille des (PM). Source: American Lung Association (American L, 2015)	06
Figure 2 : Localisation de la zone d'étude.....	13
Figure 3 : Diagramme de la séquence opératoire des mesures effectuées sur le terrain.....	14
Figure 4 : l'appareillage de prélèvement « Impacteur DEKATI (Dekati Ltd, 2012 + pompe à pression) »	15
Figure 5 : Technique d'installation du filtre.....	17
Figure 6 : Echantillon de PM _{2.5} collecté.....	17
Figure 7 : situation géographique des sites de prélèvement (Google Earth, 2017)	18
Figure 8 : Classes de la pollution par aérosols PM _{2.5} selon la classification automatique.....	19
Figure 9 : Cartographie des concentrations massiques des PM _{2.5} dans les deux périodes en présence et en absence des élèves.....	22
Figure 10 : Analyses de corrélation ACC entre les facteurs météorologiques (température, vitesse du vent et humidité) et la concentration massique en PM _{2.5}	24
Figure 11 : l'analyse de variance factorielle de deux périodes en présence et en absence des élèves au : matin, midi et au soir.....	25
Figure 12 : Schéma de principe d'une source ICP-MS.....	39
Figure 13 : Appareillage d'ICP-MS utilisé pour les analyses des métaux lourds.....	40
Figure 14 : Concentrations des différents métaux lourds analysés de PM _{2.5} prélevés au période hivernale (Hiver+ Automne) et estivale (Eté + Printemps)	46
Figure 15 :Variation des Concentrations en métaux lourds au cours de temps de prélèvement pendant les deux périodes.....	48
Figure 16 : Variation des métaux en fonction de Cas et temps de prélèvement dans les deux périodes.....	49
Figure 17 : Appareillage GC/MS utilisé pour les analyses des HAP.....	60
Figure 18 : Evolution des HAP en fonction de temps de prélèvement.....	62
Figure 19 : Teneurs en HAP dans les différentes classes de pollution.....	64
Figure 20 : Chromatogramme GC/MS d'un échantillon (le signal a été normalisé par rapport au pic le plus intense)	65
Figure 21 : Spectroscopie FTiR-ATR utilisé pour les analyses des composés inorganiques.....	76
Figure 22 : Echantillons des PM _{2.5} analysés par FTiR.....	76
Figure 23 : Echantillons des PM _{2.5} analysés par FTiR pendant la période Hivernale.....	77
Figure 24 : Echantillons des PM _{2.5} analysés par FTiR pendant la période Estivale.....	79
Figure 25 : Evolution des ions (Nitrate, Ammonium et Phosphate) pendant le prélèvement.....	82

Introduction générale

Introduction générale

L'explosion démographique, le développement des activités humaines de type industriel, agricole et l'essor des transports étaient synonymes de progrès, de modernité et d'enrichissement. Mais depuis, la prise de conscience quant aux conséquences environnementales n'a cessé de croître. En effet, de grandes quantités de substances chimiques sont relâchées dans l'environnement, la plupart d'entre elles étant considérées comme dangereuses. L'introduction de ces composés implique des risques sérieux non seulement pour l'environnement et les organismes vivants, mais aussi pour la santé humaine.

Parmi les polluants atmosphériques, les particules fines ; qui jouent un rôle important dans l'aggravation de la qualité de l'air dans les zones urbaines. Des recherches épidémiologiques et toxicologiques ont permis de mettre en évidence une association entre la variation des niveaux ambiants de particules atmosphériques urbaines et l'augmentation de la mortalité et de la morbidité liés à des problèmes respiratoires et cardiovasculaires (la mortalité, la morbidité et le cancer du poumon) (Turner et al ; 2011 ; Dominici et al ; 2004, Lippmann et al ; 2000).

Les particules fines $PM_{2,5}$, en raison de leur faible diamètre, inférieur à $2,5\mu m$ (Particulate Matter 2.5, $PM_{2,5}$), sont capables de pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire et d'y exercer des effets néfastes surtout chez l'enfant. Cette pénétration initie un ensemble de réactions physiopathologiques qui peuvent aboutir aux pathologies respiratoires " asthme" (Michael et al ; 2013), Donc elles étaient considérées plus toxiques que les particules grossières (Bengalli et al ; 2013).

Ces problèmes peuvent être extrapolés en Afrique où le taux de croissance urbaine est plus élevé au monde, mais où les systèmes de mesure de la qualité de l'air sont quasi inexistants. L'OMS a rapporté que près d'un quart de la totalité des décès survenus en Afrique en 2002 seraient attribuables à des facteurs de risque liés à l'environnement, dont 40000 décès directement liés à la pollution de l'air (WHO, 2006). Si le transport en Afrique joue un rôle vital dans le développement des zones urbaines et de la croissance économique en général, en permettant l'accès aux infrastructures commerciales et publiques, il constitue cependant l'un des facteurs principaux de la pollution atmosphérique urbaine (Banque Mondiale, 2003). L'importation des véhicules d'occasion souvent vétustes, dont l'âge moyen est de 10 ans, augmente sans cesse le parc automobile (Banque Mondiale, 2003). Le PNUE a estimé que plus de 90% de la pollution atmosphérique des villes de ces pays sont attribués aux émissions automobiles, aggravée par le nombre élevé de vieux véhicules ainsi que par leur mauvaise maintenance, des infrastructures inadéquates et des carburants de piètre qualité (PNUE, 2011).

Le trafic automobile est particulièrement dense, les véhicules, dans leur grande majorité sont vétustes et utilisent du carburant diesel notamment dans le secteur des transports en commun. Les conséquences d'une telle urbanisation mal maîtrisée sont, entre autre, une dégradation manifeste de la qualité de l'air dont les transports restent les principaux responsables (Banque Mondiale 2003).

Certes, des études ont été menées à Tiaret portant sur les émissions d'oxydes d'azote et la surveillance de la qualité d'air ; (Omar et al ; 2015, Maatoug et al ; 2012, Maatoug et al ; 2010, Maatoug et al ; 2007), sur les particules fines (PM) (Safa, 2018) et sur l'impact du trafic automobile sur les enfants. Mais aucune étude à ce jour n'a encore porté sur les particules fines (PM_{2.5}) et leur toxicité *in vitro*. En effet, les particules atmosphériques demeurent parmi les principaux polluants émis par les véhicules ce qui leur rend un indicateur de pollution.

C'est dans cette perspective que s'inscrit l'objectif de ce travail, qui contribue à l'étude de particules fines PM_{2.5} collectées dans la ville de Tiaret, sur les sites urbains, urbains influencé par le trafic routier et sur sites proches à la forêt (périurbain). En quantifiant la concentration massive de ces aérosols, sa composition en métaux lourds et en HAP. Par ailleurs, déduire la relation de ces particules avec le trafic routier afin de déterminer l'influence de la construction urbaine sur la dispersion de ces particules. Pour ce faire, nous avons effectués des prélèvements de particules atmosphériques (PM_{2.5}) par impactions en utilisant un impacteur en cascade DEKATI à deux étages sur 23 établissements éducatifs en deux périodes distinctes «hivernale et estivale».

Pour atteindre le but compté dans cette étude, le contenu de cette thèse a été articulé autour de plusieurs chapitres. Chaque chapitre est composé de deux sections principales. La première rapporte les généralités d'analyse bibliographique qui rappelle le contexte de l'étude de chaque chapitre, La deuxième section présente la partie expérimentale qui expose principalement les moyens et les techniques utilisées pour réaliser ce travail, ainsi la discussion des résultats obtenus.

Cette présente étude inclut quatre chapitres fondamentaux, dont le premier présent des informations générales sur l'étude aérodynamique des particules fines. Les métaux lourds et PM_{2.5} ont été adoptée au niveau du chapitre deux, suivi de la composition chimique des PM_{2.5} en HAP évoquées dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre définit la composition inorganique des PM_{2.5} par la technique spectroscopique FTiR. La mise en place du protocole expérimental, la présentation et la discussion des résultats de l'étude ont été présentés dans chaque chapitre de ceux ci.

Enfin, nous concluons sur l'état actuel de la pollution particulaire dans la ville, et nous présenterons des perspectives qu'ouvre ce travail pour des éventuelles extensions de cette pratique.

Chapitre 01
Etude aérodynamique des
particules fines PM2.5

Section I : partie bibliographique

Dans ce chapitre introductif, nous faisons un point sur les connaissances actuelles et les principales avancées sur l'aérodynamie des aérosols, il est dédié à la présentation des notions fondamentales sur les aérosols et leurs propriétés, Dans la première section. La deuxième section présente une étude aérodynamique sur plusieurs sites situant en tissu urbain et au trafic routier et d'écrite en vue cartographique présentant les différents classes de pollution.

1. Généralités sur la pollution atmosphérique

La qualité de l'air est un enjeu de santé publique et cette section comporte un rappel des causes et des enjeux liés à la qualité de l'air, et une description des phénomènes qui entrent en jeu aux différentes étapes de la chaîne de pollution (émission, dispersion, exposition) aux polluants atmosphériques. La pollution de l'air ambiant extérieur dépend des sources d'émission locales mais aussi de la diffusion et du transport des polluants, conduisant à une distribution très irrégulière de ceux-ci.

La pollution est d'autant plus difficile à évaluer que les polluants émis directement par les sources et désignés comme « polluants primaires » sont transformés, selon leur stabilité chimique, par des réactions chimiques et photochimiques en d'autres espèces chimiques dites « polluants secondaires ». On doit ainsi prendre en compte la nature et la concentration des polluants primaires émis, leur diffusion, leurs transformations chimiques éventuelles et les retombées au sol parfois très loin des sources. Dans les pays développés, la qualité de l'air extérieur est très surveillée et fait l'objet d'une réglementation contraignante. Si de telles mesures exhaustives ont été menées en Europe de l'Ouest et en Amérique du Nord, il est très loin d'en être de même en Afrique, particulièrement en Afrique de l'Ouest. Seuls quelques travaux ponctuels, sont relevés dans la littérature.

Il existe de nombreuses définitions de la pollution atmosphérique, parmi celles-ci nous citons les suivantes :

Définition de la communauté économique européenne : Il y a pollution de l'air lorsque « la présence d'une substance étrangère, ou une variation importante dans la proportion de ses constituants, est susceptible de provoquer un effet nuisible, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer une gêne (Quénel et al ; 2003). En pratique, il peut s'agir de l'introduction de substances nouvelles ou, cas le plus fréquent, du rejet de composés déjà présents à l'état naturel mais dont nous modifions par nos activités les concentrations dans le milieu aérien.

La définition de l'OMS (Elichegaray C, 2008): La pollution de l'air est la présence de substances contaminants ou polluantes dans l'air à une concentration qui affecte la santé humaine ou son bien-être, ou qui produit d'autres désagréments.

Selon l'US EPA (WHO, 2005): Un polluant de l'air est une substance dans l'air qui peut causer des dommages à l'homme ou l'environnement. Les polluants peuvent être naturels ou d'origine humaine et peuvent prendre la forme de particules solides, des gouttelettes ou des gaz. Ces polluants sont divisés en plusieurs groupes, y compris les matières particulaires, les composés organiques volatils (COV) et composés halogénés.

2. Aérosols

Sont des particules solides ou liquides en suspension dans l'air. La génération d'aérosols peut être de nature primaire (introduite directement dans l'atmosphère sous forme de particules par des processus mécaniques ou thermiques) ou secondaire (formée dans l'atmosphère par des processus de transformation/réaction des gaz en particules) (Chow et Watson, 1998; WHO-Europe, 2006). Parmi les aérosols secondaires d'origine anthropique, on peut citer ceux provenant de l'oxydation (chimiques ou photochimiques) des dérivés gazeux de l'azote et du soufre tels que NO_x, NH₃, SO₂, transformés en nitrates, ammoniums et sulfates particulaires et ceux, issus de la conversion de composés organiques volatils (EPA- USA, 2004).

Les particules résultent essentiellement d'émissions naturelles (érosion des sols, embruns, volcanisme, feux de forêts,...) ou anthropiques (activités humaines industrielles ou agricoles, transport, chauffage, construction,...). L'ensemble des particules en suspension présente une large gamme de tailles pouvant varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres (Renoux et Boulaud, 1998).

2.1. Sources de pollution

Les sources de particules ou "aérosols" sont nombreuses. Elles peuvent être d'origines anthropiques, marines, biogéniques, volcaniques, Ou liées à l'activité humaine qui proviennent majoritairement :

- de la combustion de combustibles (production et transformation de l'énergie, chauffage des particuliers principalement par la biomasse...),
- du transport automobile (échappement, usure, frottements...)
- ainsi que des activités agricoles (labourage des terres...) et industrielles très diverses (fonderies, verreries, silos céréaliers, incinération, exploitation de carrières,...).

Leur taille (fig.1) et leur composition sont très variables. On distingue ainsi trois classes granulométriques de particules en fonction de leurs diamètres aérodynamiques :

- Grossières (PM₁₀) dont le diamètre aérodynamique médian est inférieur à 10 µm (fraction inhalable). Issues de processus mécaniques (remises en suspension, érosions, etc.), leur composition est en général celle du matériau d'origine ;
- Fines (PM_{2,5}) dont le diamètre aérodynamique médian est inférieur à 2,5 µm (progressent plus profondément dans l'appareil respiratoire). Elles se forment notamment à la suite de chocs entre particules plus petites, et par condensation de gaz sur les particules ; Les émissions de ces particules sont dues majoritairement aux émissions des résidences d'habitation et de l'activité tertiaire, suivies par celles de l'industrie manufacturière et du transport routier (Alvarez et al, 2013).
- Ultrafines (PUF ou PM1) dont le diamètre aérodynamique médian est inférieur à 0,1 µm. Leur durée de vie est brève car elles disparaissent en grossissant par coagulation entre elles ou avec des plus grosses. Elles incluent les particules liées aux combustions (notamment le carbone suie, des métaux...), et des particules secondaires organiques et inorganiques formées directement dans l'atmosphère à partir de gaz précurseurs. Elles sont considérées comme des marqueurs d'exposition aux émissions d'échappement automobile fraîchement émises (Borgese et al, 2011).

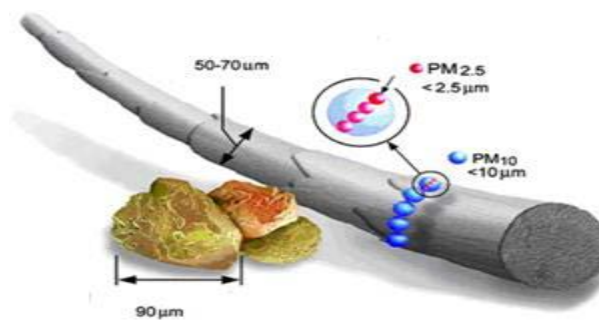


Figure. 1 : Taille des (PM). Source : American Lung Association (American L, 2015).

Dans leur étude synthétique, Karagulian et al (Karagulian et al, 2015), ont examiné les informations portées par plusieurs études locales à travers le monde pour estimer les principaux contributeurs aux particules ambiantes dans les villes de différentes régions du monde. Ils ont montré que le trafic est la principale source contributrice des PM_{2,5} urbaine dans plusieurs régions : Inde (37%), Asie du Sud-Est (36%), Europe du Sud Ouest (35%), Asie du Sud (34%), Brésil (33%) et le reste des Amériques (30%).

Toujours dans l'étude faite par Karagulian et al. en 2015, 25% des (PM₁₀) en milieu urbain proviennent du trafic, 18% des activités industrielles, 15% provenant de la combustion domestique, 20% de sources d'origine anthropique non spécifique, et 22% d'origine naturelle. Au niveau régional, le trafic montre une contribution plus élevée aux PM₁₀ plus qu'aux PM_{2.5} dans le reste des Amériques (38%), Afrique et Inde (34%), Etats-Unis (30%, sur la base d'une seule étude. Europe de l'Ouest (28%) et la région Nord de la Chine (25%).

Dans le secteur des transports, on estime que les véhicules diesel contribuent très largement aux émissions routières de particules (Chikhi et al; 2014).

2.2. Dispersion et transformation des polluants dans l'atmosphère

Les processus qui régissent la pollution atmosphérique s'échelonnent en plusieurs étapes. Le processus commence par l'émission des polluants, rapidement suivi de leur dispersion puis de la phase de transformation chimique (Xia Q et al ; 2012).

La dispersion et le transport des polluants atmosphériques dépendent de plusieurs paramètres : les conditions de rejet, les conditions météorologiques et les conditions orographiques. Ces différents facteurs sont utilisés dans la modélisation de la pollution atmosphérique (Mayer et al ; 2008). Ce sont des outils indispensables pour évaluer l'impact d'une source de pollution dans l'environnement, concevoir les réseaux d'échantillonnage, aider à la décision, faire des études de risque et de simuler une pollution accidentelle.

A- Conditions de rejet

Les conditions de rejet dépendent des propriétés physico-chimiques du polluant (pression de vapeur, stabilité chimique, points d'ébullition, de fusion, solubilité dans l'eau), du mode d'émission, des caractéristiques de la source, du déplacement du nuage, des échanges thermiques.

- Nature du polluant (gaz lourds, gaz légers et gaz neutres).

Modes d'émission de la source : les sources des polluants sont caractérisées par leur surface, leur altitude par rapport au sol, leur durée (sources intermédiaires ou continues), leur emplacement (fixes ou mobiles).

- Déplacement du nuage, échanges thermiques.

- Différentes phases de dispersion.

B- Influence météorologique et environnementale

La dispersion des polluants généralement émis à moins de 100 m au-dessus du sol dépend des conditions météorologiques. Leur évacuation peut se faire horizontalement par le vent et

Verticalement grâce à la turbulence atmosphérique (Gómez-Moreno et al ; 2011). En saison estivale, la concentration d'O₃ tend à être élevée en raison de l'ensoleillement, avec des pics survenant en milieu de journée. En saison hivernale la pollution acido-particulaire est majorée par l'humidité et une pression atmosphérique élevée. De plus les conditions atmosphériques qui majorent la nocivité des polluants peuvent amplifier la réponse inflammatoire liée aux allergènes et aux virus, créant un risque de cumul de facteurs de risque d'exacerbation de l'asthme (Strickland et al ; 2010).

Selon des études faites, le vent et l'humidité relative sont les deux paramètres météorologiques qui influencent le plus la dispersion des polluants (Kumar et al ; 2008). La température agit sur la chimie des polluants : le froid diminue la volatilité de certains gaz alors que la chaleur estivale favorise la formation photochimique de l'ozone.

La turbulence atmosphérique traduit par des mouvements à petite échelle dus à la variation de la vitesse du vent dans le temps et l'espace autour d'une valeur moyenne et de sa direction (Araina et al ; 2007). La vitesse du vent augmente avec le gradient de pression et avec l'altitude, les différents obstacles ralentissant sa vitesse près de la surface du sol. Par leur grande vitesse, les vents forts provoquent une grande dilution des polluants et, par conséquent, des concentrations très faibles (Mayer et al ; 2008).

La vitesse du vent varie entre le jour et la nuit. Le jour, la convection thermique ramène au sol l'air qui se déplace en altitude et les vents de surface sont renforcés. La nuit la convection thermique est plus faible et les vents d'altitude sont renforcés.

Par leur direction, les vents interviennent dans les variations des concentrations des polluants.

C-Conditions orographiques

La topographie locale d'un site influence aussi la circulation des masses d'air due à une action dynamique et thermique. Par vent faible, l'influence du relief local est prépondérante et des brises apparaissent au gré des contrastes thermiques.

D- Retombées et transformations des polluants

Au cours de leur transport, de nombreux polluants participent à des réactions chimiques et photochimiques et sont souvent transformés en produits plus toxiques qui retombent sur le sol sous forme de dépôts :

- secs en absence de précipitations : Ce sont des retombées dues en partie à la gravité et aux interactions chimiques au niveau du sol comme l'adsorption sur la surface des plantes. Ils se manifestent à une distance proche des sources (10 km).

- humides : correspondent aux retombées des polluants incorporés au sein des précipitations (pluie, neige, brouillard). Ils peuvent être ressentis à de grandes distances et dans des zones non polluées.

Les dépôts de composés acidifiants (NH_3 , NO/NO_2 et NO_2) se font pour une bonne part sous forme de dépôts secs gazeux par adsorption sur la surface externe des plantes.

3. Surveillance de la qualité de l'air

La surveillance de la qualité de l'air ne constitue pas une fin en soi mais un moyen d'investigation destiné à montrer les endroits où la pollution de l'air est excessive.

3.1. Objectifs de la surveillance de la qualité de l'air

Par la mesure de certains indicateurs (polluants), un dispositif de surveillance doit permettre d'apprécier cette situation en tenant compte des cibles potentielles (santé, végétaux, bâtiments) et des sources d'émissions (pôles d'activité, trafic automobile...).

Si l'objectif de la surveillance est la connaissance de l'exposition des personnes et privilégie l'aspect « effets sur la santé », un dispositif de surveillance doit répondre simultanément à de multiples objectifs dont les principaux sont les suivants :

- 1) Permettre le suivi *spatiotemporel* de la pollution atmosphérique afin de situer la qualité de l'air par rapport à des critères d'exposition et des valeurs réglementaires ou sanitaires (objectifs de qualité OMS) ;
- 2) Dégager les tendances et donc les priorités d'action ;
- 3) Contribuer à la sensibilisation du public et son information, notamment lors des pics de pollution ;
- 4) Mieux comprendre les phénomènes de pollution atmosphérique et être un point d'appui à la recherche dans ce domaine.

4. L'effet des particules

PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ ont largement été étudiés depuis une vingtaine d'années et ont mis en évidence un lien à court-terme et à long-terme entre les concentrations ambiantes en particules et la survenue ou l'aggravation de pathologies cardio-respiratoires, pouvant aller jusqu'au décès (Prouvost et Declerco, 2004). Plusieurs travaux ont également montré une association positive entre la pollution atmosphérique et la mortalité pour causes respiratoires. L'exposition à la pollution de l'air semble en outre avoir plus d'effet à long terme sur la mortalité respiratoire que sur la mortalité totale ou cardiovasculaire (INVS, 2008).

4.1. Sur le climat

Outre les risques pour la santé, les poussières ont un impact non négligeable sur le climat (IPCC, 2001). Elles ont un effet direct sur le bilan radiatif de la terre : certaines particules comme les particules de carbone absorbent le rayonnement solaire entraînant un réchauffement local de l'air alors que d'autres particules réfléchissent la lumière impliquant un refroidissement. Ces particules peuvent agir également de manière indirecte sur le climat : la formation des gouttelettes d'eau contenues dans les nuages a besoin d'un noyau de condensation que constituent les particules. Sans particules, il n'y aurait pas de nuages. Une augmentation de la quantité de particules dans l'air ambiant aurait donc pour conséquence l'augmentation du nombre de gouttelettes d'eau dans l'atmosphère et donc de la nébulosité entraînant un refroidissement au niveau du sol. De plus, la présence de particules dans l'atmosphère augmente la quantité du rayonnement solaire diffus au détriment du rayonnement solaire direct, ce qui influence la photosynthèse. Il est difficile actuellement de dire quel est l'effet global des particules sur le climat du fait des effets antagonistes de ces particules.

L'analyse des données météorologiques provenant de 3250 stations météo a permis de constater que la visibilité de type « ciel clair » au-dessus des continents a globalement diminué entre 1973 et 2007. L'Europe s'avère être le seul continent où les niveaux d'aérosols ont globalement diminué (Wang, 2009).

4.2. Sur l'environnement

En milieu urbain, les dépôts de particules dégradent le patrimoine immobilier, dont le patrimoine architectural historique, en causant altération et dégâts esthétiques qui entraînent des frais de nettoyage et d'entretiens considérables. Il est cependant difficile de chiffrer les dégâts dus aux particules étant donné que celles-ci sont généralement associées à des nuisances par d'autres polluants : SO₂, pluie acide (Mira, 2007).

Les particules fines peuvent être absorbées par les plantes ou se déposer sur le sol. Leur degré de toxicité dépend de leur composition chimique et de leur éventuelle association à d'autres polluants (métaux lourds, HPA, ...). Ces particules peuvent par conséquent porter atteinte à la biosphère, directement ou via la chaîne alimentaire qui est liée aux organismes pollués (Cristina.G et al ; 2017).

5. Les directives européennes en matière de particules en suspension

Afin de minimiser l'impact de l'activité humaine sur la santé, l'Union Européenne a mis en place des valeurs guides qui concernent non seulement les émissions des substances polluantes par certains secteurs (industries, processus de combustion, incinération des déchets...) mais aussi les concentrations de ces polluants dans l'air ambiant. Les points ci-après constituent un zoom avant sur la réglementation des particules.

Pour rappel, contrairement aux valeurs cibles, les valeurs limites ont force de loi et ne peuvent pas être dépassées

6. Valeurs réglementaires dans le domaine de la qualité de l'air

6.1. Valeurs réglementaires pour l'air extérieur

En 1987, le terme PM10 apparaît comme un indicateur pour la norme sur l'air aux Etats-Unis suivi par les PM_{2,5} en 1997 (Wilson et al; 2002). En Europe on utilise les deux normes caractérisant les particules PM10 (EN 12341, 1999) et PM_{2,5} (EN 14907, 2005) permettant de répondre aux exigences de la directive européenne 2008/50/CE. Selon ces normes, les valeurs limites de PM10 pour 24h et annuelles sont respectivement de 40 µg/m³ et 50 µg/m³.

La valeur limite annuelle pour les PM_{2,5} est de 25 µg/m³, fixée par cette directive doit être appliquée à partir de 2015.

Dans le cadre réglementaire de la pollution atmosphérique, l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé ou WHO - World Health Organization) et le CEN (Comité Européen de Normalisation ou ECS - European Committee for Standardisation) distinguent donc deux granulométries de particules (les PM₁₀ et les PM_{2,5}) qui jouent un rôle essentiel au niveau sanitaire. Ces deux fractions particulières, les PM_{2,5}(principalement les particules fines) et les PM₁₀ (particules fines et grosses) sont considérées comme des indicateurs de l'effet sur la santé tel que l'augmentation de la mortalité(WHO-Europe,2003).

Section II : partie expérimentale

Des nouvelles stratégies prévoient justement une évaluation des teneurs en polluants atmosphériques sur l'ensemble du territoire étudié. Il en résulte un effort à fournir en termes de couverture, en particulier dans les zones urbaines qui sont dépourvues de stations de mesures automatiques sur nos villes.

Pour cette raison, nous cherchons à mettre une méthode basée essentiellement sur l'utilisation d'un impacteur, dans une zone urbaine, urbain exposé au trafic routier dense, et autre proche à la forêt (zone périurbaine) dans le but d'évaluer la pollution atmosphérique.

Cette partie va donc décrire les différentes étapes et le matériel utilisés dans le prélèvement et la quantification des particules PM_{2,5}, collectés dans l'air extérieur généralement, et plus particulièrement ceux qui ont été mis en œuvre dans le cadre de cette thèse afin de caractériser les polluants atmosphériques particuliers présents dans l'air extérieur des écoles.

Matériel et méthodes :**1. Zone d'étude**

L'étude a été réalisée dans la ville de Tiaret. Cette ville se trouve au Nord-Ouest de l'Algérie entre la chaîne Tellienne au Nord et la chaîne Atlassienne au Sud, à une altitude de 980 m en moyenne (Fig.2). Le climat est de type méditerranéen semi-aride avec des précipitations moyennes annuelles de 400 mm/an.

Les vents prédominants viennent de l'Ouest et du Nord-Ouest, leurs vitesses moyennes varient de 3 à 4 m/s. La ville de Tiaret compte plus de 200 km de réseau routier urbain. Le parc automobile de la Wilaya est constitué de 156 952 véhicules, tous types confondus, et 71.33 % de ces véhicules sont des voitures à essence et 26% voitures à diesel (DST).

Ce parc est très hétérogène du fait de la variété des véhicules qui le constituent (véhicule particulier ou utilitaire, essence ou diesel, récent ou âgé, etc.). Sur ce total, les voitures neuves (de 0 à 5 ans) ne représentent que 12 % du parc, en revanche, les voitures de plus de 10 ans représentent 75 %. Or, Ce sont justement ces véhicules âgés qui sont les plus polluants (Zyrichidou et al ; 2015).

1.1. Situation géographique

La région de Tiaret est située à l'Ouest du pays, elle s'étend sur une superficie de 20.086.64 km², c'est une région localisée dans les hauts plateaux de l'Algérie, à l'Ouest entre les chaînes Telliennes au Nord et la chaîne Atlassienne au Sud.

La wilaya de Tiaret est caractérisée par un relief varié et une altitude comprise entre 800 et 1200m. C'est une région à vocation Sylvo -Agro- Pastoral, elle est délimitée par plusieurs wilayas (fig.2) à savoir :

- Nord : Tissemsilt et Relizane
- Sud : Laghouat
- Ouest : Mascara et Saida
- Est : Djelfa et Médéa

Selon cette position, on peut dire que la région de Tiaret apparait comme étant un centre de liaison important entre plusieurs régions, et point de contact entre le Sud et le Nord.

Son étendue confère à son espace un caractère hétérogène :

- une zone montagneuse au Nord ;
- de hautes plaines au centre ;
- des espaces semi-arides au Sud.

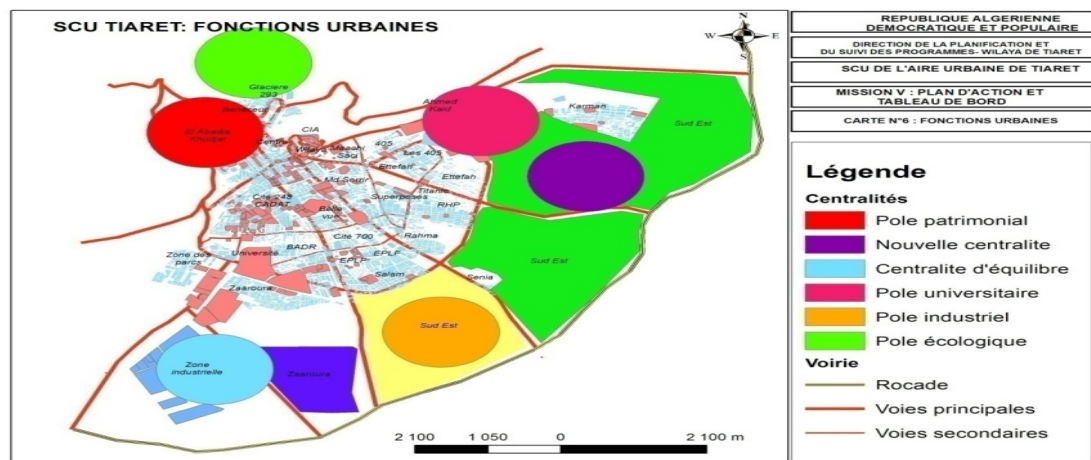


Figure 2 : Localisation de la zone d'étude (DERT, 2017)

1.2. Climat

La wilaya se caractérise en général par un climat de type méditerranéen contrasté avec une saison estivale alternant avec une saison hivernale pluvieuse, fraîche sinon froide. Il s'agit cependant d'une forme particulière :

Des précipitations faibles présentant une grande variabilité inter mensuelle et interannuelle ; des régimes thermiques relativement contrastés de type continental.

Mise en place du protocole expérimentale

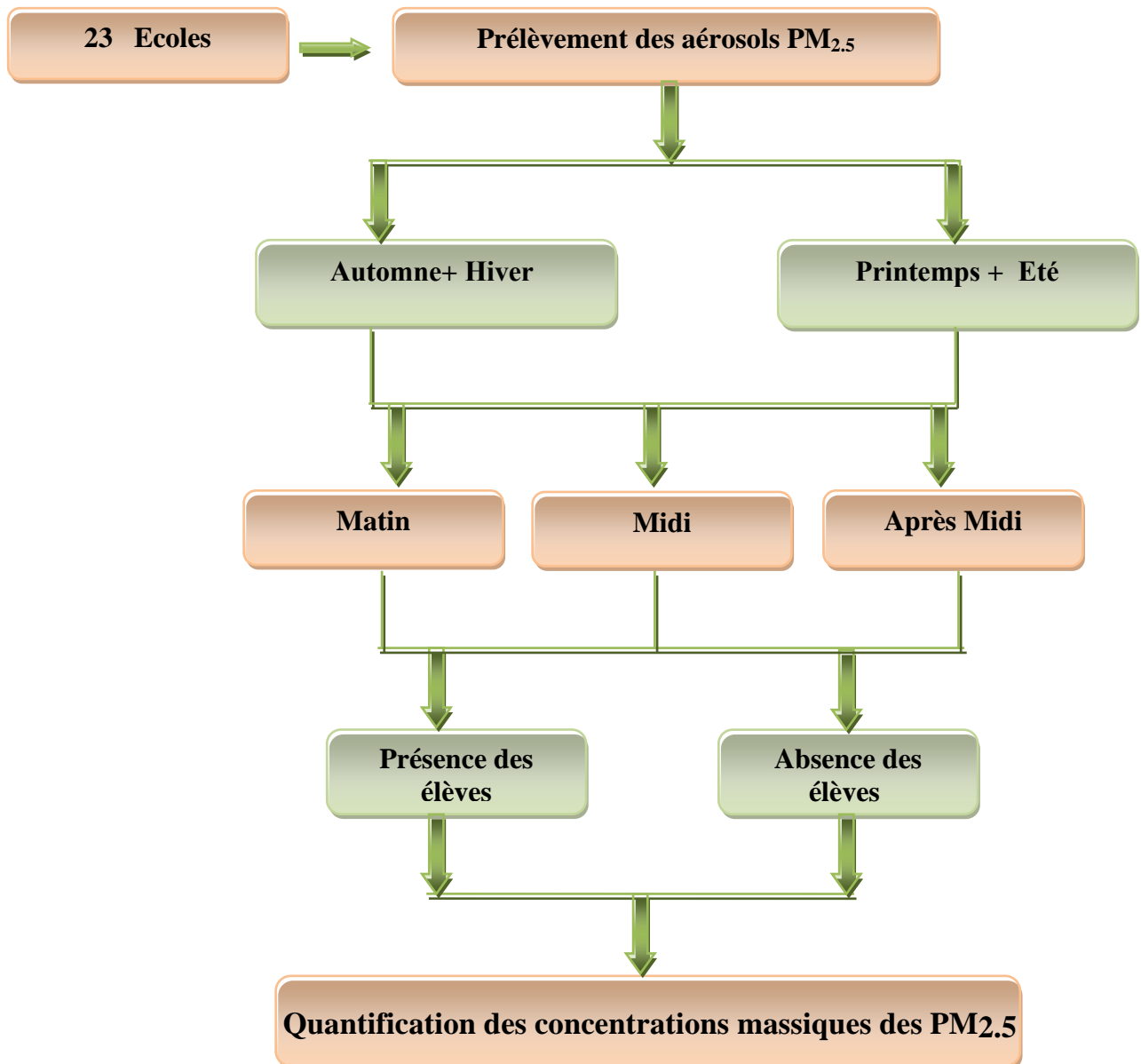


Figure 03 : Diagramme de la séquence opératoire des mesures effectuées sur le terrain

1.3. Origine du matériel expérimental

Dans cette étude, un dispositif expérimental appelé un impacteur a été utilisé, afin d'estimer les concentrations des aérosols PM_{2.5} accumulés dans les différents endroits.

Le but de cette étude consiste à collecter les PM_{2.5}, par un impacteur de type Dekati® PM10 à deux étages (ISO23210, www.dekati.com,2017), afin de déterminer les concentrations massiques des

PM_{2,5} dans les écoles primaires de la ville de Tiaret. Sur l'ensemble, 23 écoles primaires qui ont été choisies aléatoirement, elles sont réparties dans toute la ville (Fig.7).

2.1.1. Description d'un impacteur

L'impacteur en cascade utilisé est un impacteur basse pression ELPI (Electrical Low Pressure Impactor, Dekati). Il permet de classer les particules selon 2 tranches granulométriques, pour des diamètres de particules de 2.5 et 10 μm sur 2 étages séparés. Une membrane placée sur chaque étage d'impaction permet de collecter les particules. Le débit de prélèvement est de 30 L/min. Par le phénomène physique de l'impaction, le premier étage PM₁₀ enlève les particules supérieures à 10 μm , l'étage PM_{2,5} suivant ; collecte les particules plus petites que 10 μm mais plus grosses que 2,5 μm (Fig.4). Le principe de l'impacteur DEKATI est de collecter les particules en faisant une séparation en fonction de leur diamètre aérodynamique (Quisefitet Gaudichet, 1998).



Figure 4 : l'appareillage de prélèvement « Impacteur DEKATI (Dekati Ltd, 2012) + pompe à pression (Cliché Naceur, 2017) ».

2.1.2. Conditions de mesure

L'impacteur manuel est en acier inoxydable, Il pèse 2,400 kg et a une longueur de 150 mm pour un diamètre de 65 mm. Que ce soit la température ambiante ou celle de l'équipement, elle doit être comprise entre 0 et 200°C. L'appareil a été relié à une pompe, pendant toute la durée d'échantillonnage (fig.4).

2.1.3. Principe de fonctionnement

L'impacteur DEKATI est utilisé pour permettre de sélectionner sur deux tailles granulométriques les particules atmosphériques PM_{10} et $PM_{2.5}$, ainsi collectées puis déterminer la concentration des particules échantillonnées qui existe dans le filtre.

Le principe général utilisé pour séparer les particules de l'air échantillonné est l'effet d'inertie. L'air à échantillonner est aspiré par une pompe à travers l'impacteur suivant un débit de 30 litre/minute à travers des grilles perforées dont chaque orifice est parfaitement calibré. L'air traversant un orifice acquiert une vitesse connue et vient rencontrer la surface d'impaction placée immédiatement en aval sur le filtre. En fonction de la vitesse de l'air, les particules véhiculées vont alors être séparées en deux catégories : les particules les plus grosses PM_{10} , ayant une quantité de mouvement suffisante, échappent au flux d'air et viennent s'impacter sur la plaque en aval de la fente tandis que les particules plus petites $PM_{2.5}$, n'ayant pas une quantité de mouvement suffisante pour échapper au flux, sont entraînées vers l'étage suivant (Demokritou et al, 2004).

2.1.4. Description de campagne de prélèvement

L'impacteur est fixée sur un support rigide inflexible qui doit être placées de manière parfaitement horizontale. La hauteur du support doit être entre 1,5 à 2 m du sol. Aucune protection contre le vent ne doit être effectuée pour collecter la fraction respirable.

L'impacteur PM_{10} - $PM_{2.5}$ DEKATI fonctionne à des pressions identiques à la pression atmosphérique, avec un système d'aspiration intégrant un contrôle du débit pour cet impacteur. Le débit volumique peut être mesuré par un débitmètre ou grâce à la mesure de la pression différentielle avant l'étage de filtration.

-Installation du filtre

Avant d'installer le filtre d'aluminium et pour empêcher le rebond des particules, on doit ajouter une substance adhésive (graisse dans le cas de cette expérimentation) afin de le peser puis placer sur le plateau de collection (**Fig.5-A**) et après on va placer l'anneau de support (**Fig.5-B**).

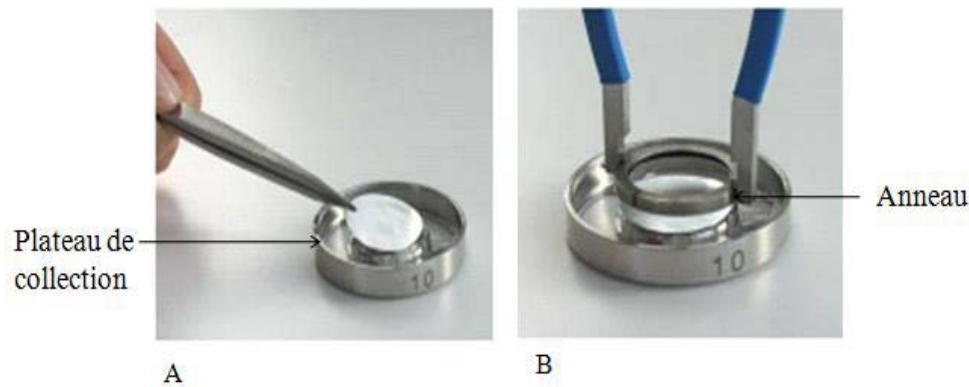


Figure5 : Technique d'installation du filtre

2.1.5. Procédure d'échantillonnage

En premier lieu on installe le filtre sur le plateau de collection après l'avoir pesé, puis on l'assemble avec l'impacteur raccordé à une pompe. On ouvre l'entrée de l'impacteur et on connecte l'ensemble au point d'échantillonnage.

Après la collection des échantillons on éteint la pompe et on retire le filtre en veillant à ne pas le toucher avec les mains nues pour éviter la défectuosité de l'échantillon en utilisant une pince pour manipuler le filtre.

En conclusion on repese le filtre pour déterminer la concentration des métaux lourds.

-Récupération du filtre

Les filtres doivent être stockés dans des boîtes de transport individuelles propres de type Boîte de Pétri. Toute manipulation de filtres (mise en place dans le plateau de collection, stockage dans les boîtes de Pétri) doit se faire dans un local propre. Manipuler les filtres avec des pinces en plastique propres non crantées. Chaque boîte est repérée par un code sur les étiquettes de suivi des filtres (fig.6).



Figure 6 : Echantillon de PM_{2,5} collecté dans l'école N°02 (Cliché Naceur, 2017)

3. Choix des sites de prélèvement

23 établissements éducatifs « Ecoles » ont été retenus comme sites de prélèvement, qui sont choisis de manière à couvrir ces trois axes fondamentales, pour distinguer et évaluer la pollution particulaire:

- sites situés à proximité du forêt
- sites urbains
- sites urbains exposés au trafic routier dense.

La collecte des PM_{2.5} consiste à placer l'impacteur au milieu de la cour de l'école avec un mètre de hauteur, afin de s'éloigner de toute source de contamination provenant du sol. Pour chaque école, trois prélèvements ont été réalisés par jour, au matin (entre 7h à 9h), à midi (entre 11h à 13h) et à l'après midi (entre 15:30 à 17 :30). La collecte des PM_{2.5} a été effectuée également en présence et en absence des élèves dans la cour de l'école. La durée de collecte est de 30 minutes, pour chaque prélèvement, soient au total six prélèvements/jour/ école. Les sites d'étude sont choisis soit à l'intersection des mailles, soit au milieu de chaque maille (maillage du territoire de 0,5 km × 0,5 km). Au total, 276 échantillons ont été collectés, pendant huit mois, du mois de novembre 2016 au mois de juin 2017.

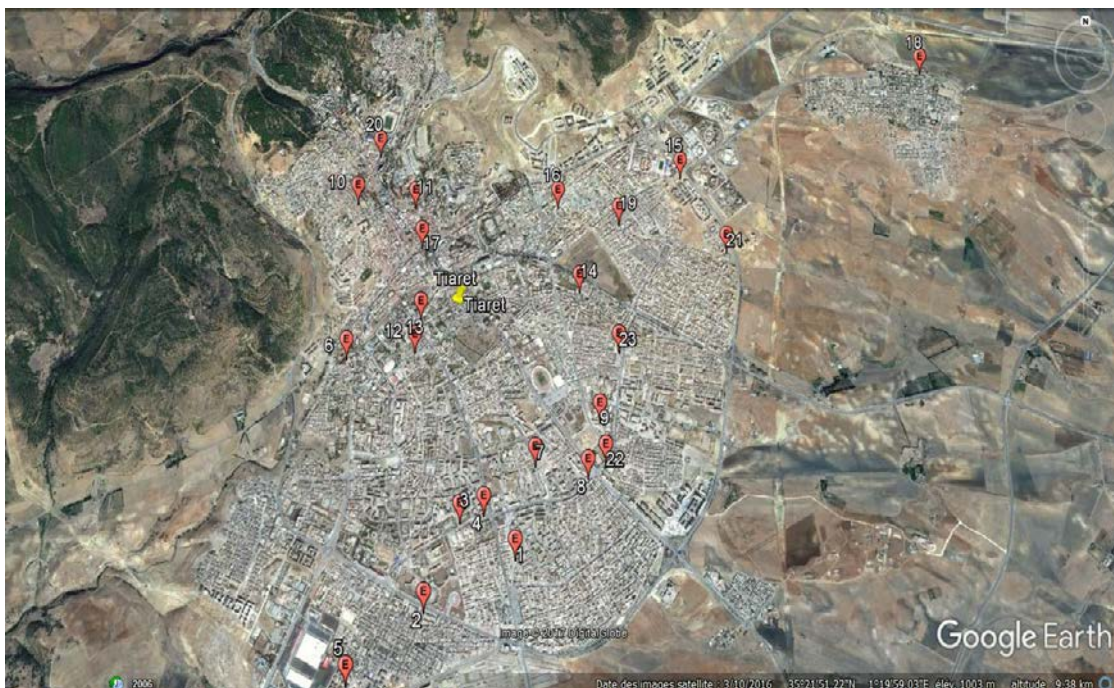


Figure7 : Situation géographique des sites de prélèvement (Google Earth, 2017).

Le calcul des concentrations des PM_{2.5}, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, est effectué selon un modèle de calcul, sur un programme d'Excel (PM10 30LPM calculation sheet ver1.51), délivré avec l'impacteur, en

tenant compte les valeurs des facteurs météorologiques du milieu extérieur au cour du prélèvement (Marjamaki et al 2000). La température et l’humidité ont été mesurées par un Multimetric D53, la vitesse du vent a été mesurée par un anémomètre, ainsi l’amplitude et l’altitude ont été mesurées par GPS. Les données obtenues sont traitées par deux logiciels : Statistica 12 et R (package : map et map data). Le R est utilisé notamment dans la section de cartographie.

Résultats et discussion :

1. Classes de pollution et cartographie :

Les concentrations massiques des PM_{2.5} de chaque école, ont été calculées pour les 138 échantillons qui sont réparties en deux périodes : la première est celle de l’hiver et d’automne et la deuxième est celle du printemps et l’été. Dans un premier temps, nous avons cherché à regrouper les concentrations qui se ressemblent le plus entre elles. Pour parvenir à cet objectif, nous avons soumis les données, de chaque période, à une classification automatique (classification hiérarchique ascendante). Les résultats de cette classification sont illustrés dans la figure 8.

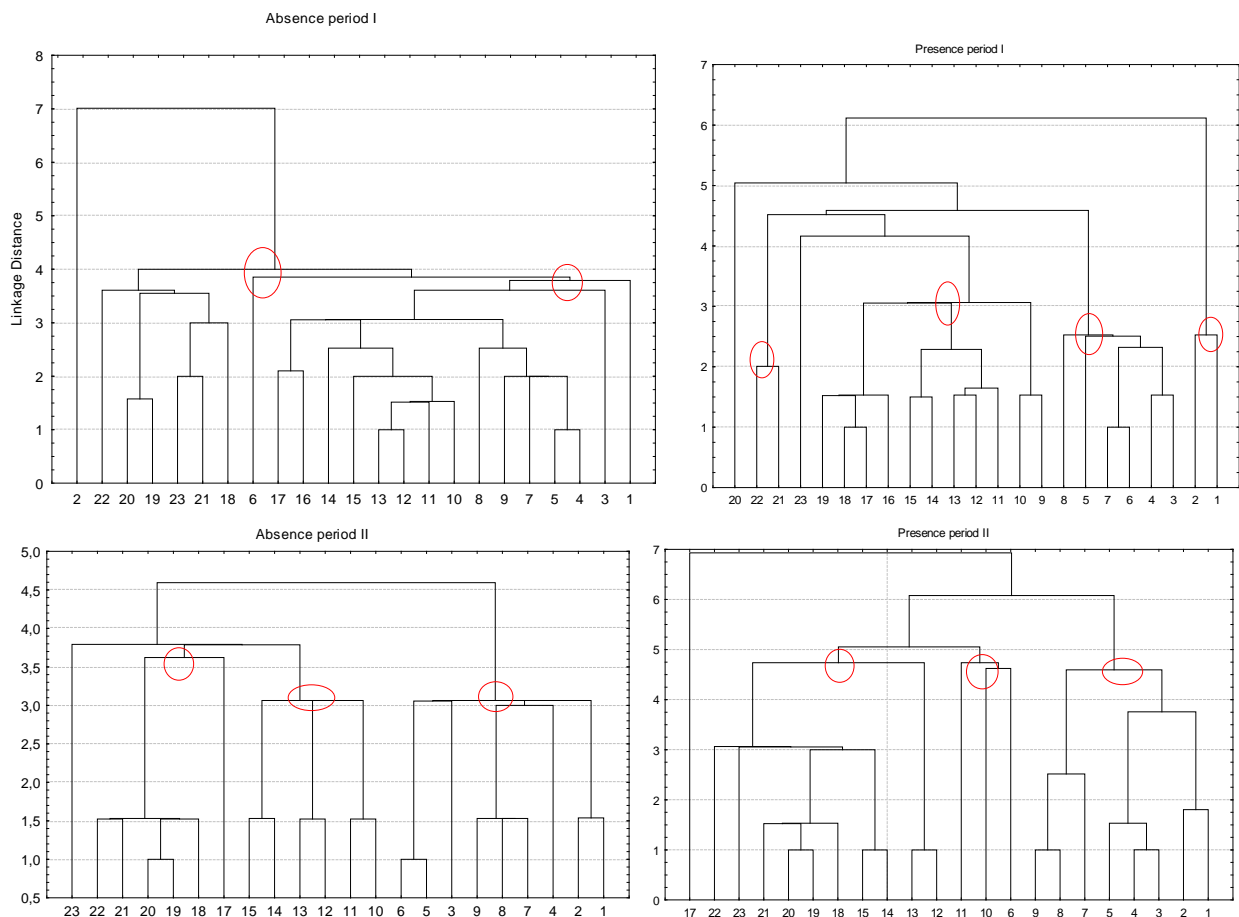


Figure 8 : classes de la pollution par aérosols PM_{2.5} selon la classification automatique.

Légende :

Absence période I : Absence des élèves en période I (hivernale), Absence période II : Absence des élèves en période II (estivale).
 Présence période I : Présence des élèves en période I (hivernale), Présence période II : Présence des élèves en période II (estivale).

Les résultats de la classification automatique effectuée sur les données observées dans la ville de Tiaret, sont représentés dans la figure 08. Cette dernière a permis de faire ressortir quatre classes bien distinctes telles que figurées en présence des élèves, et deux classes en absence des élèves dans la période hivernale. Et trois classes en présence et en absence des élèves dans la période estivale.

La classification automatique permet d'individualiser des classes de pollution, de chaque période, qui sont mentionnées dans le tableau.1.

Tableau. 1 : Statistique élémentaire des classes de pollution obtenues par la classification automatique

		Unité (ug/m ³)						
		Variable	N	Moy	Min	Max	Ecart type	Coef.Var(%)
1 ^{er} période	Classe1P	11	25.56	22.99	27.78	1.69	6.61	
	Classe2P	6	30.67	27.77	32.41	1.76	5.74	
	Classe3P	2	32.69	31.82	33.56	1.23	3.76	
	Classe 4P	2	39.35	38.19	40.51	1.64	4.17	
	Classe1Abs	16	19.19	12.04	24.31	3.50	18.25	
	Classe 2Abs	6	21.23	17.36	25.46	2.89	13.59	
2 ^{ème} période	Classe 1P	3	18.90	15.04	21.99	3.54	18.72	
	Classe 2P	10	27.19	24.31	30.09	2.20	8.08	
	Classe 3P	8	30.90	27.72	34.72	2.54	8.22	
	Classe 1 Abs	6	17.94	13.89	21.99	3.17	17.67	
	Classe 2Abs	6	20.45	16.20	23.14	2.39	11.69	
	Classe 3Abs	9	20.83	16.20	24.31	2.59	12.44	

Légende :

1^{er} période : automne+hiver, 2^{ème} période : printemps +été. P : présence des élèves, Abs : absence des élèves.
N : nombre des échantillons interviennent dans la classe.

1.1. Première période (hiver + automne) :

En présence des élèves, nous avons observé un gradient de concentration par typologie de site, avec des concentrations faibles enregistrées dans les sites rapprochées à la forêt, soient : $25.65 \pm 1.69 \text{ ug/m}^3$ dans la 1^{er} classe. Des concentrations légèrement élevées ont été enregistrées dans les sites urbains, soient : $30.67 \pm 1.76 \text{ ug/m}^3$ indiquant la classe 2. Par contre, les points chauds sont ceux de la classe 3, soient : $32.69 \pm 1.23 \text{ ug/m}^3$.

La dominance d'aérosols PM_{2.5} apparue dans la 4^{ème} classe avec une concentration varie entre $39.35 \pm 1.64 \text{ ug/m}^3$ pendant cette période, cette classe regroupe deux écoles situant dans une zone d'urbanisation avec un trafic routier dense.

En examinant le tableau N °01, on constate qu'il existe deux classes de pollution : en absence des élèves, allant d'une moyenne de $19.19 \pm 3.50 \text{ ug/m}^3$ dans sites proches au forêt, et de

21.23±2.86 ug/m³ dans les sites urbains exposés au trafic routier ; ces valeurs restent toujours inférieures à la norme journalière fixée par l’OMS soit 25ug/m³.

Ces valeurs sont confirmées par Noack et al (2013), dont les moyennes de PM_{2.5} augmentent fortement en hiver (entre 17 et 27 µg/m³), en particulier pour les deux sites urbains envahissés par un trafic routier intense. Cependant, le froid peut engendrer une hausse des émissions de polluants atmosphériques issus de la Combustion (Aurelien, 2003).

Ces observations permettent de mettre en évidence la dégradation de la qualité de l’air, dans ces sites notamment en présence des élèves ou les concentrations des PM_{2.5} dépassent largement la norme journalière fixée par l’OMS (25ug/m³). Daniel Dunea et al, 2016 ; qui ont trouvées des corrélations significatives (p <0,01) entre les localisations des enfants souffrant de problèmes respiratoires et la moyenne pluriannuelle de PM_{2.5}. Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle l'augmentation des niveaux de PM_{2.5} influence directement les symptômes de respiration sifflante et les crises d'asthme chez l'enfant.

1.2. Deuxième période (printemps + été) :

La même typologie des concentrations des aérosols PM_{2.5} a été observée durant cette période, avec une valeur maximale de 30.90±2.54 ug/m³, observée dans la 3^{ème} classe des sites situés dans une zone fortement urbanisé à trafic routier dense (fig.9). Des faibles concentrations, qui sont proches au limite autorisée par l’OMS ont été enregistrées, dans la classe 1 et la classe 2 soient respectivement 18.9±3.54ug/m³, 27.2±2.2ug/m³ à la présence des élèves.

En absence d’élèves, la 3^{ème} classe, qui comporte 9 écoles situant dans des zones urbanisées à proximité du trafic routier, a enregistré une concentration de 20.83 ±2.59ug/m³.

Cependant Noack et al (2013), ont constaté que les concentrations massiques des PM_{2.5}, à coté de l’axe routier de Fuveau (France), sont de l’ordre 14ug/m³, dépassant légèrement la valeur de l’OMS (10 µg/m³).

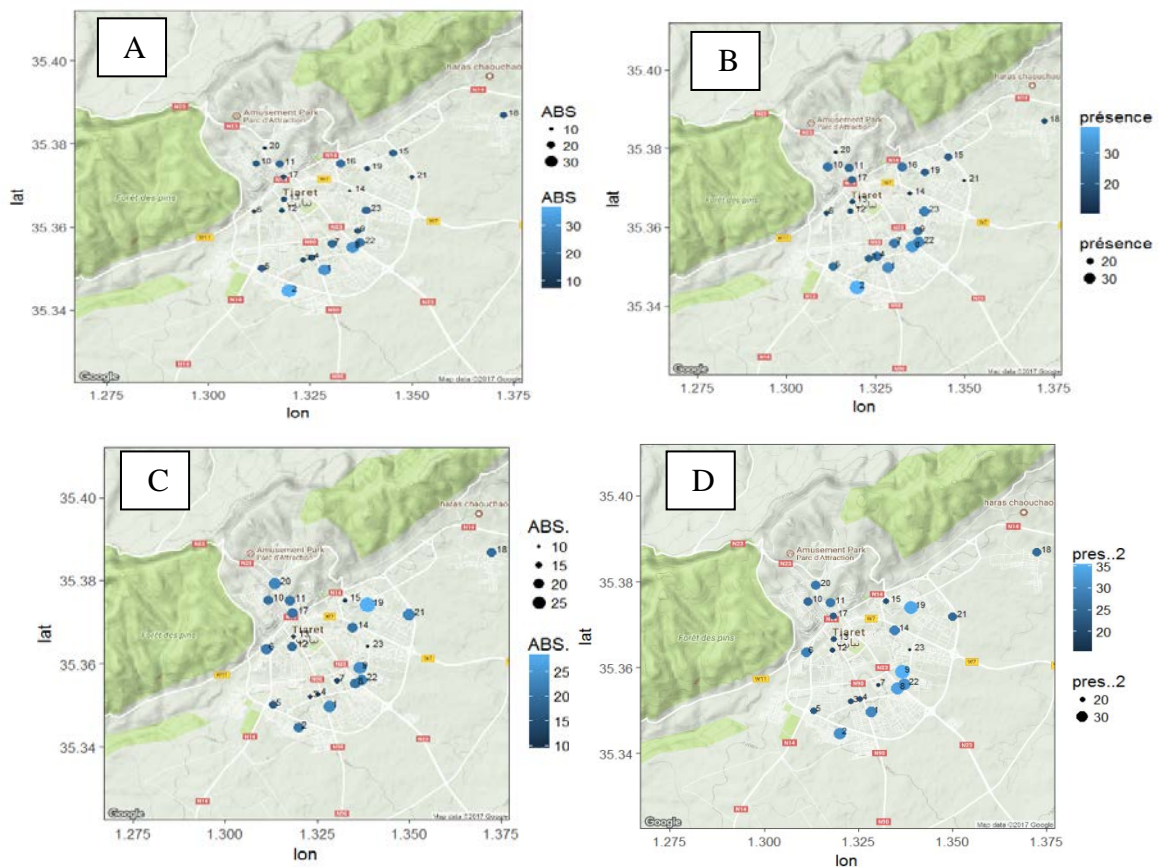
Par contre, l’agence de l’environnement et de la maîtrise de l’énergie (ADEME, 2013) signale que les plus fortes concentrations des PM_{2.5} sont marquées en hiver, en particulier dans les sites urbains. Le PM_{2.5} a montré une saisonnalité distincte de forte concentration en hiver et des niveaux similaires dans d'autres saisons (Yuan Chen et al ; 2017).

Pour Wei Dai et al ; (2012), la concentration moyenne en masse de PM_{2.5} était de 101,6 ± 27,5 µg/m³ en hiver, et de 32,7 ± 19,7 µg/m³ en été, dans la banlieue de Shenzhen (la Chine). Ces résultats permettent de constater l’effet saisonnier qui est clairement visible sur l'ensemble des sites.

Ces valeurs élevées s’expliquent principalement par l’impact des conditions météorologiques, plus favorables à l’accumulation des polluants durant la période hivernale.

2. Cartographie :

La cartographie des concentrations massiques des PM_{2.5} a été réalisée par le logiciel R, selon deux états : en présence et en absence des élèves, pour les deux périodes. Le package utilisé est map et map data (2017). Les faibles concentrations sont illustrées en couleur bleu sombre, contrairement aux concentrations élevées qui sont en bleu clair. Chaque point, indiqué dans la carte, représente une école, la dimension du cercle définie la valeur de concentration. Plus le cercle est grand, plus la concentration est importante. Les résultats de cette cartographie sont figurés dans les cartes suivantes :



Légende :

A : absence en période I, B : présence en période I, C : absence en période II, D : présence en période II.
 ABS : absence d’élèves en période 1 présence : présence d’élèves en période 2
 ABS .2 : absence d’élèves en période 1 prés..2 : présence d’élèves en période 2

Figure 9 : Cartographie des concentrations massiques des PM_{2.5} dans les deux périodes en présence et en absence des élèves

En examinant les cartes de la Figure.9, on peut donc constatées que les concentrations massiques des PM_{2.5} dans la 1^{er} période (automne et hiver) sont supérieures à celles de la 2^{eme} période. En effet, Les plus fortes concentrations sont enregistrées en présence des élèves, atteignent $31, 82 \pm 4.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en hiver, par contre, elles sont de $28.35 \pm 4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en été, dans les sites situant aux centre ville. Ces points chauds sont exposés au trafic routier et entourées généralement par des zones d'investissement et des chantiers. WuWang et al (2010) ont constaté que les sites à proximité de végétation dense sont moins pollués par les PM_{2.5} comparativement aux zones montagneuses associées à des pentes relativement fortes et soumises à un trafic routier très important ; la pente oblige, en effet, le moteur à développer plus de puissance et à rejeter plus de polluants. La présence de voies en pente conduit donc à une augmentation considérable des émissions (Wangchuk et al ; 2015). Ainsi, les phénomènes de resuspension sont plus importants en été, par ailleurs les particules fines primaires émises par les activités de chauffage ainsi que les particules secondaires inorganiques sont produites en quantité moindre en été (Beauchamp, 2013).

L'analyse cartographique a permet également de constater que les cercle de volume moyenne, de couleur bleu un peu claire, caractérisent les sites situant dans des zones d'urbanisation, Ces observations permettent de mettre en évidence la dégradation de la qualité de l'air dans ces sites, alors que dans les zone rapprochées au forêt , des cercles en couleur bleu foncé, de volume faible, caractérisent les sites ayant des valeurs inferieur a la norme annuels fixée par l'OMS soit de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En effet, l'intensité du trafic routier et sa variabilité influencent fortement les émissions et par conséquence l'augmentation de leur concentration à proximité des axes routier (Stella, 2016). De nombreux auteurs (Reponen et al ; 2003, Krzyzanowski et al ; 2005, Carrier, 2015), ont indiqué que la concentration des polluants atmosphériques serait maximale dans le territoire limitrophe aux axes majeurs de circulation. Cela signifie que le trafic routier est une cause majeure de la pollution particulaire.

Ces résultats indiquent que La dominance des PM_{2.5} est observée dans les sites situés à l'espace de trafic routier dense dans le tissu urbain.

2. Relation : concentrations massiques des PM_{2.5}- Facteurs météorologiques du milieu

Dans le but d'examiner les corrélations possibles entre les facteurs météorologiques (température, humidité et vitesse du vent) et la concentration des PM_{2.5} ; nous avons réalisé une analyse des corrélations canonique ACC. Le résultat de cette ACC est illustré dans la figure 10.

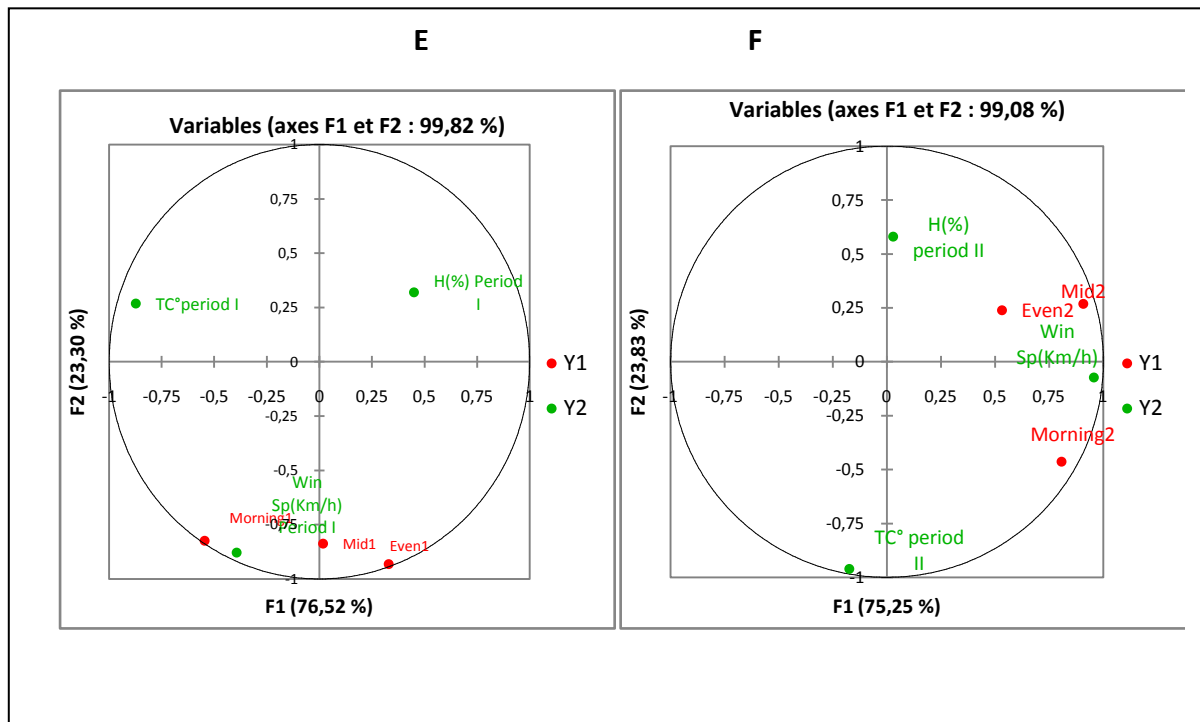


Figure 10 : Analyses de corrélation ACC entre les facteurs météorologiques (température, vitesse du vent et humidité) et la concentration massique en PM_{2,5}

Légende :

E : Analyses de corrélation canonique de la 1^{er} période, F : Analyses de corrélation canonique de la 2^{eme} période.

Deux plans factoriels sont susceptibles d'être interprétés, ils représentent environ 99% de nuages des points pour les deux périodes (fig.10).

L'analyse de cette figure, fait apparaître une différence entre les deux périodes. Les concentrations des PM_{2,5} sont corrélées positivement à la vitesse du vent qui joue un rôle important dans la dispersion des PM ($r=0.31^{**}$). Par contre, une faible corrélation a été observée entre la température ($r=0.011$), l'humidité ($r=0.136^{**}$) et la concentration en PM_{2,5} d'autre part.

Sur le plan factoriel F2 (23.30% d'informations peuvent être interprétés selon ce plan), nous trouvons que la vitesse du vent est corrélée aux temps de prélèvement (matin, midi et soir).

Dans la 1^{er} période nous remarquons une forte corrélation entre la vitesse du vent et le temps de prélèvement « matin », cela est montrée par les concentrations trouvées dans deux sites différents. En revanche, la forte corrélation entre la vitesse du vent et les trois temps de prélèvement dans la 2^{eme} période, a été observée sur le plan factoriel F1 (75.25%). Cette corrélation est significative ($p=0.00$) surtout à midi. L'analyse montre aussi que la concentration en PM_{2,5} est étroitement liée à l'humidité dans les 3 temps de prélèvement. Par contre, Yile (2017) souligne qu'une vitesse plus faible du vent dans la couche inférieure de l'atmosphère réduit le transport / la dispersion des

aérosols, et favorise l'accumulation d'aérosols à proximité de leurs sources. A cet effet augmente les concentrations locales d'aérosols. (Dumka et al ; 2013, 2015) constate qu'outre la variabilité journalière, saisonnière, les concentrations massiques de PM_{2.5} présente également des schémas diurnes prononcés, fortement liés aux effets combinés des émissions locales, de la météorologie et de la dynamique des couches limites.

Cependant, l'effet de la dynamique des vents étant identifié comme l'acteur principal des soulèvements de poussières (Tiwari et al ; 2017).

4. L'effet de temps de prélèvement sur la répartition des PM_{2.5}

Dans cette partie, et afin d'étudier la distribution temporelle des PM_{2.5}, nous avons réalisé une analyse de variance factorielle. Les facteurs retenus sont les trois périodes : matin, midi et soir. La Figure 11, représente l'analyse de variance factorielle des PM_{2.5} en présence et en absence des élèves.

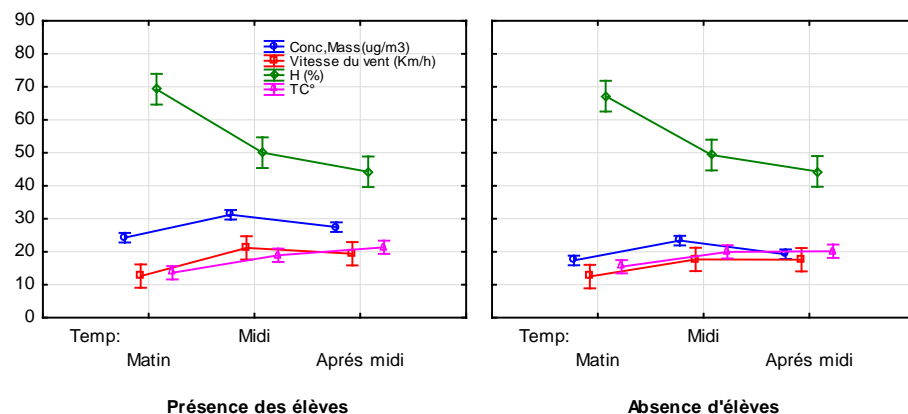


Figure 11 : l'analyse de variance factorielle de deux périodes en présence et en absence des élèves au : matin, midi et au soir.

L'examen de figure 11, permet de constater qu'il existe une différence hautement significative entre les trois temps de prélèvement ($p=0.00$), cette différence a été observée dans la valeur des concentrations massiques de midi $27.37\text{ug}/\text{m}^3$ comparativement au matin et soir, qui sont respectivement $20.80\text{ug}/\text{m}^3$, $23.56\text{ug}/\text{m}^3$.

En effet, la dominance des PM_{2.5} en hiver a été enregistrée dans le site N°01,02, et 22, respectivement $33.25\text{ug}/\text{m}^3$, $35.88\text{ug}/\text{m}^3$ et $29.5\text{ug}/\text{m}^3$. Ces écoles sont situées dans les voies principales de centre ville, et exposées aux circulations de trafic routier dense, coïncidant aux activités anthropiques accrues dans la ville.

L'analyse de la figure 11, permet aussi de constater que les émissions des PM_{2.5} à midi sont supérieures par rapport aux autres temps. Cela signifie que la source de cette émission est

augmente surtout à ce moment. Cependant les valeurs les plus faibles ($36 \pm 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ont été observés entre 14h00 et 17h00. Dinh (2011) ; Tiwari et al (2017), ont constatés que cette cause est liée au trafic routier et aux activités humaines dans les marchés et les chantiers situées à proximité des sites les plus pollués.

Des profils diurnes similaires des $\text{PM}_{2.5}$ ont été observés dans plusieurs sites urbains en Inde (Badarinath et al ; 2009, Pathak et al ; 2010, S.Tiwari et al ; 2017) montrant le rôle important de la météorologie sur la variabilité diurne des aérosols atmosphériques.

Bo Chen et al (2015) ont montré une variation quotidienne des $\text{PM}_{2.5}$ et les valeurs journalières supérieures aux mesures nocturnes dans Beijing (la chine).

En Ile-de-France à proximité des voies de circulation automobiles, les concentrations des particules fines peuvent être jusqu'à deux fois supérieures à celles relevées en situation de fond (Cécile, 2013).

L'Anova montre aussi une différence hautement significative ($p=0.000$) entre les concentrations massiques des $\text{PM}_{2.5}$ mesurées en présence et en absence des élèves pour les 23 écoles. La dispersion des aérosols est également favorisée par l'augmentation de la vitesse du vent et les mouvements des élèves dans la cours au moment de période de récréation.

Selon l'étude qui a été réalisée dans l'air inférieur des écoles à Lille, Dinh Trinh (2011) a trouvé que les concentrations en $\text{PM}_{2.5}$ sont supérieures en présence des élèves qu'à son absence. En effet, Les enfants présentent un risque accru des effets de la pollution de l'air en raison de leur immaturité pulmonaire et de leur système immunitaire sensible (Bateson et Schwart, 2008 ; Sheffield et al ; 2015). Cependant, les enfants qui vivent à proximité d'un trafic intense sont plus susceptibles de développer de l'asthme (Gasana et al ; 2012, Gowers et al ; 2012, Newman et al ; 2014, Daniel, 2016).

Les $\text{PM}_{2.5}$ sont associées à des effets aigus et chroniques sur la santé. Elles présentent un indicateur de la qualité de l'air largement utilisé (Chang-Fu Wu, 2017). Les preuves à l'appui de ces règlements proviennent principalement d'études associatives qui ont constamment démontré une relation entre les $\text{PM}_{2.5}$ et l'augmentation de la morbidité et de la mortalité. Tatyana et al (2016) ; ont constatons qu'une augmentation des concentrations quotidiennes de $\text{PM}_{2.5}$ augmente la mortalité en trois jours. Ainsi ils ont trouvées que chaque augmentation de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ des $\text{PM}_{2.5}$ augmente les visites aux urgences de trois jours de 2,3 par million de bénéficiaires.

Conclusion

Cette étude a permis de connaître l'état de la qualité de l'air en matière de PM_{2.5} dans les établissements éducatifs de la wilaya de Tiaret, un certain nombre de contaminants en suspension dans l'air est présent dans l'environnement scolaire urbain. Cependant, les particules respirables en suspension (RSPM) sont d'une grande importance car elles peuvent affecter de manière significative la santé des occupants (Radha Goyal, 2011).

La classification hiérarchique nous a permis de distinguer trois groupes des écoles : urbain, urbain fortement soumis au trafic routier dense et écoles proche aux espaces verts et aux forêts.

Les résultats obtenus ont permis de révéler une forte contamination du milieu atmosphérique de la ville de Tiaret par les aérosols PM_{2.5}, en tenant compte les résultats enregistrés dans les écoles primaires, les concentrations massiques des PM_{2.5} dans la 1^{er} période (automne et hiver) sont supérieures à celles de la 2^{ème} période. En effet, Les plus fortes concentrations sont enregistrées en présence des élèves, soit $31,82 \pm 4,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en hiver, par contre, elles atteignent $28,35 \pm 4,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en été, ces valeurs sont toujours supérieures à la norme annuelle fixée par l'OMS ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

L'analyse des composantes canoniques a montré que la concentration en PM_{2.5} est fortement corrélée avec la vitesse du vent et étroitement liée à l'humidité et à la température dans les 3 temps de prélèvement. On constate donc que La vitesse et du vent est l'une des conditions plus ou moins favorables à la dispersion des polluants. Nous concluons que la vitesse du vent exerce également une influence notable sur l'augmentation des concentrations d'aérosols en hiver, avec des implications importantes qui doivent être reliée aux l'occupants le milieu.

L'Anova montre aussi une différence hautement significative ($p=0.000$) entre les concentrations massiques des PM_{2.5} mesurées en présence et en absence des élèves pour les 23 écoles, de manière que les concentrations en PM_{2.5} en présence des élèves sont supérieures qu'à son absence, soient respectivement de $27,81 \pm 4,82 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $20,04 \pm 3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ces valeurs sont supérieures à la norme annuelle ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) fixé par l'OMS.

En définitive, la dispersion des aérosols est également favorisée par l'augmentation de la vitesse du vent et les mouvements des élèves dans la cours au moment de période de récréation.

L'analyse de variance factorielle en absence et en présence des élèves montre que la concentration des PM_{2.5} à midi est supérieure que la matinée et le soir, Elle permet de constatée que la dominance des PM_{2.5} a été enregistrée dans les sites qui ont situés dans les vois principales de centre ville et

exposées toujours au trafic routier dense, et que la tendance des $PM_{2.5}$ a midi est supérieure aux autres temps. En constate également que la cause de pollution est liée au trafic routier et aux activités humaines dans les marchés et les chantiers situées à proximité de ces sites. Comme il a été montré dans une étude menée par (Bari, et al, 2015) que de 30 à 45 % des $PM_{2.5}$ relevées sur les stations de mesures à proximité du trafic sont une conséquence de l'impact direct du trafic et que par ailleurs les véhicules diesel sont responsables de 90 % de ces émissions.

Cependant, Il est important de signaler qu'un nombre important d'écoles sont localisées dans des endroits du trafic routier à côté des sites de constructions et que la pollution peut constituer un danger pour la santé des élèves.

La pollution par les particules est surtout préoccupante pendant l'hiver à cause de l'utilisation des chauffages et des situations d'inversion de température. Cependant, la part du trafic automobile par l'intermédiaire des véhicules diesel augmente constamment. Nous constatons que les émissions naturelles et anthropiques exercent également une influence notable sur les augmentations des concentrations d'aérosols en hiver, avec des implications importantes qui doivent être prises en compte dans les études prochaines sur la qualité de l'air.

Le transport représente un des piliers fondamentaux du développement durable et de la prospérité de tout pays. Des systèmes de transport efficaces et des réseaux modernes sont donc une nécessité pour le développement économique, la bien grande échelle, et la préservation de l'environnement. En Algérie, le secteur du transport connaît une véritable mutation. Un grand nombre de projets ont été réalisés où sont en phase de réalisation, afin de rendre ce secteur plus performant et plus efficace dans sa contribution dans le développement économique du pays. Le réseau routier algérien demeure l'un des plus denses du continent africain, sa longueur est de 112.039 km dont 29573 km de routes nationales, en effet ce réseau compte 5 123 705 véhicules en 2013 (ONS, 2015). En effet le parc de la wilaya de Tiaret est fortement hétérogène du fait de la variété des véhicules qui le constituent (véhicules particuliers ou utilitaire, essence ou diesel, récents ou âgés ...), sur ce total les véhicules de tourisme constitue de véhicules âgés de plus de 20 ans représentent 55% (Services de transport, 2017).

En fin, l'utilisation des plantes accumulatrice des teneurs importantes de polluant surtout les composant des $PM_{2.5}$ est très recommandé, nous pouvons considérer que le jumelage de techniques biologiques et physico-chimiques est intéressant, dans le sens où les résultats obtenus par les bio

indicateurs sont complémentaires et permettent une meilleure caractérisation de la pollution par les particules fines (Maizi, 2012). Des études de perméabilité ont montré que la cuticule constitue également un moyen d'accès pour différents types de polluants aux tissus végétaux (Chamel ; 1988), de ce fait la forêt urbaine contribue alors à réduire la concentration de certains polluants dans l'air ambiant, ainsi la végétation rafraîchit les micros-climats et Les groupes d'arbres avec une couronne dense modulent le comportement des vents (Yann V, 2007). Cependant, les arbres urbains ont un rôle utile de purification de l'air. Le feuillage absorbe par exemple de nombreux polluants atmosphériques, en particulier l'ozone, le dioxyde de soufre et le gaz carbonique (Pierre, 2011).

Les programmes de conservation du couvert végétal et de plantation d'arbres demeurent tout à fait rationnels et raisonnables, Face à l'ampleur de la tâche, si l'on souhaite augmenter rapidement la couverture arborée dans les villes, il faut favoriser les programmes de diverses natures et provenant de sources variées (Forster, 2000).

Enfin, la caractérisation typique des aérosols et leur évolution dans le temps et l'espace reste encore d'actualité et mérite de faire l'objet de travaux approfondies de recherches.

Chapitre 02:
Métaux lourds et PM2.5

Section I : partie bibliographique**Introduction**

La différence de la plupart des contaminants organiques, les éléments métalliques sont des substances non biodégradables et potentiellement toxiques. Ils peuvent se disperser dans l'atmosphère, puis éventuellement retomber par voie sèche ou humide sur les sols en bordure de chaussée et sur les végétaux, Ils sont aussi susceptibles d' être entraînés par le ruissellement des eaux pluviales.

Les différents constituants des aérosols et leurs propriétés microphysiques sont décrits dans ce chapitre, Ils sont essentiels à la compréhension des interactions entre les aérosols et le changement climatique. Dans notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux métaux toxiques des PM_{2,5} urbaines et notamment à l'implication éventuelle que pourraient avoir les métaux associés aux maladies respiratoires et cancérogène pulmonaire.

1. Composition chimique en d'aérosols en métaux lourds

Les éléments métalliques (métaux, métalloïdes) sont issus de l'industrie métallurgique ou cimentière, de processus catalytiques, d'incinération de déchets, ou d'émissions de véhicules ne provenant pas des gaz d'échappement tels l'abrasion des pneus ou des freins. Ils peuvent avoir une origine naturelle, lors d'éruption volcanique ou de particules terrigènes (Allen et al ; 2001). Parmi les éléments métalliques présents, des éléments dits majeurs sont fortement concentrés dans la croûte terrestre, il s'agit par exemple du Fe, Al, Ca, Na, K ou Mg. Les éléments traces, quant à eux, sont peu présents dans la croûte terrestre, c'est le cas notamment du Ni, As, Cd ou Cr.

2. Généralités sur les sources d'émission des métaux lourds

Les PM_{2,5} urbaines sont majoritairement issues du secteur résidentiel et du transport routier (Fernandez-Camacho et al ; 2012). Parmi les différents composés particulaires, les métaux sont présents en très faible proportion (Zhang et al ; 2004). Les procédés industriels tels que le raffinage des métaux ou la combustion de combustibles fossiles et le trafic de véhicules motorisés contribuent fortement aux émissions de métaux dans l'atmosphère (Nriagu, 1989, Johnston and Wexler; 1995 , Jang et al ; 2007, Wu et al; 2007, Gugamsetty et al; 2012). Les métaux présents dans les particules peuvent également être issus de ressources naturelles (Stone et al ; 2011). Les éléments issus de sources crustales, tels que Al, Ca, Fe, K, Mn, Mg, Si se retrouvent en plus fortes proportions dans la fraction grossière des PM (Fernandez Espinosa et al ; 2001 ; Sternbeck et al ; 2002, Birmili et al ;

2006 ; Ny and Lee ; 2011). Au contraire, les métaux issus de l'activité anthropique tels que Cu, Zn, Pb, V, As, Cd, Cr, Ni sont davantage concentrés dans la fraction fine des PM (Fang et al; 2000 ; Fernandez Espinosa et al; 2001 ; Manoli et al; 2002 ; Utsunomiya et al; 2004 ; Mbengue et al; 2014). Bien qu'ils soient faiblement concentrés dans les particules par rapport à d'autres composés, une meilleure évaluation de leur concentration reste indispensable pour apprécier le niveau d'exposition de la population aux métaux et leurs effets sur la santé. (Schroeder et al ; 1987, Lighty et al ; 2000).

3. Sources de particules

3.1. Naturelles

En air extérieur, les principales sources naturelles de particules sont terrigènes (envol de poussières du sol, érosion des roches, ...), marines (embruns), biogéniques (pollens, spores, ...) ou liées à la combustion (feux de forêt, éruptions volcaniques, ...). Les plus grosses particules de sol arrachées par le vent retombent rapidement alors que les plus fines peuvent être transportées sur de longues distances (Renoux et Boulaud, 1998 ; WHO, 2000).

A l'échelle mondiale, les émissions naturelles sont très importantes bien qu'assez mal quantifiées car difficile à évaluer (Pacyna, 1998; Pacyna et al ; 2001). Toutefois, à l'échelle locale, dans les grandes agglomérations et zones industrielles, ce sont les émissions Anthropiques qui dominent (Matthijsen et Ten Brink, 2007).

3.2. Anthropiques

Bien que la tendance soit à une diminution des émissions depuis les dernières décades dans les pays développés, l'activité humaine est encore une source prépondérante de particules dans l'atmosphère. Les principales sources anthropiques émettrices de particules sont (Air quality guideline, WHO- Europe, 2005) :

- L'agriculture-sylviculture (pesticides, engrais, labours) ;
- L'industrie manufacturière (chimie, construction, agro-alimentaire, métallurgie ; cimenteries, cokeries, traitement des déchets) ;
- Le résidentiel et tertiaire (combustion du bois, charbon et fioul, utilisation de peintures, équipement de réfrigération et d'air conditionné) ;
- Les transports (automobile, ferroviaire, fluvial, maritime et aérien) ;
- La transformation d'énergie (production d'électricité, raffinage du pétrole).

Selon l'inventaire d'émissions du CITEPA (2010) en France, les émissions de particules PM_{2,5} en 2008 ont été estimées à 282 kilotonnes, en baisse de 40,5% par rapport à l'année 1990. Cette

baisse concerne principalement les secteurs du résidentiel/tertiaire, la transformation d'énergie et le transport routier. Le résidentiel/tertiaire avec 34,1% des émissions totales en France métropolitaine suivi par l'industrie manufacturière (29,4%), le secteur de l'agriculture/sylviculture (20,5%), et le transport routier produisent la plus grande proportion de particules PM_{2,5}. Au sein de ces secteurs, les principaux émetteurs sont la combustion (bois, charbon et fioul,...), l'exploitation des carrières, les chantiers et travaux public ainsi que les labours. Pour les PM10 (452 kilotonnes en 2008), on constate également une baisse d'émission de 34% par rapport en 1990 (CITEPA, 2010).

Le secteur qui contribue à la plus grande proportion d'émission est celui de l'agriculture / sylviculture suivi par l'industrie manufacturière et le résidentiel/tertiaire. Certains éléments traces sont également employés pour identifier des sources d'émission des particules (Tableau 2).

Tableau 2 : *Eléments caractéristiques émis par diverses sources de combustion (Morawska et al ; 2002) (Godoy et al. 2005).*

Sources d'émission	Eléments caractéristiques émis
Centrale thermique au fuel	V, Ni
Incinération d'ordures ménagères	Cd, Cu, Hg, Sb, Zn
Combustion de charbon	Al, As, Co, Cr, Cu, Se
Raffineries	V
Pesticides	As
Trafic routier	
Résidus de route	Fe, Cu, Mn, Zn, Pb, Ni, Cr
Combustion diesel	Ca, Al, Na, Ba, Zn, Fe, Cr, Cu, Mg, Ni, As,
Combustion essence	Cd, Sen Br
Résidus de freins	Fe, Ca, Zn, Hg, Cr, Cu, Ni, Pb, As, Cd, Se
Résidus de pneus	Cu, Zn, Sb, Ba, Zn, Fe

4. Métaux traceurs urbains

4.1. Métaux issus du trafic routier

Le trafic routier contribue de manière notable à l'émission de certains métaux présentant une toxicité importante. En effet, en Suède, Bergback et ses collaborateurs ont montré que 90% du Cd, 40% du Cu, plus de 99% du Cr et du Ni, 85% du Pb et 80% du Zn proviennent du transport automobile. En zone urbaine, le trafic routier est le principal émetteur de métaux qui peuvent être issus de produits de combustion des carburants, de résidus de freinage et de pneumatiques, de matériaux de construction des routes et de la resuspension de poussières des sols (Gertler et al; 2000; Pakkanen et al; 2001 ; Kothai et al; 2008 ; Apeageyi et al; 2011).

Il a été montré que la resuspension des sols en milieu urbain peut représenter jusqu'à 8% de la quantité totale de PM_{2,5} urbaines (Andrade et al ; 2012). Les poussières des routes proviennent de différentes sources et leur formation et composition dépendent du climat, de l'activité humaine et également de la composition des sols de la zone environnante (Lu et al.2009 ; Karmacharya and Shakya, 2012). Les métaux présents sur les routes proviennent de la sédimentation et de l'impaction des particules, d'effluents industriels, de résidus d'huiles et de pièces de voitures ou encore de matériaux de fabrication des routes (Li et al; 2001 ;Karmacharya and Shakya; 2012). Les principaux métaux retrouvés dans les résidus de route sont le Si, Fe, Cu, Mn, Zn, Pb, Ni, Cr et le Cd par ordre décroissant. (Han et al ; 2013 ; Hetemand Andrade ; 2016).

Les automobiles sont à l'origine de l'émission de particules dont la composition en métaux varie notamment en fonction du carburant utilisé. Les particules émises par les véhicules diesel sont particulièrement préoccupantes du fait de leur cancérogénicité avérée. Des filtres à particules diesel sont développés pour tenter de réduire ces émissions. Toutefois, les particules ultrafines ne sont pas arrêtées par ces filtres. Les métaux retrouvés dans les particules diesel sont le Ca, Al, Na, Ba, Zn, Fe, Cr, Cu, Mg et également en quantité moindre, le Cd, As, le Ni ou le Se (Gross et al ; 2000 ; Pulles et al ; 2012). Les anciens moteurs à essence étaient d'importants émetteurs de Pb mais ces émissions ont fortement diminué depuis l'utilisation de carburants sans plomb tétra-éthyle. Cependant, des concentrations en Pb de l'ordre de 2 ppb (partie par billion = µg/kg) sont encore émises par les véhicules à essence. Les émissions des moteurs à essence sont principalement enrichies en Fe, Ca, Zn qui proviennent des additifs des huiles lubrifiantes (Morawska et Zhang ; 2002). D'autres métaux tels que Hg, Cr, Cu, Ni, Pb, As, Cd, Se sont également détectés. Une étude a mesuré les concentrations en éléments-traces métalliques générés par des véhicules diesel et essence européens et a montré que la concentration de certains métaux classés cancérogènes avérés pour l'homme, tels que le Ni, As, ou Cd, est plus importante dans les combustibles à essence que diesel (Pulles et al ; 2012).

Les résidus de freinage sont générés suite à des décélérations importantes entraînant un échauffement par frottement et donc l'émission de particules par les freins. De nombreux métaux sont contenus dans ces résidus de freinage tels que Cu, Zn, Sb, Ba, Fe, Ca, Pb, Mo, Mn, Al (Fukuzaki et al; 1986 ; Sternbeck et al; 2002 ; Grieshop et al; 2006 ; Dongarrà et al; 2009 ; Gietl et al; 2010), parmi lesquels le Cu et le Zn sont fortement retrouvés (Councell et al; 2004 ; Johansson et al; 2009).

L'usure des pneus participe à l'émission importante de métaux, le Zn est l'un des principaux métaux émis par cette source (Adachi et Tainosho; 2004). D'autres métaux sont issus de ces résidus de pneumatiques tels que Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni et le Pb (Legret and Pagotto; 1999a ; Davis et al; 2001 ; Wåhlin et al; 2006 ; Apeageyi et al; 2011).

Tableau 3 : Concentration des métaux classés cancérigènes dans les particules diesel ou essence (Pulles et al ; 2012)

Geometric averages and 95% confidence intervals for metal concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$) in petrol and diesel oil in Europe (assuming log-normal distributions).

Metal concentrations in fuel ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Petrol	Average	0.27	0.26	5.3	4.3	7.5	2.3	1.6	0.18	33
	Low	0.012	0.0038	0.14	0.14	0.42	0.02	0.035	0.04	0.19
	High	1.7	1.5	28	23	31	6.1	9.7	0.55	240
	Detection limit	0.1	0.1	0.1	0.5	0.3	0.2	0.05	0.2	0.2
	Number above detection limit	70	81	65	68	65	71	64	76	65
Diesel	Average	<0.05	<0.025	8.7	6.3	2.4	0.12	0.4	<0.05	18
	Low			0.17	0.029	1		0.032		0.18
	High			69	40	4.7		1.1		130
	Detection limit	0.1	0.05	1.2	0.3	0.3	0.1	0.3	0.1	1.1
	Number above detection limit	1	0	102	87	110	6	26	0	108

5. Poussières minérales

L'aérosol minéral d'origine terrigène est formé par l'érosion des sols sous l'action du vent : entraînés par le vent, les gros grains de poussière se mettent à rouler et à rebondir sur le sol (*processus de saltation*), ce qui détruit les agrégats et permet la mise en suspension des particules plus fines qui pourront être transportées sur de longues distances. La vitesse seuil d'érosion qui régule les émissions dépend de la rugosité de la surface, de la taille des grains et de l'humidité des sols (Marticorena et al ; 1995). Les principales régions d'émission se situent dans les déserts de l'hémisphère nord. Ainsi, lors des « épisodes sahariens », des quantités importantes de poussières minérales peuvent être soulevées des zones désertiques du continent africain et transportées au-dessus de l'Europe et de l'Atlantique Nord. Les émissions de poussières sont difficiles à évaluer car elles dépendent de facteurs climatiques. Elles représentent l'une des contributions majeures au contenu en aérosol de l'atmosphère, en particulier dans les régions tropicales et subtropicales.

6. Impact des métaux lourds

6.1. Sur la couche d'ozone

L'ozone (O₃), est un constituant minoritaire de l'atmosphère. Cependant cette faible quantité d'ozone est indispensable au maintien de la vie sur la Terre, car elle absorbe les rayons ultra-violet les plus nocifs de la lumière solaire. L'ozone a fait l'objet de mesures depuis 1957. En 1979, les observations ont noté un « trou » dans la couche d'ozones stratosphérique, c'est-à-dire une diminution de son épaisseur au-dessus de l'Antarctique au moment du printemps austral (octobre).

Ce trou saisonnier a été observé depuis, chaque année, avec une tendance à la diminution de l'épaisseur de la couche. Ce phénomène semble lié à la présence d'éléments chlorés apportés, entre autres par les chlorofluorocarbures (C.F.C.). Au pôle Sud, l'atmosphère du continent Antarctique reste isolée du reste du monde pendant 4 mois (de juillet à septembre) à cause de vents tourbillonnants avec des températures qui atteignent entre -80 et -100°C. Les nuages stratosphériques contiennent alors de fins cristaux de glace qui fixent le chlore sous forme de HCl et de NO₂ClO. Dès la réapparition du soleil à la fin de l'hiver, il se produit alors des réactions de photodissociation par les UV, libérant les radicaux de Cl et de ClO, aboutissant à la destruction de l'ozone par réaction photo chimique (Claus Bliefert et al ; 2008).

6.2. Sur l'écosystème

Ces polluants atmosphériques peuvent affecter les plantes et les écosystèmes à différents niveaux dans leur fonctionnement. On distinguera les effets directs, induits par une absorption du polluant par la plante ou un dépôt à sa surface et les effets indirects liés à une modification du milieu dans lequel la plante se développe, sol ou atmosphère. En outre, l'impact de la pollution sur le fonctionnement des écosystèmes est souvent localisé, mais peut on cerner de grandes étendues à l'échelle régionale, voire continentale. Les échelles de temps concernées vont de l'épisode de pollution durant quelques jours jusqu'à des échelles pluriannuelles.

A très long terme, des perturbations importantes pourront également intervenir dans les courants marins et les glaces polaires, avec des conséquences sur la répartition du réchauffement climatique selon les régions du globe.

6.3. Sur la santé

En raison de leurs bioaccessibilité, les métaux présentent des effets bien identifiés sur la santé, dont les principaux, de nos jours sont :

→ A court terme, lors des épisodes de pollution : Les polluants peuvent provoquer une réaction inflammatoire au niveau des muqueuses respiratoires et favoriser les symptômes des problèmes respiratoires préexistants. Chez l'asthmatique, ils peuvent favoriser sa réaction allergique (aux allergènes auxquels il est déjà sensibilisé) et les manifestations d'hyperréactivité bronchique non spécifiques, provoquées en particulier par l'ozone. Les symptômes ressentis pourront alors se traduire par des rhinites, de la toux, voire une crise d'asthme.

→ A long terme : La pollution chronique favorise la poursuite et/ou l'accroissement de l'inflammation des bronches. De nombreuses études réalisées, montrent un excès de mortalité cardio-respiratoire et par cancer pulmonaire dans les villes polluées (Mehta et al; 2008;Schwartz, 2011).

7. Réglementation

Au niveau des métaux, jusqu'à ce jours, il n'y a pas de normes fixés pour les PM_{2,5}. Deux directives européennes (Directive n° 1999/30/CE et Directive n°2004/107/CE) sont appliquées pour réglementer les teneurs en As, Ni, Cd et Pb, seulement pour les PM₁₀, sous forme particulière dans l'air ambiant en raison de leur toxicité avérée pour l'homme. Les valeurs limites de ces métaux sont présentées dans le Tableau N° 3.

Tableau 4 : Réglementation européenne pour As, Cd, Ni et Pb dans les particules PM₁₀ Dans l'air ambiant

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 calculée sur l'année civile du contenu total de la fraction PM₁₀

Section II : Partie expérimentale

Cette étude a pour but de déterminer la composition des PM_{2,5} en quelques métaux lourds (Si, Al, Cu, Zn, Ni et le Pb) et de quantifier ses concentrations dans les différents échantillons prélevés dans la ville de *TIARET*.

Après l'étape de collecte, les particules doivent être analysées par diverses techniques afin de déterminer la composition élémentaire, la morphologie ou la teneur en éléments dans les particules.

Selon les éléments recherchés, certaines techniques analytiques seront destructives pour l'échantillon (minéralisation totale du filtre, bombardement de particules, combustion à haute température, ...). D'autre part, certaines analyses permettront une quantification globale de la teneur en un élément donné dans l'échantillon alors que d'autres permettront d'étudier la composition de particules individuelle. Pour cette fin nous avons choisis de déterminer les teneurs en métaux après extraction à l'aide d'acides, par ICP-MS.

Méthodologie**1. Mesures par ICP-AES et ICP-MS**

Les méthodes ICP-MS et ICP-AES se sont largement développées pour analyser les métaux avec des avantages évidents tels que l'analyse quantitative rapide et multi-élémentaire simultanée, des limites de détection très basses par rapport à celle de la Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA), une richesse spectrale, la capacité d'analyse isotopique, etc. L'ICP-MS est notamment une des méthodes recommandées (avec la SAA) par la norme EN14902 (2005) pour l'analyse des métaux lourds dans la fraction PM₁₀ et 2.5 de l'air ambiant.

1.1. Principe de l'ICP-MS

Le système d'introduction de l'ICP-MS est semblable à celui de l'ICP-AES (résistant à l'acide fluorhydrique) mais le système de détection change (Figure 12). 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) (Bouchoux et Sablier, 2005).

Le spectromètre de masse est utilisé comme filtre de masse et transmet sélectivement les ions selon leur rapport masse sur charge (m/z). Les ions sont capturés et amplifiés par un multiplicateur d'électrons puis quantifiés.

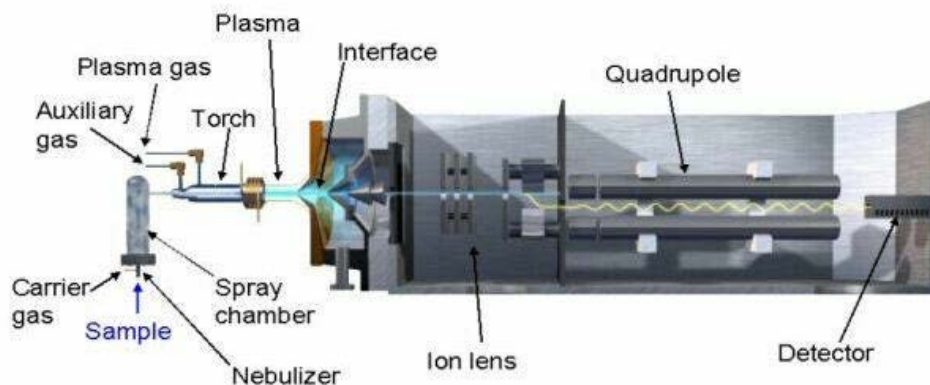


Figure 12 : Schéma de principe d'une source ICP-MS (Dinh .T, 2011).

Les performances de l'ICP-MS sont vérifiées quotidiennement avec une solution de contrôle calibrée. L'étalonnage des appareils est effectué avant toute analyse. Les solutions étalons multi-élémentaires sont préparées à partir de solutions étalons mono-élémentaires à 1g/L raccordées aux NIST. Cinq solutions étalons sont préparées pour l'étalonnage dont un blanc acide. La gamme d'étalonnage pour chaque élément dépend de la concentration attendue (de 100 à 1000 ppt pour les analyses par ICP-MS). Les solutions étalons sont préparées dans la même matrice acide que les échantillons. Un étalon interne (1 $\mu\text{g/L}$) est ajouté à chaque échantillon, blanc ou étalon pour les analyses par ICP-MS. Le logiciel prend en compte la valeur de l'étalon interne pour corriger les réponses de chaque élément dans les échantillons. Ceci permet de limiter d'éventuelles variations au cours du temps au niveau de l'introduction de l'échantillon et du plasma.

Les analyses chimiques par voie humide nécessitent une mise en solution des échantillons, et précisément pour la Spectrométrie de Masse à source plasma à couplage inductif (ICP-MS).

2. Technique d'analyse



Figure 13 : Appareillage ICP-MS utilisé pour les analyses des métaux lourds (Cliché Naceur, 2018)

Les PM_{2,5} ont été manipulées en salle propre pour prévenir à la fois des contaminations biologiques ou par les éléments trace. Les PM_{2,5} issus des prélèvements saisonniers ont été réalisés pour analyser les concentrations en métaux totaux. Pour cela, les particules ont été digérées dans un mélange de réactifs ultra purs (Alleman et al ; 2010) (8 ml HNO₃, 0,5 ml HF, 2 ml H₂O₂), à 200 °C, avec un four à micro-ondes (Milestone ETHOS). Les digestions ont été ajustées à un volume final de 50 ml en utilisant de l'eau ultra pure et stockées à 4 ° C jusqu'à analyse. La méthodologie et le contrôle de la qualité des mesures (ébauches, limites de détection, incertitudes) ont déjà été décrites dans Mbengue et al. (2014).

Les concentrations de six éléments majeurs (Si, Al, Cu, Zn, Ni et Pb) ont été analysés par ICP-MS. Des mesures répétées (tous les 10 échantillons) de blancs et de standard de qualité (QC : Quality Control) ont été réalisées dans la même matrice que les échantillons et ce, au cours de chaque série d'analyses. Un étalon interne (69Ga, 103Rh) a été ajouté (1 pg l⁻¹) à toutes les solutions analysées pour corriger la dérive du signal au cours de la session d'analyse à l'ICP-MS (fig.13).

Résultats et discussion

1. Classes de pollution

Les tableaux suivants regroupent les concentrations hebdomadaires en métaux trouvées dans les PM_{2,5} prélevées dans les 23 écoles. Nous avons adopté la classification automatique des concentrations massiques des PM_{2,5} (chapitre 1, section II), à fin de déterminer les concentrations en métaux lourds analysés dans les trois différents axes de prélèvement.

1.1. Période hivernale

Tableau 5 : Statistique descriptive des métaux lourds trouvés en présence des élèves à la période hivernale (ng/m³)

Eléments	Classes	N	Moy	Min	Max	Ecart type	Coef.Var.
Si	1	11	13,54	4,67	20,72	4,55	33,61
	2	6	14,81	12,12	16,38	1,86	12,59
	3	2	17,33	16,46	18,19	1,22	7,06
	4	2	21,53	15,96	27,09	7,87	36,56
Pb	1	11	63,26	31,83	120,23	32,25	50,98
	2	6	74,51	43,52	106,11	25,52	34,25
	3	2	104,67	68,31	141,02	51,41	49,12
	4	2	136,99	136,00	137,97	1,39	1,01
Zn	1	11	23,81	9,35	35,29	10,82	45,44
	2	6	32,14	30,18	34,09	2,76	8,60
	3	2	34,41	7,85	49,46	15,25	44,32
	4	2	54,32	51,02	57,63	4,68	8,61
Cu	1	11	2,02	1,45	2,69	0,46	22,91
	2	6	2,47	1,51	3,30	0,83	33,71
	3	2	3,44	3,14	3,74	0,42	12,34
	4	2	3,61	3,47	3,76	0,21	5,69
Ni	1	11	3,09	1,90	4,56	0,88	28,54
	2	6	3,14	2,58	3,99	0,52	16,41
	3	2	3,26	2,83	3,69	0,61	18,79
	4	2	3,48	2,70	4,26	1,11	31,82
Al	1	11	19,26	14,91	22,59	2,81	14,61
	2	6	21,09	19,11	23,06	2,79	13,23
	3	2	21,48	14,84	31,20	6,16	28,68
	4	2	24,88	17,82	31,93	9,98	40,13

Unité : [] Si (ng/m³), [] Pb (ng/m³) × 10⁴, [] Zn (ng/m³) × 10³, [] Cu (ng/m³) × 10², [] Ni (ng/m³) × 10⁵, [] Al (ng/m³)

N : nombre des échantillons interviennent dans la classe.

Les statistiques descriptives des classes de pollution montrent une variation bien distincte entre les classes qui regroupent les sites de prélèvement. Ce qui manifeste la variation de degrés de pollution d'un site à un autre. Les résultats sont illustrés dans le Tableau 4.

En présence d'élèves, le Si a enregistré une concentration maximale dans la 4^{ème} classe (site urbains exposé au trafic routier), soit de 21.53±7.87 ng/m³. Par contre la 1^{ère} classe a marqué une valeur inférieure à celles des autres soit de 13.54 ±4.55 ng/m³, cette classe regroupe les sites proches à la forêt.

En effet, le Pb présente une valeur faible soit $63.26 \pm 32.25 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-4}$ dans la 1^{er} classe, cette valeur reste inférieure à celle des trois autres soit de $136.98 \pm 1.39 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-4}$ dans la 4^{eme} classes qui présente les sites situés au zone urbaine exposé au trafic routier, cette région reste sous l'influence de plusieurs sources d'émission de métaux (Pb, Cu, Ni, Zn).

On remarque notamment des teneurs nettement plus abondantes en Zn et Cu dans la 4^{eme} classe avec des moyenne soient : $54.32 \pm 468 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-3}$ et $3.61 \pm 0.21 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-2}$ respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles de la classe 1, et la 2^{eme} qui regroupe les sites urbain et représente une concentration de $34.41 \pm 15.25 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-3}$, et $2.47 \pm 0.83 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-2}$ correspond au Zn et Cu.

Cela confirme l'impact des sources anthropiques sur la teneur en métaux lourds trouvés dans l'air extérieur de ces écoles. L'influence du trafic routier sur les $PM_{2.5}$ a été également observée. Ainsi, l'Al et le Ni généralement associés à cette source (Sternbeck et al ; 2002 ; Querol et al ; 2007). Ils présentent des teneurs significativement plus élevées dans les sites de la quatrième classe (sites urbains exposés au trafic routier) soit respectivement $24.87 \pm 9.98 \text{ ng/m}^3$ et $3.48 \pm 1.11 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-5}$, comparativement à la 1^{eme} classe qui se trouve en milieu rural proche à la forêt soit $19.25 \pm 2.81 \text{ ng/m}^3$ pour l'Al et de $3.09 \pm 0.88 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-5}$ en Ni. La présence d'Al (élément de la croûte terrestre) dans cette classe, ayant comme source possible une tempête sèche survenue à la fin de septembre et qui a entraîné la remise en suspension de particules du sol d'espace naturel enrichissant ainsi ces particules en éléments de la croûte terrestre.

La classe 4 regroupe donc les sites les plus pollués notamment le centre villes et les grandes artères qui concentrent les principaux équipements et services. Cette situation est d'autant plus accentuée par la topographie très accidentée du site de l'agglomération. Cet état de fait génère des problèmes de circulation avec des remontées de filles très longues. Ainsi l'exiguïté et l'étroitesse des rues permettent une mauvaise circulation des gaz générés par les moteurs des véhicules. On note principalement que Le Pb, Cu et Zn sont issus des gaz d'échappement, de l'usure des garnitures de freins, des pneumatiques et de la corrosion des glissières de sécurité (berrayah, 2016).

Tableau 6 : Statistique descriptive des métaux lourds trouvés en absence des élèves à la période hivernale (ng/m³)

Eléments	Classes	N	Moy	Min	Max	Ecart type	Coef.Var.
Si	1	16	4,78	4,03	5,57	0,57	11,97
	2	6	6,73	5,05	8,62	1,14	16,93
Pb	1	16	18,02	9,26	25,85	4,22	23,41
	2	6	39,21	18,47	67,07	17,27	44,05
Zn	1	16	13,89	5,19	34,57	7,83	56,37
	2	6	28,32	14,12	39,29	8,79	31,03
Cu	1	16	1,32	0,93	1,64	0,23	17,07
	2	6	1,65	1,01	2,23	0,43	25,88
Ni	1	17	2,08	1,42	2,63	0,33	16,07
	2	6	2,61	2,12	3,24	0,42	16,03
Al	1	17	14,83	10,89	20,88	3,09	20,81
	2	6	20,43	16,47	24,81	3,06	14,99

Unité : [] Si (ng/m³), [] Pb (ng/m³) × 10⁻⁴, [] Zn (ng/m³) × 10⁻³, [] Cu (ng/m³) × 10⁻², [] Ni (ng/m³) × 10⁻⁵, [] Al (ng/m³)

N : nombre des échantillons interviennent dans la classe.

Le Tableau 06, illustre clairement la différenciation entre les deux classes. La classe 2 apparaît de loin supérieure à la classe 1 en absence des élèves ce qui montre l'effet de la source de la pollution sur la concentration en métaux. Elle enregistre une moyenne de 6.73 ± 1.14 ng/m³ et 20.43 ± 3.06 ng/m³ en Si et Al respectivement. Avec un maximum de 8.62 ng/m³ en Si, enregistré à l'école N°02 et 24.81 ng/m³ en Al a été enregistré aussi dans le même site et ces voisins.

Pour sa part, la classe 1 apparaît nettement en bas de la classe 2 avec des concentrations sensiblement inférieures. Cette classe caractérise les sites situés en retrait par rapport aux voies de communication ainsi que dans des zones résidentielles plus ou moins retirées du centre-ville. Elles connaissent par conséquent un trafic routier relativement moindre comparativement avec les autres secteurs. Elle enregistre une moyenne de 4.78 ± 0.57 ng/m³ en Si et de 14.83 ± 3.06 ng/m³ en Al.

Le Plomb et le Nickel présente la même typologie des classes avec une moyenne de 39.21 ± 17.27 ng/m³ × 10⁻⁴ et 2.60 ± 0.42 ng/m³ × 10⁻⁵ respectivement pour la classe N° 02, qui regroupe toujours les sites exposés au trafic routier dense.

En fin, Il faut souligner aussi que le Zinc et le Cuivre sont aussi abondants dans la 2^{ème} classe avec une moyenne de 28.31 ± 8.79 ng/m³ × 10⁻³ et 1.64 ± 0.43 ng/m³ × 10⁻² respectivement.

Selon Stella (2016), l'intensité du trafic routier et sa variabilité influencent fortement les émissions et par conséquent l'augmentation de leur concentrations en métaux lourds à proximité des axes routier.

1.2. Période estivale

Tableau 7 : Statistique descriptive des métaux lourds trouvés en présence des élèves à la période estivale (ng/m³)

Elément	Classes	N	Moy	Min	Max	Ecart type	Coef.Var.
Si	1	3	9,13	6,75	13,51	3,80	41,55
	2	10	9,98	6,21	15,43	3,05	30,52
	3	8	13,52	8,11	16,27	3,04	22,52
Pb	1	3	47,51	44,64	50,43	2,89	6,09
	2	10	60,39	25,83	119,80	37,38	61,90
	3	8	77,28	45,07	142,33	33,42	43,24
Zn	1	3	17,22	7,20	33,73	14,41	83,67
	2	10	30,67	8,70	58,01	12,18	39,71
	3	8	32,50	9,17	47,49	13,99	43,05
Cu	1	3	1,53	1,53	1,53	0,00	0,00
	2	10	2,34	1,42	3,84	0,76	32,35
	3	8	2,73	1,59	3,75	0,66	24,26
Ni	1	3	2,62	1,68	3,84	1,11	42,43
	2	10	2,88	1,61	3,74	0,73	25,25
	3	8	3,34	2,26	4,29	0,83	24,71
Al	1	3	14,65	13,75	16,32	1,45	9,91
	2	10	18,76	14,28	21,62	2,73	14,58
	3	8	22,19	17,58	32,83	4,86	21,91

Unité : [] Si (ng/m³), [] Pb (ng/m³) × 10⁻⁴, [] Zn (ng/m³) × 10⁻³, [] Cu (ng/m³) × 10⁻², [] Ni (ng/m³) × 10⁻⁵, [] Al (ng/m³)

N : nombre des échantillons interviennent dans la classe.

En présence des élèves en période estivale, on note que la présence des teneurs en métaux lourds et ses traces tel que le Pb et le Ni, est moins élevée que celle de la période hivernale.

La classe 3 réunis les plus fortes teneurs en Silicium, Plomb, Zinc, Cuivre, Nickel et en Aluminium, Elle enregistre une moyenne de 13.52 ± 3.04 ng/m³, 77.28 ± 33.42 ng/m³ × 10⁻⁴, 32.50 ± 13.99 ng/m³ × 10⁻³, 2.73 ± 0.66 ng/m³ × 10⁻², 3.34 ± 24.70 ng/m³ × 10⁻⁵, 22.18 ± 21.90 ng/m³ respectivement. Cette classe regroupe généralement les sites les plus pollués. En effet, le plomb est issu de plusieurs sources anthropiques dont le trafic routier, et surtout les moteurs à diesel, qui constituent un des principaux émetteurs (Robert-Nadeau, 2012).

Les valeurs de la 1^{ère} classe exposées dans le Tableau.7, sont en moyennes pour l'ensemble des éléments, respectivement au classement des métaux lourds sur tableau soient 9.13 ± 3.80

ng/m^3 , $47.50 \pm 2.89 ng/m^3 \times 10^{-4}$, $17.22 \pm 14.41 ng/m^3 \times 10^{-3}$, $1.53 \pm 0.00 ng/m^3 \times 10^{-2}$, $2.61 \pm 1.11 ng/m^3 \times 10^{-5}$, $14.65 \pm 1.45 ng/m^3$. Ces teneurs sont inférieures comparativement aux les autres classes.

Ces résultats en accord avec ceux observés précédemment pour les masses et nombres de particules au cours du temps, confirment que les métaux dominant pendant cette période en présence des élèves.

De plus, des activités humaines telles que la fumée de cigarette, ou la combustion (bois, combustible fossile...) et l'intensité d'automobile qui génèrent des composés organiques, du carbone élémentaire et des métaux (Cu, Cd, Zn, Pb, Co, Mn, Ni...) contribuent aux variations des teneurs et de la composition des particules, notamment les plus fines (Squinazi, 2002 ; Gemenetzis et al ; 2006).

Tableau 8 : Statistique descriptive des métaux lourds trouvés en absence des élèves à la période estivale

Elément	Classes	N	Moy	Min	Max	Ecart type	Coef.Var.
Si	1	6	4,58	1,92	6,38	1,62	35,46
	2	6	5,20	3,12	7,45	1,61	30,93
	3	9	6,34	2,07	9,56	2,11	33,24
Pb	1	6	18,22	10,68	27,64	7,05	38,70
	2	6	19,93	11,64	33,19	7,87	39,51
	3	9	22,84	14,12	52,20	11,94	52,27
Zn	1	6	11,66	5,80	15,42	4,23	36,33
	2	6	15,56	6,31	22,80	6,32	40,62
	3	9	21,05	6,25	36,32	11,30	53,69
Cu	1	6	1,36	0,90	1,67	0,29	21,29
	2	6	1,37	0,85	1,75	0,31	22,31
	3	9	1,37	1,04	1,83	0,37	26,75
Ni	1	6	1,96	1,45	2,40	0,38	19,49
	2	6	1,99	1,37	2,80	0,67	33,54
	3	9	2,53	1,70	3,28	0,48	19,18
Al	1	6	15,80	9,77	23,51	4,10	25,95
	2	6	13,95	10,58	17,15	2,77	19,84
	3	9	19,18	10,06	26,88	7,43	38,74

Unité : [] Si (ng/m^3), [] Pb ($ng/m^3 \times 10^{-4}$), [] Zn ($ng/m^3 \times 10^{-3}$), [] Cu ($ng/m^3 \times 10^{-2}$), [] Ni ($ng/m^3 \times 10^{-5}$), [] Al (ng/m^3)

N : nombre des échantillons interviennent dans la classe.

Nous constatons, dans le Tableau 8, que les fortes concentrations du Cuivre et des autres métaux ont été enregistrées dans la classe 03. Avec des moyennes soient $6.34 \pm 2.11 ng/m^3$, $22.83 \pm 11.94 ng/m^3 \times 10^{-4}$, $21.05 \pm 11.30 ng/m^3 \times 10^{-3}$, $1.37 \pm 0.37 ng/m^3 \times 10^{-2}$, $2.53 \pm 0.48 ng/m^3 \times 10^{-5}$ et $19.18 \pm 26.88 ng/m^3$ en Silicium, Plomb, Zinc, Cuivre, Nickel et Aluminium respectivement. Ces valeurs distinguent les sites les plus pollués à cette période.

Tandis que la classe N° 02 se caractérise par une moyenne presque identique à celle de la 1^{er} classe en concentration de Silicium, Plomb, Cuivre et le Nickel soit $5.20 \pm 1.61 \text{ ng/m}^3$, $19.93 \pm 7.87 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-4}$, $1.37 \pm 0.31 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-2}$, $1.99 \pm 0.67 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-5}$ respectivement. Ces valeurs sont largement inférieures aux concentrations de la classe 3.

Par contre les valeurs du Zinc et d'Aluminium de la classe 01 sont inférieures à celle de la 2^{ème} classe. Cette classe est représentée les écoles situant à proximité de la forêt, où les concentrations en ces métaux sont faibles.

En général, la composition varie en fonction de la typologie du site de prélèvement. Pour les sites dits « naturels » et « ruraux », la contribution des sources naturelles (tempêtes de sable, poussières minérales) est plus importante que pour les stations urbaines. A l'inverse, la fraction carbonée est plus élevée pour les stations de type trafic que pour les stations proches de centre-ville ou rurales (EPA-USA, 2004).

Les émissions de nickel les plus importantes sont liées à la présence d'une industrie. Dans la ville de Tiaret nous avons enregistré des concentrations faibles en Ni, ce qui confirme l'absence d'un tissu industriel dense.

2. Evolution saisonnière de la pollution

La concentration des polluants dans les basses couches de l'atmosphère dépend des variables saisonnières tels que la structure thermique verticale de l'air et de la vitesse du vent. La figure 14 montre la variation des concentrations des différents polluants analysés au niveau de la ville de Tiaret durant les deux périodes de prélèvement.

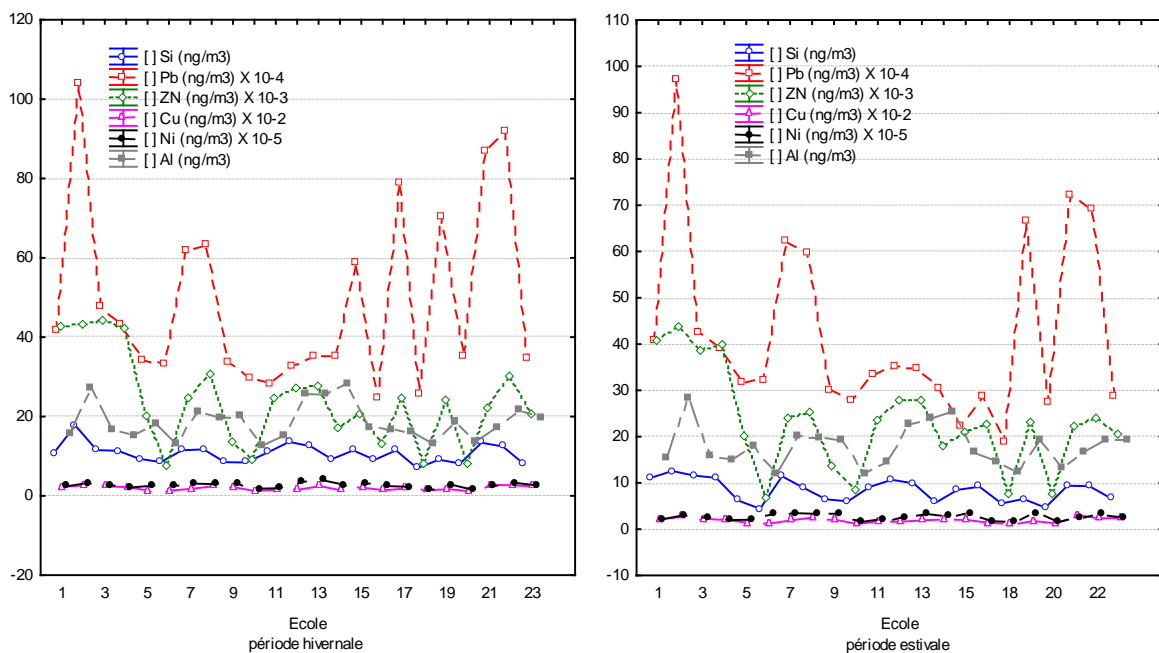


Figure 14 : Concentrations des différents métaux lourds analysés de PM_{2,5} prélevés à la période hivernale (Hiver+Automne) et estivale (Été + Printemps)

La Figure 14, permet de comparer les concentrations moyennes en métaux dans les PM_{2.5} prélevées à la cour des 23 écoles dans les deux périodes de prélèvement (hivernale et estivale). L'analyse de cette figure montre qu'il existe une différence entre les concentrations en métaux lourds entre les deux périodes de prélèvement.

Les concentrations en métaux lourds qui ont été enregistrés dans la 1^{er} période sont élevées à celle de la 2^{eme} période, cette différence est conforme à l'abondance des concentrations des PM_{2.5} dans la période hivernale.

Dans l'axe des axes, les écoles N°01, 02, 03, 04, 07, 17, 19, 21 et 22 sont enregistrées des concentrations en métaux lourds supérieurs aux autres écoles dans la période hivernale. La même typologie de classement a été observé dans la période estivale sauf que l'école N°17 a connu des concentrations faibles par apports a son classement dans la période hivernale cela est due au sa faible concentration en PM_{2.5} dans la 2^{eme} période. Ces sites caractérisent généralement le tissu urbain qui regroupe différents activités et fortement exposés aux trafics routier (Cu, Zn, Pb).

En effet, la zone qui regroupe les écoles 08, 09, 12, 13, 14 et 15, situant dans la surface d'urbanisation présente des concentrations faible que le 1^{er} classe mais restent toujours supérieur aux celles du 3^{eme} classe qui regroupe des écoles N° 06, 10, 11,17, 18 et 20 qui sont localisés à proximité aux forêts. Ces sites sont caractérisés par une faible concentration en PM_{2.5} dans les deux périodes, suggérant que les sources d'émission à cette région ne sont pas significatives et que la circulation dense des voitures présents aux axes qui entoure les écoles de classe 1 pourrait contribuer aux fortes concentrations à cette classe.

Cela montre que le trafic et les infrastructures routières constituent une source importante de métaux lourds toxiques pour l'environnement.

L'école N° 07 a enregistré une valeur un peu élevée de Cuivre, cette élévation est due a l'utilisation de pesticide pendant l'échantillonnage dans cet école, cela confirme l'importance et la transparence des analyses. Cependant les freins constituent une importante source de cuivre. Ce polluant s'accumule dans les écosystèmes et, au-delà de certains seuils, ils deviennent toxiques (Belhadj. H, 2015).

Les remises en suspension des particules qui s'étaient déposées au sol sous l'action du vent au période hivernale ou par les véhicules le long des rues, présentent une source principale de la densité d'émission des aérosols PM_{2.5} et par la suite ces composés, comparativement aux sites ruraux.

3. Variation des concentrations en métaux lourds au cours de temps de prélèvement

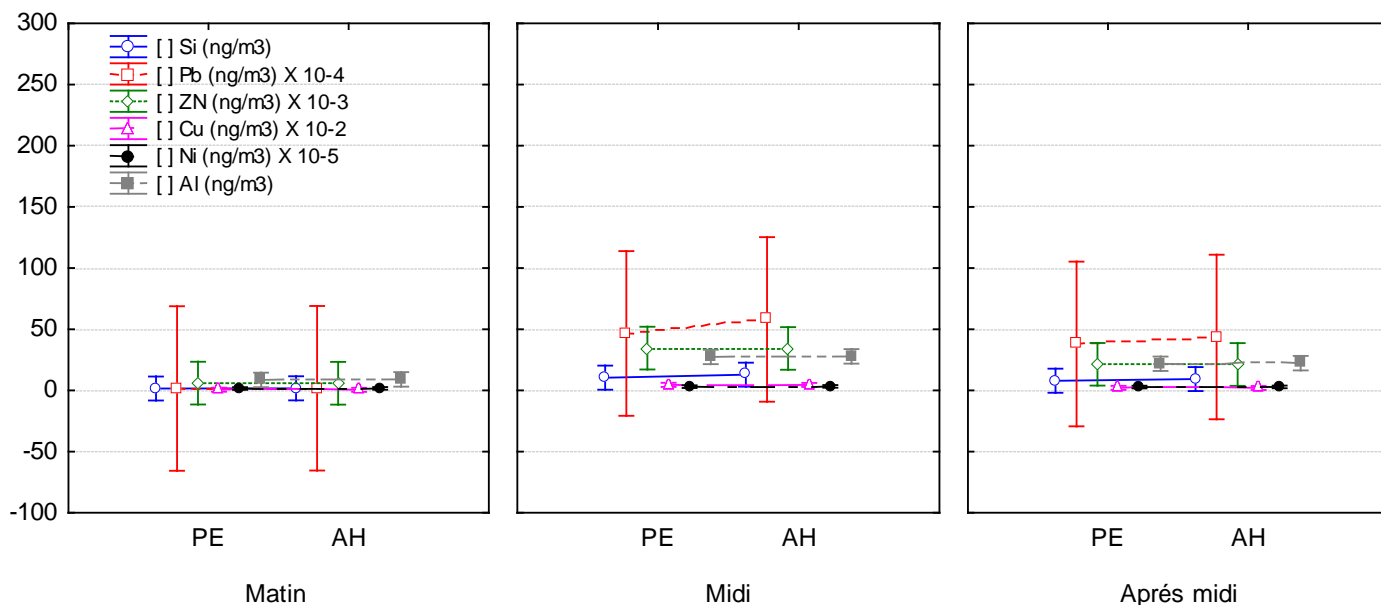


Figure 15 : Variation des Concentrations en métaux lourds au cours de temps de prélèvement pendant les deux périodes.

Légende :

PE : période estivale (printemps + été)

AH : période hivernale (automne + hiver)

Pour déterminer l'abondance et la dispersion des métaux lourds en fonction du temps de prélèvement, nous avons réalisés une analyse canonique, présenté dans la figure 15.

Cette figure indique que, les teneurs en différents éléments analysés dans ces aérosols $PM_{2.5}$ varient de quelques ng/m^3 de certaines sites à autres, notamment les sites rapprochées entre eux selon les classes, qui présentent des teneurs plus fortes (ng/m^3) dans la période hivernale que l'estivale.

L'ensemble des concentrations en métaux analysés dans les échantillons prélevés à midi, présentent des teneurs en métaux plus élevées où les activités humaines sont plus intenses que les autres temps de prélèvements.

Les sites qui ont enregistré des valeurs très élevés par rapport aux autres sont localisés principalement dans des endroits affectés par un trafic routiers dense, on citant l'école N° 02 qui se trouve à proximité du parc automobile universitaire ainsi les sites N° 01, 03 et 04 qui ont situés près de quelques mètres à la station de transport de ville. Cela peut expliquer l'abondance et l'importance des concentrations en métaux à midi, ou il se caractérise par le mouvement fréquent à ce moment de la journée.

4. Variation des concentrations en métaux lourds en fonction de cas et temps de prélèvement

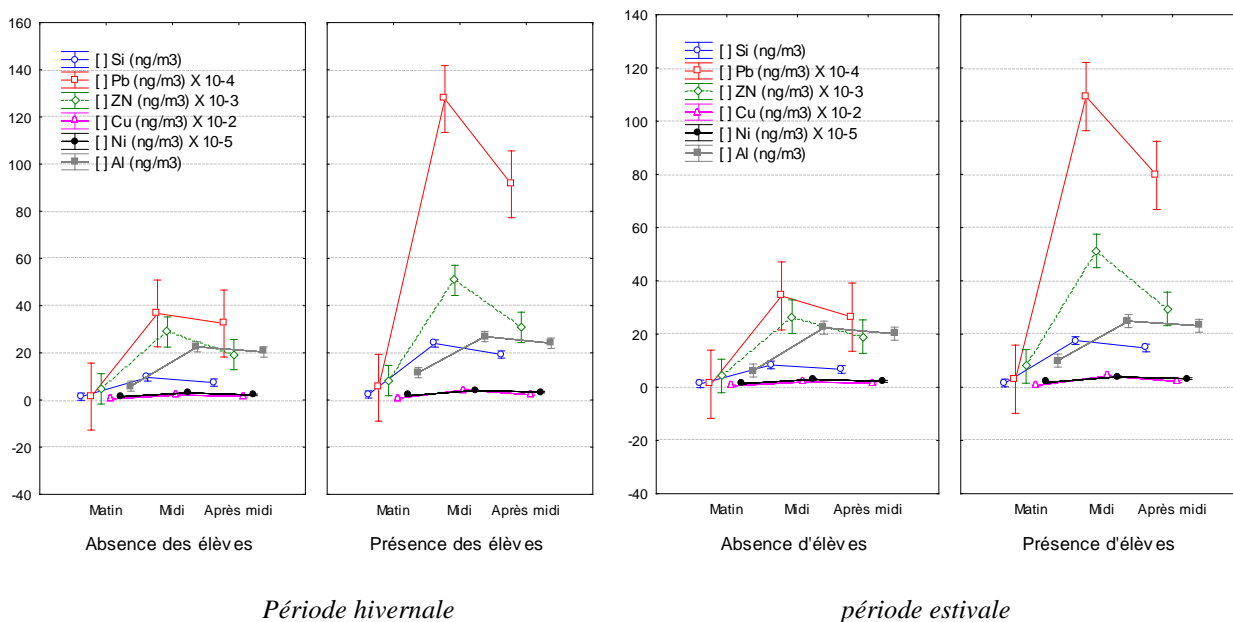


Figure 16 : Variation des concentrations en métaux lourds en fonction de cas et de temps de prélèvement dans les deux périodes

A fin de déterminer l’effet particulier de la présence des élèves et ses mouvement pendant le prélèvement, une analyse d’Anova a été réalisé. Dans la 1^{ère} période, La figure 16 indique qu’en présence des élèves, les concentrations des éléments majeurs dans la fraction PM_{2.5} sont plus élevées que dans leur absence. Le terrain de la cours de la majorité des écoles n’est pas couvrir par un tapis ce qui pourrait être la raison principale de cette différence. On peut penser en effet que les particules remises en suspension par les élèves restent dans l’air où l’échange d’air après le temps de la récréation est plus important dans la dispersion des particules.

La même typologie d’abondance a été trouvée pour la deuxième période mais avec des valeurs inférieures à celles trouvées dans la période hivernale. En effet ces résultats en accord avec ceux observés précédemment pour les concentrations massiques des particules au cours du temps de prélèvement, confirmant que les fines fractions dominant pendant la présence qu’a l’absence des élèves dans les deux périodes.

Les concentrations moyennes en métaux analysés de différents prélèvements effectuées à la cour des écoles sont donc toujours plus élevées en présence des élèves. De plus, les mesures qui ont été réalisées en présence d’élèves sont prélevées au temps de récréation, les enfants jouant à proximité de l’appareil de mesure faisant augmenter les concentrations durant le prélèvement.

Il faut noter que la plus faible vitesse de dépôt des fines particules par rapport à la fraction grossière, lui permet de rester dans l'air ambiant pendant un moment plus long, ce qui favorise une facile pénétration de ces particules dans le système respiratoire des enfants.

5. Matrice de corrélation des métaux lourds

Tableau 9 : Matrice de corrélation des métaux lourds

Corrélation est significative p < 0.05									
	[] Si	[] Pb	[] Zn	[] Cu	[] Ni	[] Al	T C°	Vv	[PM _{2,5}]
[] Si	1,00	***	***	***	***	***	*	**	***
[] Pb	***	1,00	***	***	***	***	*	**	***
[] Zn	***	***	1,00	***	***	***	*	***	***
[] Cu	***	***	***	1,00	***	***	**	**	***
[] Ni	***	***	***	***	1,00	***	*	***	***
[] Al	***	***	***	***	***	1,00	*	**	***
T C°	*	*	*	**	*	*	1,00	*	*
Vv	**	**	***	**	***	**	*	1,00	***
[PM _{2,5}]	***	***	***	***	***	***	***	***	1,00

Unités :

[] Si (ng/m³), [] Pb (ng/m³) × 10⁻⁴, [] Zn (ng/m³) × 10⁻³, [] Ni (ng/m³) × 10⁻⁵, [] Al (ng/m³), Vv : Vitesse de vent (km/h), [PM_{2,5}] (ug/m³).

Le Tableau 9, représente le résultat d'une matrice de corrélation entre les différents éléments analysés avec les concentrations des PM_{2,5} et les facteurs météorologiques. Il montre clairement que les fortes corrélations ont été définies entre les métaux lourds étudiés et la concentration en PM_{2,5} soit p = 0.000. Ceci implique une grande homogénéité dans la nature des sources d'émission lors des périodes de prélèvement.

Il importe aussi de mentionner que la concentration des PM_{2,5} est faiblement corrélée avec la Température (p = 0.25), cela explique donc la variation saisonnière de ces éléments au cours de prélèvement.

Les résultats obtenus, dans le tableau 8, révèlent une corrélation moyennement forte entre la vitesse du vent et les concentrations en Pb et en Si. Par contre elle est très corrélée avec les autres éléments. Cela indique que la source d'émission de ces métaux est la même, qui est probablement liée aux poussières naturelles remises en suspension par le vent ou l'action des élèves dans la cour de l'école.

Des études épidémiologiques réalisées dans de nombreux pays de l'Afrique sur des populations connues. L'une exposée (milieu urbain) et l'autre non (milieu rural), les résultats ont montrés une

plombémie beaucoup plus élevée chez les populations vivants en milieu urbain que chez celles vivants en milieu rural (Diouf et al ; 2009, Fourn and Fayomi, 2006 ; Hussein. T et al ; 2008). Ce qui indique la présence d'une source commun entre ces pays qui doit être lié à la circulation automobile, et lui rendre l'objet d'une attention particulière dans ces zones.

Discussion

A notre connaissance, il y a très peu d'études dans la littérature sur les métaux lourds dans les particules fines de l'air extérieur, notamment dans les écoles et les établissements scolaires.

Les métaux lourds généralement trouvés dans l'air ambiant sont le cuivre (Cu), zinc (Zn), plomb (Pb), cadmium (Cd) et le fer (Fe). Ces micropolluants sont issus de trafic automobile qui émis de fines particules métalliques dans l'atmosphère principalement dans les zones urbaines (Azimi et al ; 2005).

Dans cette étude, nous tentons d'identifier quel facteur conditionne et émis les différents éléments traces étudiés. De ce fait nous avons calculés les ratios Zn/Cu et Zn/Pb.

Le rapport Zn/Cu calculé est de l'ordre de 1.5. Cette valeur est proche de celle inscrite par Swami (2001) pour le trafic routier soit 1.14.

Le rapport Zn/Pb enregistré dans cette étude est de 3.97, comparativement à la valeur proposée par Swami (2001) soit 4.8. Ces valeurs sont très rapprochées, ce qui indique toujours que le trafic routier est la source principale de l'émission de ces métaux.

D'une manière générale, les sources chroniques d'éléments à traces métalliques en milieu routier ont deux principales origines : le parc automobile et les infrastructures routières. Les émissions polluantes liées aux véhicules sont dues d'une part, à l'abrasion et à la corrosion des matériaux constitutifs du véhicule et d'autre part, à l'utilisation de différents fluides (carburants, huiles, etc.). De ce fait, ces deux éléments constituent une source importante en métaux lourds dans l'environnement (Delmas G, 2005).

Nous avant comparé notre travail avec l'étude qui a été réalisé par Kerbachi à Alger (2009), les concentrations de Cu mesuré dans le centre de la ville de Tiaret sont moins importantes que celles mesurées au niveau des sites de proximité automobile dans la ville d'Alger. Par contre les concentrations en Pb, sont presque les mêmes teneurs présentées dans les deux villes, qui sont plus élevées. L'importance de la source d'émission à trafic dans la ville de Tiaret s'explique par la proximité du parc d'automobile aux sites de prélèvement.

Le plomb est probablement le polluant le plus connu de l'opinion publique, d'une part, parce que son utilisation a été généralisée pendant très longtemps et d'autre part, parce qu'il représente un réel danger pour la santé publique et l'environnement.

De plus, on sait maintenant que son origine dans l'atmosphère est essentiellement anthropique. D'après Ramade (1993), les apports anthropiques de plomb sont dix fois supérieurs aux apports naturels (volcanisme, érosion, feux de végétation, embruns marins...).

Pour d'autres auteurs, 99,7% des émissions atmosphériques de plomb sont d'origine anthropique, et une grande part de ces émissions incombe à la circulation automobile, et notamment à la combustion de l'essence, à l'usure des freins, des pneus, des carrosseries (Colandini, 1997). Le plomb est un élément chimique toxique, cumulatif pour l'homme. Sa présence dans l'air ne peut être que néfaste. De plus, il est particulièrement connu pour ses capacités de bioaccumulation et de bioamplification tout au long de la chaîne alimentaire, ainsi que pour sa très forte rémanence. Cependant, il est présent dans les poussières de routes pavées en raison des dépôts d'émissions de gaz d'échappement des véhicules à l'essence plombée (Lu et al ; 2014, Wei et al ; 2015). Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées dans les zones à trafic intense (c'est-à-dire la station de transport et les sorties de ville des routes principales).

La toxicité du plomb vis-à-vis des plantes dépend de l'espèce considérée, ainsi sa présence dans l'organisme peut provoquer des troubles tels que le saturnisme, des crises d'épilepsie, voire même des troubles nerveux et psychiques. Cela montre que le trafic et les infrastructures routières constituent une source importante de métaux lourds toxiques pour l'environnement.

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilation de l'organisme. Cela est particulièrement vrai pour les éléments traces, le cuivre, le manganèse, le nickel et le zinc (Logan et Traina, 1993). En raison de la faible exposition humaine par ingestion directe, le nombre d'éléments traces pouvant potentiellement contaminer l'homme est limité.

Le comportement chimique du zinc est très différent de celui des autres polluants car le zinc est un oligo-élément. Mais devient toxique à fortes concentrations. C'est la raison pour laquelle cette étude a été concentrée sur ces éléments.

Le zinc est émis plus par des processus mécaniques (l'usure des pneus et des pièces mécaniques) que par le processus de combustion. (Terrouche, 2016 ; Lamisson, 2006). Il est présent dans l'atmosphère et principalement issu des émissions anthropiques avec un rapport anthropique/naturel de 1.3 (Pacyna et al ; 2001).

Ainsi, les particules minérales (principalement Si, Fe, Al en forme d'oxydes) apportées par des tempêtes de sable (dust storms) venant des déserts du Nord de l'Afrique ont été mises en cause par Vanderstraeten et al (2008) pour expliquer des augmentations de la concentration aérosols et des dépassements de la norme journalière.

La remise en suspension des poussières de route est responsable sur l'émission d'Al et du Na. D'autre part, les activités physiques des élèves favorisent la remise en suspension des particules qui sont enrichies en éléments majeurs. Le Cu est émis généralement par l'échappement diesel et essence.

Les valeurs les plus élevées ont été enregistrées dans le centre-ville et vers l'ouest et le nord-ouest. Le Si était l'élément le plus abondant dans les PM_{2,5}, il provient principalement de l'accumulation de poussière dans la région.

D'après le Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural (MADR, 2006), la wilaya de Tiaret se caractérise par un climat semi aride à sub-humide. Ce climat est responsable d'un bilan hydrologique négatif puisque l'évaporation l'emporte sur les précipitations (déficit de l'ordre de 1000 mm). De plus, la température moyenne annuelle de l'air de la région s'élève à 15.7°C témoignant d'un indice d'insolation élevé.

La zone de Tiaret : une zone fortement urbanisée et concentrant l'essentiel des activités urbaines et industrielles de la wilaya. Cette situation l'expose à différents problèmes de nature diverses : urbanisation, préservation du patrimoine archéologique, circulation -transport et pollutions diverses.

Le groupement urbain, constitue le cadre d'affirmation des relations d'activités et d'échanges justifiant les différents motifs de déplacement des particules dans la période hivernale et estivale en fonction de la vitesse du vent.

La ville de Tiaret compte plus de 200 km de réseau routier urbain. Le parc automobile de la Wilaya est constitué de 156 952 véhicules, tous types confondus, et 71.33 % de ces véhicules sont des voitures à essence et 26% voitures à diesel (service automobile, 2017). Il présente une forte hétérogénéité tant sur le plan type et du fait de la variété des véhicules qui le constituent (véhicule particulier ou utilitaire, la nature du carburant ; essence ou diesel, récent ou âgé, etc.)

Les véhicules de type léger représentent environ 75 % du total. Concernant la nature du carburant, les voitures diesel continuent toujours à constituer une part non négligeable du total avec un taux important. Cet état de fait est encouragé par des prix relativement compétitifs du gasoil par rapport à l'essence. L'usage du GPL demeure encore faible malgré de multiples campagnes de vulgarisation et de sensibilisation pour la généralisation de l'usage des énergies propres.

Pour ce qui est de la répartition des véhicules par structure d'âge, on remarque une forte tendance à son rajeunissement durant les dix dernières années. Les véhicules de moins de cinq ans occupent environ 12 % du parc total. Néanmoins les statistiques de l'année 2017 du service automobile, montrent que les véhicules âgés de plus de dix ans occupent encore près de 75% du total. Or, ces véhicules âgés, ce sont justement qui sont les plus polluants (Maatoug, 2010).

La configuration spatiale du centre-ville avec la prédominance des voies très étroites laissent très peu de chance aux gaz d'échappement de se disperser dans l'atmosphère. D'un autre côté la zone nord doit être soulagée par le report d'une partie du trafic vers d'autres pénétrantes ou la réalisation de nouvelles infrastructures routières pour bien organiser et canaliser le trafic de transit et faciliter par conséquent, l'accès au centre-ville.

Dans le but d'étudier l'évolution de l'état de pollution atmosphérique par les métaux dans la ville de Tiaret. Nous avons comparé nos résultats obtenus avec une étude similaire précédente effectuée par Safa (2018) sur les particules fines PM₁₀ et PM_{2,5} dans la même ville. Les résultats obtenus sont parfaitement adéquate avec cette étude, mais avec des concentrations en Pb, Zn et Cu un peu supérieur à celle de notre. Cela due principalement aux sites de prélèvement qui sont localisés à l'intérieur des écoles et loin de quelques mètres à la route ; qui représente les sites de prélèvement dans l'étude d'Omar (2018). D'autre part, Comparativement à l'étude qui a été réalisée à partir des données récoltées sur un lichen *Xanthoria pareitina* comme espèce bioaccumulatrice également du plomb et du zinc (Maatoug et al ; 2010 ; 2012), et la deuxième de Safa (2015) qui a été réalisée à partir des résultats obtenus via l'utilisation de la mousse *Bryum argenteum*. Hedw, comme espèce bioaccumulatrice du plomb (Pb) et du zinc (Zn) ; Nous constatons que la qualité de l'air de la ville de Tiaret est aggravé au bout de ces 7 ans avec évolution remarquable de cette pollution.

En effet, il n'a été enregistré aucune pollution dans le côté Est de la ville au cours de l'année 2010, Par contre la pollution très élevée est remarquable en 2014 ainsi en 2018 et 2019 au niveau particulaire.

Les éléments-traces métalliques sont persistants dans l'environnement et présentent des effets néfastes sur la santé. L'exposition à ces métaux est liée à l'apparition de retards développementaux ou encore à l'augmentation de l'incidence de certains cancers. (WHO, 2007). L'OMS considère que les vastes études épidémiologiques américaines (*American Cancer Society* et *Havard Six Cities* notamment) montrent des associations robustes entre les expositions à long terme aux PM_{2,5} par inhalation et la mortalité, qu'elle soit toute cause, cardiovasculaire ou par cancer du poumon. L'OMS s'appuie donc exclusivement sur ces résultats. Pour l'information, il est indispensable de signalé cette pollution au niveau de la ville.

*Chapitre 03 : Composition
Chimique des PM_{2.5} en HAP*

Section I : partie bibliographique

1. Généralités

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques neutres apolaires, constitués d'au moins deux cycles aromatiques ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène. Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130. Parmi ceux-ci, une liste de 16 composés est généralement considérée pour les études environnementales. Ce sont les polluants qui ont été retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA) dès 1976 (Raes, F et al ; 2000). Ces HAP, les plus étudiés, posent des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité. Désormais, ils font également partie des listes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2004).

Le transport et la répartition des HAP dans l'environnement dépendent notamment de leurs propriétés physico-chimiques, à savoir la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur et le coefficient de partage du carbone organique.

La migration et l'évolution de ces substances sont aussi fonction des propriétés physicochimiques et de l'activité biologique du milieu récepteur (INERIS, 2005).

2. Transfer des HAP

Certains HAP tels que l'acénaphthène et le pyrène se volatilisent rapidement de l'eau et se retrouvent dans l'air sous forme vapeur. Pour d'autres, la volatilisation va se trouver en concurrence avec leur capacité à s'adsorber sur la matière en suspension, c'est le cas de l'anthracène, du benzo(b)fluoranthène, du benzo(k)fluoranthène et du fluorène dont la volatilisation sous sa forme non adsorbée n'est pas rapide mais s'avère également importante. Généralement, les autres HAP se trouveront dans l'air sous forme particulaire (INERIS, 2005).

3. Source et origine

3.1. Naturelles

Les HAP (*Acénaphthène*, *Anthracène* (12g/kg de charbon), *Benzo(a)pyrène*, *Benzo(k)fluoranthène*, *Chrysène*, *Dibenzo(a,h)anthracène*, *Fluorène*, *Indéno(1,2,3 c,d)pyrène*) sont présents à l'état naturel dans les combustibles fossiles tels que pétrole, gaz, charbon et Incendies (*Acénaphthène*, *Benzo(a)pyrène*, *Indéno(1,2,3-c,d)pyrène*) Ils sont émis lors des incendies naturels, notamment les

incendies de forêt, ou Eruptions Volcaniques (*Acénaphène*, *Benzo(a)pyrène*, *Indéno(1,2,3-c,d)pyrène*). Des HAP peuvent également être émis lors des éruptions volcaniques.

3.2. Anthropiques

Dans les sources anthropiques, ce sont les HAP provenant des combustions incomplètes qui dominant (*Acénaphène*, *Anthracène*) par échappements d'automobiles (0,02 à 6,45µg/m³ (OMS, 1998)), *Benzo(a)pyrène*, *Benzo(b)fluoranthène*, *Benzo(k)fluoranthène*, *Chrysène*, *Dibenzo(a,h)anthracène*, *Fluorène*, *Naphtalène*, *Phénanthrène*, *Pyrène*). Les combustions incomplètes comprennent les échappements des moteurs thermiques diesel et essence (*Anthracène*, *Benzo(a)pyrène*, *Benzo(b)fluoranthène*, *Dibenzo(a,h)anthracène*, *Fluorène*, *Indéno[1,2,3-c,d]pyrène*, *Pyrène*. les combustions de charbon (*Acénaphène*, *Anthracène*, *Benzo(a)pyrène*, *Benzo(b)fluoranthène*, *Benzo(k)fluoranthène*, *Naphtalène*). Par : fioul, bois, et gaz (modes de chauffage résidentiels) ou raffinage du pétrole (*Acénaphène*, *Anthracène*, *Benzo(a)pyrène*, *Benzo(b)fluoranthène*, *Benzo(k)fluoranthène*, *Fluorène* (2,4µg/m³) en France (OMS, 1998). Pour l'*Indéno[1,2,3-c,d]pyrène*, Il est ainsi présent dans la fumée de cigarette.

3.2.1. Les émissions liées au trafic :

Les HAP émis par le trafic routier sont issus de plusieurs sources distinctes :

- L'usure des pneumatiques,
- Les émissions à l'échappement,
- Les fuites d'huiles et d'autres liquides (type carburant ou liquide de freinage)

Ces émissions dépendent donc à la fois des usages, conditions d'utilisation de la route et du type de carburant. Les HAP émis par les véhicules proviennent à la fois d'une combustion incomplète du carburant et de transformations chimiques de composés présents initialement.

4. Effet et toxicité

L'accumulation et la persistance des HAP présentent un risque pour la santé humaine et l'environnement, d'une part à cause de leurs caractéristiques propres et d'autre part à cause des nombreuses sources d'exposition. Les HAP possèdent des propriétés toxiques, mutagènes et cancérigènes (Wild *et al*; 1992). Les propriétés cancérigènes des HAP n'ont été prouvées que pour le benzo(a)pyrène (Albert *et al*; 1991), le chrysène (Horton et Christian, 1974), le dibenzo(a,h)anthracène (Platt *et al*; 1990), le naphtalène (Ajoa *et al*; 1988), le benzo(b)fluoranthène (Weyand *et al*; 1990), le benzo(k) fluoranthène (LaVoie *et al*; 1980), et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène

(Deutsch-Wenzel *et al*; 1983). Les autres HAP n'ont pas fait l'objet d'études, où ne sont pas classifiables quant à leur effet cancérigène pour l'homme.

Des effets mutagènes ont été prouvés pour le chrysène (JOCE, 2004); le benzo(a)pyrène (Cavalieri *et al*; 1988), et le benzo(b)fluoranthène (Amin *et al*; 1984) ; (Emura *et al*; 1980) ; (Hermann, 1981).

4.1. Sur la santé humaine

Plusieurs HAP sont classés par l'OMS comme agents cancérigènes possibles (IARC, 2008). Le Benzo(a)pyrène reconnu comme cancérigène avéré (classe 1) et mutagène est le seul dont la surveillance est associée à une norme à ne pas dépasser à l'année 2013. Un de ses métabolites se fixe au niveau de l'ADN cellulaire et entraîne des mutations pouvant aboutir au développement de cancers. Aujourd'hui les concentrations en benzo(a)pyrène ne présentent pas de niveau inquiétant. Notons toutefois que le fait de respecter la norme pour le Benzo(a)pyrène n'est pas indicatif de la protection de la santé vis-à-vis de l'ensemble des HAP. Les autres HAPs préoccupants (benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(j)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, et dibenzo(a,h)anthracène) sont cancérigènes probables (classes 2A et 2B) (IARC, 2008), A cet effet, il est indispensable de signaler que la population est également exposée par voie pulmonaire à un mélange de HAPs qui peut contenir ou non d'autres substances chimiques toxiques.

5. Réglementations existantes et valeurs cibles

Des effets néfastes sont observés sur les organismes. En fonction de la toxicité de chaque polluant, des valeurs cibles ont été réglementées. Ses valeurs cibles ont été définies pour quatre compartiments et déterminent leur niveau de qualité : les boues de station d'épuration (STEP), l'air ambiant, l'eau potable et les sédiments.

L'heure actuelle, dans la réglementation française, seul le benzo(a)pyrène est soumis à une valeur seuil à respecter au 31 décembre 2012, à savoir 0,1 ng/m³ en moyenne annuelle sur les particules PM₁₀ (directive n°2004/107/CE du 15 décembre 2004) car il est défini comme traceur des composés cancérigènes dans l'atmosphère. Cette valeur a été fixée dans le cadre de la mise en place de la directive-cadre européenne de 1996 (directive n°96/62/CE) sur l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant. Concernant les aérosols PM_{2.5} il n'existe aucune norme fixe ou définie les valeurs cible des HAP jusqu'à ce jour.

Section II : partie expérimentale

Dans ce travail, Nous attacherons une importance toute particulière aux HAP classés cancérigènes pour l'homme et également à certains traceurs de la pollution urbaine.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la masse (GC-MS) quantifie les HAP provenant d'échantillons après la chromatographie de séparation et leur ionisation. Cette technique d'analyse a été largement utilisée pour l'étude des HAP, quelle que soit leur matrice environnementale.

Méthodologie

1. Principe de GC/MS

Dans un premier temps, cette technique démarre comme une chromatographie en phase gazeuse normale. Un échantillon (sous forme de liquide volatil), est introduit en tête de la colonne dans l'injecteur par une micro seringue. La colonne, balayée en continu par un gaz porteur, va entraîner les différentes composantes de l'échantillon et ainsi les amener à se détacher les unes des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire (William et al, 2003). Une fois séparées, ces différentes composantes sont détectées en sortie de colonne par un détecteur, le spectromètre de masse. Les composantes sont alors introduites directement dans ce dernier qui est relié au chromatographe.

Cette méthode permet l'identification et la quantification d'une quarantaine de HAP dans l'air ambiant et atmosphère. Le domaine d'étalonnage utilisé pour le dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) se situe entre 0,1 et 5,0 ng/ μ l de HAP.

2. Technique d'analyse

La détermination de la concentration des HAP s'effectue principalement en trois étapes :

- La première étape consiste à extraire les HAP à l'aide de dichlorométhane après l'ajout d'étalons de recouvrement.
- Dans la seconde étape, il y a transfert de solvant du dichlorométhane à l'hexane si les HAP sont purifiés sur colonne de gel de silice/alumine. Finalement, dans la troisième étape, l'extrait est concentré puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs (« SIM »).

La concentration des HAP est déterminée par comparaison des surfaces chromatographiques obtenues à un temps de rétention donné entre l'échantillon et celles de chacun des étalons de HAP, tout en tenant compte des surfaces obtenues pour les étalons volumétriques (standards). Le résultat obtenu est rapporté corrigé en fonction de la récupération de l'étalon de recouvrement associé à un groupe de HAP.



Figure 17 : Appareillage GC/MS utilisé pour les analyses (Cliché Naceur, 2018)

Une solution standard contenant un mélange de dix HAPs faisant partie de l'analyse a été injectée afin de caractériser cette famille chimique. Cette solution comprend l'Acénaphthalène, Acénaphène, Fluorene, Fluoranthene, phénanthrène, Benz(a)anthracène, Anthracène, Pyrène, benzo[a]anthracène, Benzo(b)fluoranthene, chrysene, Benzo(k)fluoranthene, benzo[b+k]fluoranthene, Benzo(a)pyrene, benzo[a]pyrène, l'indeno[1,2,3-cd]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène, Dibenz(a,h)anthracène, Indeno(1,2,3-C,D)pyrène et le benzo[ghi]perylene.

L'identification de ces différents HAP se fait en sélectionnant l'ion moléculaire propre à chaque HAP recherché (fig.17).

Résultats et discussion

1. Classes de pollution

Nous avons trouvés intéressant de signaler que dans ce cas, comme avec les métaux lourds nous avons adoptés la classification automatique des concentrations massiques des PM_{2.5} (Chapitre 1, Section II) pour l'analyses des HAP.

Tableau 10 : Statistiques descriptive des classes de pollution par les HAP

HAP (ug/g)×10 ⁻²	Classe	N	N	Moy	Min	Max	Var	Ecart type
Anthracène	1	33	2	0,89	0,40	1,39	0,49	0,70
Anthracène	2	18	2	1,46	0,40	2,51	2,24	1,50
Anthracène	3	18	2	2,70	0,40	5,00	10,57	3,25
Acenaphthalène	1	33	2	0,64	0,20	1,08	0,39	0,63
Acenaphthalène	2	18	2	1,40	0,23	2,57	2,74	1,66
Acenaphthalène	3	12	2	2,97	0,96	4,99	8,12	2,85
Pyrène	1	33	2	0,67	0,34	1,00	0,22	0,47
Pyrène	2	18	2	1,43	0,36	2,49	2,27	1,51
Pyrène	3	12	2	2,67	0,35	5,00	10,83	3,29
benzo (a) pyrène	1	33	2	1,59	0,98	2,19	0,73	0,86
benzo (a) pyrène	2	18	2	1,83	1,01	2,64	1,33	1,15
benzo (a) pyrène	3	12	2	3,34	1,63	5,05	5,82	2,41
Benz(a)anthracene	1	33	2	1,13	0,64	1,61	0,47	0,69
Benz(a)anthracene	2	18	2	1,20	0,60	1,80	0,72	0,85
Benz(a)anthracene	3	12	2	3,01	1,01	5,01	8,00	2,83
Phénanthrène	1	33	2	0,69	0,39	0,99	0,18	0,42
Phénanthrène	2	18	2	1,46	0,40	2,51	2,23	1,49
Phénanthrène	3	12	2	2,70	0,40	5,00	10,59	3,25

N : nombre des échantillons interviennent dans la classe.

L'examen du tableau 10, qui présente le résultat des analyses descriptives, permet de constater qu'il existe une différence entre les 3 classes de pollution. Nous percevons, également, une forte concentration des HAP dans la 3^{eme} classe, avec une moyenne de $2.5 \pm 3.25(\text{ug/g}) \times 10^{-2}$, $2.97 \pm 2.85(\text{ug/g}) \times 10^{-2}$, $2.67 \pm 3.29(\text{ug/g}) \times 10^{-2}$, $3.34 \pm 2.41(\text{ug/g}) \times 10^{-2}$, $3.01 \pm 2.82(\text{ug/g}) \times 10^{-2}$, $2.70 \pm 3.25(\text{ug/g}) \times 10^{-2}$ pour l'Anthracène, Acénaphthylène, Pyrène, benzo (a) pyrène, Benz(a)anthracène et le Phénanthrène respectivement. Ces moyennes rassemblent les concentrations trouvées dans les deux périodes de prélèvement.

En revanche, nous constatons une faible teneur en HAP dans la 1^{er} classe qui regroupe toujours les sites proche aux forêts, effectivement les teneurs ont des moyenne soit $0.89 \pm 0.70 (\mu\text{g/g}) \times 10^{-2}$,

0.64 ± 0.63 (ug/g) $\times 10^{-2}$, 0.67 ± 0.47 (ug/g) $\times 10^{-2}$, 1.59 ± 0.86 (ug/g) $\times 10^{-2}$, 1.13 ± 0.69 (ug/g) $\times 10^{-2}$, 0.69 ± 0.42 (ug/g) $\times 10^{-2}$ pour l'Anthracène, Acénaphthylène, Pyrène, benzo (a) pyrène, Benz(a)anthracène et le Phénanthrène respectivement.

En comparons ces valeurs avec celle du 2^{ème} classe, nous observons qu'elles sont inférieurs aux concentrations de la 3^{ème} classe et supérieur aux celle de la 1^{er} classe.

L'acénaphthalène est l'un des HAP gazeux étudié ici, il est caractérisé par sa forte toxicité. Il n'existe aucune norme de qualité de l'air concernant acénaphthalène et les autres HAP pour la surveillance des aérosols.

Parmi, les HAP, le Benzo(a)pyrène (Bap) est le plus étudié des HAP, car il est particulièrement dangereux pour la santé. Il est émis pratiquement au même taux par un véhicule essence ou diesel (Belhadj, 2015).

2. Variations saisonnières des concentrations en HAP

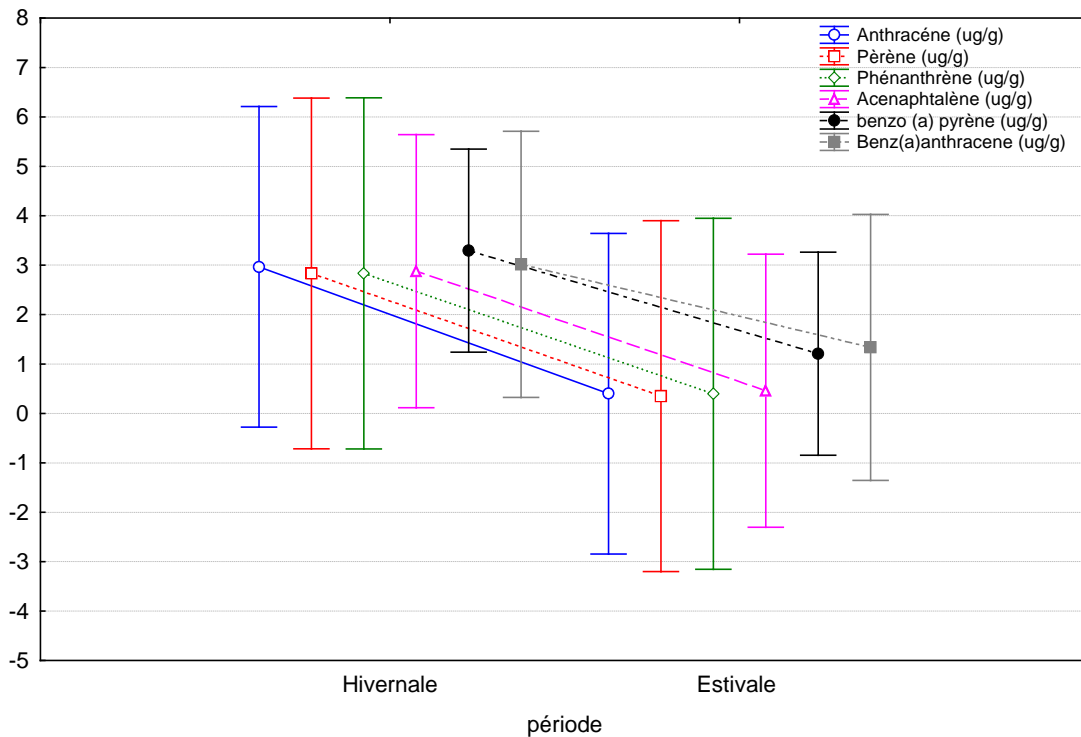


Figure 18 : Evolution des HAP en fonction de temps de prélèvement

* Toutes les concentrations des HAP sont en $ug/g \times 10^{-2}$

IL ressort de cette figure qu'à sur tous les lieux de mesure, les concentrations de HAP particuliers sont manifestement maximales durant les mois d'automne et d'hiver. Ceci est d'ailleurs le cas pour tous les HAP mesurés.

Selon la littérature, la part plus importante du chauffage dans les émissions totales, d'une part. Et les conditions météorologiques, d'autre part, souvent moins favorables à la dispersion des HAP durant les mois d'hiver, en sont notamment responsables.

Cependant en été, les concentrations des HAP sont moins élevées qu'en hiver à cause des températures élevées qui favorisent le transfert de certains composés de la phase particulaire vers la phase gazeuse.

On comparant nos résultats avec celles du Berenice (2017); qui a trouvé une forte pollution en HAP avec des concentrations en pyrène, benzo(a)pyrène, anthracène 4.49 (ug/g), 6.86 (ug/g) , et 1.17 (ug/g) en hiver et 1.55 (ug/g), 1.86 (ug/g) et 0.05 (ug/g) en été respectivement. Ces résultats restent supérieurs à celle trouvés dans notre étude. Confirmant donc l'impact des processus de dégradation sur les variations saisonnières, du déplacement de particule vers la phase solide, induite par les faibles températures hivernales (Nicolas, 2003).

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de norme officielle, qu'elle soit française ou européenne, pour ces composés. Néanmoins, concernant les PM₁₀ ; un panel d'experts sur la qualité de l'air nommé par le gouvernement britannique a fixé récemment une concentration maximum pour le BaP à 0,25 ng (Dimashkyet al, 2001). L'Italie a aussi, mis en place un objectif de qualité normé pour le BaP de 1 ng (Menichiniet al, 1999).

Dans notre étude, le benzo(a)pyrène est retenu comme un indicateur important de la pollution par le trafic routier dans le milieu urbain.

Le rapport hiver/été des concentrations en B(a)P étudié dans notre travail, a révélé des concentrations hivernales de 2 à 3 fois supérieures à celles d'été, pour les sites de type trafic. Les conditions sont en effet plus défavorables en hiver à la dispersion des polluants atmosphériques. Cependant la contribution de sources telles que l'utilisation intense des moyens de transport est plus importante, par contre les processus de dégradation des HAP sont moins importants.

Ce très fort accroissement de la concentration en HAP à l'hiver est la conséquence cumulée :

- de processus de dégradation plus intenses en été et moins important à l'hiver ;
- de l'apport supplémentaire de la source liée probablement au feu d'arbres et précisément pour l'école N °08 ; également de tous les HAP, le BaP est celui qui présente le plus fort ratio hiver/été, confirmant l'impact des processus de dégradation sur les variations saisonnières ;

- du déplacement de l'équilibre Gaz/Particule vers la phase solide, induite par les faibles températures hivernales.

3. Evolution des HAP en fonction des classes de pollution

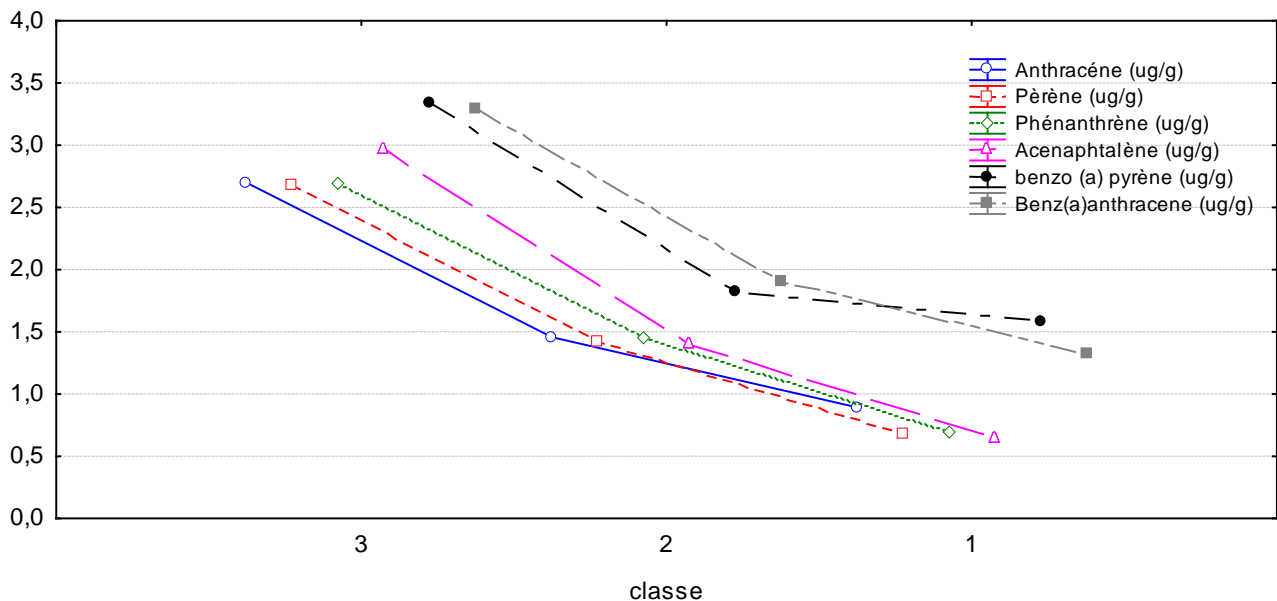


Figure 19 : Teneurs en HAP dans les différentes classes de pollution

*Toutes les concentrations des HAP sont estimés en $\mu\text{g/g} \times 10^{-2}$

La figure 19, nous a permis de confirmer que la classe 3 apparait nettement différenciée par rapport aux autres classes. Elle regroupe les sites à fortes pollution avec des concentrations plus élevés de l'ordre de 2.1 à 3.39 ($\mu\text{g/g} \times 10^{-2}$) pour l'ensemble des HAP. Des faibles concentrations sont regroupées dans la 2ème classe avec une moyenne de 1.4 à 1.85 ($\mu\text{g/g} \times 10^{-2}$), cette classe caractérise les sites urbains.

Enfin, la 1^{ère} classe est caractérisée par une moyenne de 0.67 à 1.55 ($\mu\text{g/g} \times 10^{-2}$), cette classe apparait comme étant la moins polluée.

Lepers et al (2014), ont trouvés que les concentrations des HAP dans les sites urbains sont supérieurs à celle des sites rurales soit respectivement 37.53 ($\mu\text{g/g}$), 0.34 ($\mu\text{g/g}$) en Naphtalène, 1.29 ($\mu\text{g/g}$), 1.23 ($\mu\text{g/g}$) en phénanthrène et 0.44 ($\mu\text{g/g}$), 0.24 ($\mu\text{g/g}$) en Anthracène. Ces résultats sont supérieurs à celle de notre étude mais reste toujours dans le même contexte.

Ce très fort accroissement de la concentration en HAP en hiver est la conséquence cumulée : de l'apport supplémentaire des sources liées à la combustion et au trafic routier, et de processus de dégradation plus intenses en été.

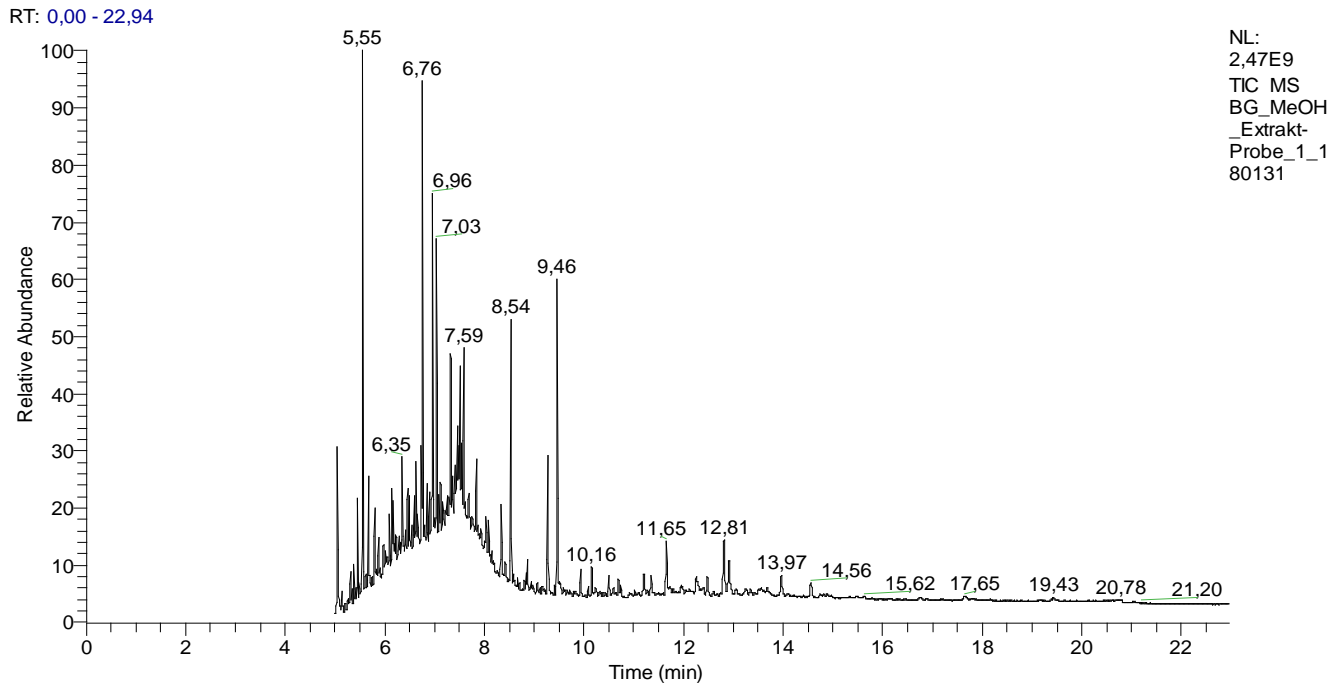


Figure 20 : Chromatogramme GC/MS d'un échantillon PM_{2.5} prélevé en hiver. Cas de l'école N°1. (le signal a été normalisé par rapport au pic le plus intense).

Certains pics forment ce chromatogramme et soulignent la complexité de la matrice analysée. Chacun de ces pics est défini par son temps de rétention (Tr) et correspond au moins à un composé. Ainsi, l'ensemble de ces pics reflète l'identité chimique spécifique de l'échantillon analysé.

La figure 20 représente un chromatogramme d'un échantillon caractérisé par une classe de pollution, analysés par GC/MS. Nous avons remarqué un effet de source : au soir, le trafic véhiculaire est un peu limité et la source prépondérante est la source liée aux combustions de bois et surtout pour l'école N°08 nous avons noté un feu d'arbres près à cet école au moment du prélèvement.

Durant la journée, l'apport des émissions véhiculaires a augmenté ; un effet de dégradation : au cours de la journée, les HAP sont dégradés (par photolyse ou réactions chimiques hétérogènes). En considérant que les concentrations en HAP trouvées à la matinée sont donc plus faibles que celles trouvées à midi.

Les quantités totales mesurées semblent plus faibles en été qu'en hiver (Millet. M ; 2004). En hiver les conditions sont plus défavorables à la dispersion des polluants atmosphériques, de plus, la contribution de sources telles que le chauffage est plus importante et les processus de dégradation des HAP sont moins importants (Galy. c,2014). En effet, la distribution des particules et des HAP dépend de leur pression de vapeur saturante, de la température, de l'humidité relative du milieu ambiant, ainsi que de la nature et de la taille des particules (Millet. M, 2004); (Leoz. E, 2007).

Les concentrations relatives des HAP majoritaires sont anti-corrélées avec la température. Ainsi plus la température est basse, plus leur contribution est importante. En effet, nos résultats sont conformes aux résultats trouvés par Callen et al (2013), qui ont trouvés que le comportement saisonnier obtenu avec des concentrations plus élevées pendant la saison froide.

4. Matrice de corrélation des HAP

Tableau 11 : Matrice de corrélation des HAP (tous les HAP en ug/g X 10²)

	Anthracène	Pyrène	Phénanthrène	Acénaphthalène	benzo (a) pyrène	Benz(a)anthracène
Anthracène	1,00	***	***	***	***	***
Pyrène	***	1,00	***	***	***	***
Phénanthrène	***	***	1,00	***	***	***
Acénaphthalène	***	***	***	1,00	***	***
benzo (a) pyrène	***	***	***	***	1,00	***
Benz(a)anthracène	***	***	***	***	***	1,00

* Corrélation est significative à $p < 0.05$

Comme le montre le tableau 11, tous les HAP, sont très fortement corrélés entre eux et donc à l'ensemble. Cependant ; les coefficients de corrélations est hautement significatif ($p = 0.00$). Ceci indique une grande homogénéité dans la nature des sources lors des périodes de prélèvement.

Cette approche permet de mieux appréhender la répartition des différents niveaux de pollution sur le plan spatial et de les comparer avec l'intensité du trafic supporté par chaque site.

L'émission de type véhiculaire essence est particulièrement marquée par le benzopyrène [a] et [e]. Les Benzofluoranthènes (BbF et BkF) et le CHR, présentent un bon indicateur qui caractérise les véhicules diesel (Nicolas, 2003). Selon l'analyse de nos résultats, on considérant que la source liée à la combustion de bois est marginale, la tendance semble moins accentuée.

5. Caractérisation de source de pollution

Dans ce travail, nous tentons d'identifier quel facteur conditionne et émis les différents HAP étudiés. De cette fin nous avons calculés le ratio $[BaA]/[BaP]$.

Tableau 12 : Résultat du rapport $[BaA] / [BaP]$ calculé dans les deux périodes de prélèvement.

	PE	AH
Classe 1	0,623	0,735
Classe 2	0,594	0,682
Classe 3	0,650	0,992

Légende :

PE : période estivale, AH : période hivernale

On retiendra que le trafic reste présent en période hivernale mais que sa contribution est particulièrement importante à l'été. Ces résultats sont confirmés par les valeurs du rapport $[BaA]/[BaP]$ qui varient de façon significative entre les deux périodes de prélèvement et dont les valeurs sont en bon accord avec les références (Li et Kamens 1993, Park et al. 2002), qui ont montrés que si le rapport $[BaA]/[BaP]$ varie entre (0.5-0.7), la source d'émission est traceur véhiculaire à essence, entre (0.9-1.7) diesel. Et vers (1-1.5), la source d'émission est relative à la combustion du bois.

Les résultats obtenus dans le tableau 12 ; révèlent que le trafic routier est corrélé avec la concentration des HAP avec un coefficient de 0.59 et 0.65. Ce dernier est lié principalement à l'intensité des véhicules à essence pour les 3 classes de pollution dans la période estivale.

Le rapport $[BaA]/[BaP]$ enregistré dans la 3^{ème} classe est un peu élevé soit 0.65 confirmant la prépondérance de cette source sur les sites urbains exposés au trafic routier dense, par contre il est plus faible dans la 2^{ème} et la 1^{ère} classes, témoignant son éloignement aux voies de circulation.

En effet, concernant la période hivernale ; deux types d'émissions automobiles ont été distingués. Le premier à traceur à essence est liée toujours, avec le rapport calculé soit varie de 0.68 à 0.73 pour la 2^{ème} et la 1^{ère} classe, et aux températures qui assez douces durant la période d'échantillonnage en hiver. Par contre la 1^{ère} classe a montré que la source d'émission des HAP est principalement liée aux véhicules à diesel et probablement au feu de forêt signalé lors de

prélèvement pour l'école N° 08, avec un ratio soit 0.99. En effet, les masses d'air arrivant à l'hiver proviennent de l'agglomération contribuent à l'augmentation des concentrations en HAP.

Discussion

Les concentrations en HAP mesurées sur les sites étudiés en hiver et en été montrent clairement l'effet de saisonnalité, avec des concentrations plus élevées en période hivernale que l'estivale. Ceci provient de l'hétérogénéité des sources d'émission de ces composés, avec une forte contribution du trafic ainsi qu'à l'influence des processus physico-chimiques sur les HAP en été.

D'après divers auteurs (Reponen et al ; 2003, Krzyzanowski et al ; 2005, Carrier, 2015), la concentration des polluants atmosphériques serait maximale dans le territoire limitrophe aux axes majeurs de circulation. En effet, au regard des conditions météorologiques et des contributions des marqueurs d'émissions véhiculaires (BaA, BeP), il semble que la source principale soit aussi le trafic automobile qui entraîne une augmentation locale des concentrations en HAP atmosphérique.

Nos résultats montrent que les concentrations des HAP étaient plus constantes par rapport aux autres composés. Pour le site N°08, aucune signification statistique enregistrée entre l'emplacement des enfants et les concentrations des HAP déterminées n'a été observée. Ce résultat suggère que d'autres polluants atmosphériques préoccupants dans l'air ambiant et / ou les composés (composés organiques et sels) présents dans les $PM_{2.5}$ qui peuvent être probablement lié à la combustion. Et ça présente un effet néfaste immédiat sur la santé respiratoire des enfants de cette école. Par contre, concernant les autres sites comme expliqué au paragraphes précédents, ces phénomènes transitoires sont liés aux activités des enfants qui émettent ou remettent en suspension dans l'air principalement les particules ; à l'émission et l'accumulation la plus facile des fines particules dans la cour d'école que pour les grosses particules (Thatcher et al ; 1995, Morawska et Jamriska; 1996, Lai, 2008).

En revanche, les émissions du moteurs dues à la combustion du gaz oïl contiennent des particules qui se présentent sous la forme d'agglomérats de petites particules arrondies de carbone (résidus de combustion de taille variant entre 0,01 et 0,8 μm) sur les quelles se trouvent adsorbés les hydrocarbures et autres espèces minérales de type sulfate, nitrate (Gabet ,1999).

Comparaison moteur à essence/moteur diesel et systèmes de dépollution associés

Les véhicules à essence et les véhicules diesel rejettent à peu près les mêmes polluants, mais dans des proportions différentes : les véhicules diesel légers émettent nettement moins de polluants gazeux primaires que les véhicules à essence, particulièrement pour le CO, les HC et, à froid, pour les HAP. La pollution du diesel est d'une autre nature (INRETS, 1990) : particule, NO_x, et pollution acide soufrée (Académie des Sciences, 1996), car les normes sont moins contraignantes pour le gazole que pour l'essence (Belhadj, 2015).

Un véhicule chargé (ou dont l'aérodynamisme est réduit : galerie sur le toit, fenêtres ouvertes, etc.) émet une plus grande quantité de polluant puisque son moteur doit développer, pour atteindre une vitesse donnée, plus de puissance (d'où hausse de la consommation de carburant) que lorsque le véhicule est vide ou plus aérodynamique.

Les émissions varient énormément selon les conditions de circulation : urbain lent, urbain fluide, route, autoroute, etc. en effet, les phases d'accélération et de décélération, la durée des arrêts feux (moteur au ralenti) ont un grand effet sur les niveaux d'émissions. Or, la vitesse est le paramètre essentiel des émissions bien que le style de conduite qu'on évoquera plus loin joue également mais dans une moindre mesure : dans des trafics urbains congestionnés. Les émissions de HC, de CO, de CO₂, de NO_x sont essentiellement le fait des véhicules diesel, tandis que les émissions de NO_x des véhicules à essence sont moins influencées par les conditions de circulation tout en étant près de deux fois plus élevées sur autoroute rapide qu'en circulation urbaine très congestionnée. Ainsi, les faibles vitesses comme les vitesses rapides sur autoroute contribuent à l'augmentation des émissions. Enfin, les émissions sont bien plus importantes lorsque le véhicule est froid (démarrage) (INRETS, 1990).

*Chapitre 04 : Composition
Chimique Inorganique des
PM_{2.5}*

Section I : partie bibliographique

Les principales espèces chimiques constitutives des modes fins de la distribution en taille des aérosols (mode d'accumulation) se déclinent en deux grandes familles : une fraction inorganique (ions inorganiques : sulfate, SO_4^{-2} ; nitrate, NO_3^- ; ammonium, NH_4^+ ; chlore, Cl^- ; sodium, Na^+ ; calcium, Ca_2^+ ; ...) et une fraction organique (carbone élémentaire, EC et organique, OC). Dans cette section, les sources gazeuses et les processus chimiques impliqués dans la formation des aérosols inorganiques seront présentés.

1. Généralité

Les divers processus de formation et d'évolution des particules dans l'atmosphère, évoqués précédemment, conduisent à une grande variété de formes et de compositions dans le temps et l'espace. L'aérosol atmosphérique est constitué d'un mélange complexe de matière *organique* (le carbone organique) et *inorganique* (le carbone suie ; les ions inorganiques dont les principaux sont : le sulfate, nitrate, ammonium, chlore, sodium, calcium ; les poussières minérales ; les métaux tels que magnésium, aluminium, fer ; et l'eau).

2. Aérosols inorganiques

La formation d'aérosols inorganiques secondaires dans l'atmosphère est initiée par l'oxydation de précurseurs gazeux tels que le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x) et l'ammoniac (NH_3). Les sources principales de ces composés sont rappelées brièvement ci-dessous. Les rejets de SO_2 relèvent principalement de l'utilisation de combustibles fossiles. En France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) estime pour l'année 2011 que l'industrie manufacturière et la transformation d'énergie (raffinage du pétrole et production d'électricité) sont responsables respectivement de 45 et 40% des émissions de SO_2 . Le secteur résidentiel/tertiaire, les transports non routiers et l'agriculture/sylviculture sont respectivement l'origine de 10, 3 et 2% de ces émissions.

Le trafic routier ne représente qu'une faible contribution (0,3%). Suite au protocole de Göteborg, mis en place en 1999 par la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies (CEE-NU), la France et 26 autres pays européens se sont engagés à respecter des plafonds nationaux d'émission de SO_2 , NO_x , NH_3 et composés organiques volatils (COV). Les émissions de SO_2 ont alors diminué sur l'ensemble des pays signataires du protocole de 56% entre 1990 et 2010.

A l'échelle globale, les émissions de SO₂ sont majoritairement d'origine anthropique (70%), les émissions naturelles (Heue et al ; 2011) contribuant à 30% des émissions (Chin and Jacob, 1996). Les émissions naturelles sont principalement d'origine marine (27%), elles résultent de l'oxydation en SO₂ du diméthyl sulfure (DMS), composé gazeux produit par le phytoplancton marin ; l'activité volcanique ne représente que 7% des émissions naturelles de SO₂. Les NO_x constituent une famille chimique regroupant deux espèces chimiques : le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Ils sont principalement émis dans l'atmosphère sous forme de NO mais vont rapidement se convertir en NO₂ et contribuer au cycle catalytique de formation de l'ozone troposphérique (O₃). *Delmas et al. (1997)* présentent un inventaire des diverses sources de NO_x ainsi que leurs intensités d'émission au niveau global. D'après cette étude, la combustion d'énergies fossiles (Christelle B, 2015).

3. Analyse chimique des aérosols

L'aérosol est produit par un disperseur commercial (Palas RBG 1000) et remplit une cellule à gaz (cellule infrarouge à réflexion multiple de type blanc) à travers laquelle se propage le faisceau infrarouge du spectromètre. Les particules de poussière d'une taille inférieure à environ 1 micromètre sédimentent assez lentement pour permettre des mesures du spectre d'absorption (non quantitatives car la densité de la colonne de poussière est inconnue). Les grains plus gros peuvent également être mesurés lorsque la sédimentation est équilibrée par un apport continu d'aérosol. Cependant, dans ce cas, la diffusion du rayonnement IR devient également importante et influencera les spectres en limitant leur applicabilité.

4. Pollution hivernale

Cette situation est particulièrement notable, en hiver, lors de conditions anticycloniques avec vents faibles. Les inversions de températures, en cette saison, persistent plusieurs heures du fait du plus faible rayonnement solaire pendant le jour et de sa durée plus courte. Les émissions de polluants (NO₂, SO₂, particules fines) dues aux activités humaines (transport, chauffage urbain, installations industrielles...) stagnent dans les basses couches et s'y accumulent. En outre, l'utilisation accrue du chauffage lié à ces épisodes froids augmente l'émission de particules. Seul un changement de situation météorologique, arrivée d'une perturbation, renforcement ou changement de direction des vents, pourra mettre fin à ces épisodes par lessivage des polluants ou brassage sur la verticale.

Enfin, des situations particulières (effet de vallée, de relief, îlot de chaleur urbain) sont également susceptibles d'entraîner des phénomènes de pollution par accumulation des éléments

chimiques nocifs. Les principales causes en sont l'utilisation massive du chauffage au bois lors des vagues de froid et le confinement induit par le relief qui favorise l'accumulation des particules fines carbonées dans une mince couche stable près du sol (Guidottiet al, 2018).

5. Pollution estivale

En été, en l'absence de vent avec un rayonnement solaire maximal, l'accumulation de polluants comme les oxydes d'azote (NO_x), les composés organiques volatils (COV), dont les hydrocarbures, le méthane et le monoxyde de carbone (CO) conduit à la production d'ozone dans les basses couches. Les grandes métropoles enregistrent ainsi, presque tous les étés, des épisodes de pics de pollution photochimique. Lorsque le vent transporte la masse d'air, la pollution se manifeste en aval des sources des précurseurs. En effet, la réaction chimique de formation d'ozone à partir du dioxyde d'azote NO_2 est réversible et située à proximité des émissions intenses de monoxyde d'azote (dus au trafic routier). L'ozone peut alors réagir avec le monoxyde NO formé lors de la dissociation du NO_2 pour redonner du dioxyde d'azote. C'est ce qui explique que l'on observe parfois des concentrations en ozone plus élevées, dans les zones périurbaines ou rurales, à proximité des grandes villes, que dans le centre de l'agglomération. Il s'agit d'un phénomène de panache d'ozone urbain. En amont des émissions de polluants urbains, les concentrations en oxydants (notés Ox dans son ensemble avec $Ox = O_3 + NO_2$) correspondent au niveau de fond. En aval des villes, les faibles émissions en oxydes d'azote ne permettent plus la destruction chimique de l'ozone qui retrouve sa valeur de fond augmentée par les quantités produites en amont et transportées par le vent (Guidottiet al, 2018).

6. Les propriétés hygroscopiques des particules

Le caractère hydrophile des particules désigne leur pouvoir à absorber l'eau. En présence de fortes humidités, l'eau fixée peut devenir le constituant majoritaire de l'aérosol hydrophile, ce qui peut entraîner la modification de sa composition et par conséquent de ses propriétés optiques. La composante minérale (NO_3 , NH_4^+ , Na^+ , etc.) est généralement responsable des propriétés hydrophiles de l'aérosol (Saxena et al ; 1995). Ainsi, les particules d'origine marine ou les particules à forte teneur en soufre sont fortement hydrophiles. Au contraire, les composés organiques, principalement d'origine primaire, tels que les alcanes, les alcènes et les acides organiques, sont généralement hydrophobes. Cependant, la présence de composés organiques dans l'aérosol peut modifier son pouvoir hygroscopique.

D'après Saxena et al. (1995), leur présence dans l'aérosol accroît considérablement la masse d'eau fixée par la particule pour des humidités ambiantes dépassant les 80%. L'oxydation des composés organiques conduit à une plus grande « oxygénation » des molécules (formation des fonctions alcool R-OH, acide carboxylique R-COOH, hydroperoxy de ROOH,) et donc à des composés moins volatiles et plus hydrophiles. Cette modification des propriétés hydrophiles de l'aérosol entraîne leur grossissement en présence de fortes humidités du fait d'une plus grande « hydratation ». Les composés organiques nitrés (R-NO₂) et aminés (R-NH₂) sont également des constituants hydrophobes.

En air extérieur, La composition des aérosols particulaires dans l'air ambiant est très hétérogène et varie en fonction du temps (jours, saisons, ...), des sources d'émission, de la météorologie et des transformations physico-chimiques qu'elles subissent (Lazaridis et al ; 2002 ; Putaud et al ; 2004).

La variabilité des sources d'émission et des processus de formation des particules conduit à une grande variété de types d'aérosols. En fonction de leurs origines, les aérosols peuvent être classés en deux catégories :

– Les *aérosols primaires*, émis directement dans l'atmosphère à partir de sources naturelles ou anthropiques.

– Les *aérosols secondaires*, résultant par des réactions chimiques ou par des processus d'adsorption entre composés organiques (COV) ou ioniques (NO₃, NH₄, SO₄) puis convertis en fines particules (Chow et Watson, 1998 ; WHO, 2000 ; WHO- Europe, 2006).

Les aérosols secondaires peuvent être également formés par la nucléation homogène d'hydrocarbures, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Les principaux constituants des particules sont des composés terrigènes ou cristaux (oxydes d'aluminium, silice, carbonates, etc.), des ions Sulfates, Nitrates, Ammonium, Chlorures, du carbone organique et/ou élémentaire, et de l'eau (Perez et al ; 2008 ; Querol et al; 2008).

En général, les teneurs en éléments traces, sulfates, ammonium, carbones organique et élémentaire sont plus enrichis dans les fines particules que dans les grosses contrairement aux matériaux terrigènes et cristaux (Putaud et al ; 2004, Perez et al, 2008).

Le Pb présente une bioaccessibilité variable liée à la présence plus importante de formes solubles dont les formes sulfates et chlorures. Les métaux lourds présentant une forte bioaccessibilité à la fois dans l'eau et les milieux salins sont le As et Zn majoritairement sous forme sulfates, chlorures, carbonates ou arséniate pour l'As.

Section II : partie expérimentale**Méthodologie****Matériel utilisé :****Principe de la Spectroscopie FTiR-ATR**

Avec l'avancement des technologies mathématiques et informatiques ainsi que des métrologies chimiques, FTIR, initialement développé comme outil de qualification pour l'analyse de groupes fonctionnels, est devenu l'une des techniques les plus puissantes pour déterminer la composition chimique des aérosols et étudier les concentrations en composés et les processus chimiques impliqués dans la formation des aérosols. On pense qu'un nombre croissant d'études préféreraient les méthodes de quantification FTIR pour les aérosols organiques, une fois bien établies, car elles présentent les avantages d'un prix abordable, de la rapidité d'analyse, de la préparation simple d'échantillons, du faible besoin de compétences des opérateurs, etc.

Les chercheurs ont utilisé le FTIR dans diverses études sur les aérosols organiques pour comprendre les processus physiques et chimiques impliqués dans les réactions hétérogènes, la composition des groupes fonctionnels des aérosols organiques, la concentration en CO / O dans les aérosols et la répartition à la source des particules d'aérosol. Cette section résume certaines de ces études qui contribueraient à étendre l'application du FTIR à la recherche sur les aérosols

En montrant comment les études ont utilisé FTIR pour étudier les processus physiques et chimiques impliqués dans les réactions hétérogènes, la composition des groupes fonctionnels des aérosols organiques, OM / OC et la répartition à la source des particules d'aérosol, etc; et en résumant les fréquences de pic caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans les aérosols organiques rapporté dans la littérature actuelle, cet examen serait utile à ceux qui sont intéressés par l'application de FTIR pour mieux comprendre les particules organiques d'aérosol complexes et minuscules.

1. Analyse spectroscopique des échantillons PM_{2.5}

Les particules prélevées sont détectées par analyse d'image en électrons rétrodiffusés (contraste chimique) après l'étalonnage du microscope. Les coordonnées cartésiennes de chaque particule détectée sont mémorisées et une microanalyse X est effectuée automatiquement pour chaque particule, avec un temps de comptage par particule de l'ordre de 2 à 4 s (fig.21).



Figure 21 : Spectroscopie FTiR-ATR utilisé pour les analyses des composés inorganique (Cliché Naceur, 2018)

N.B : Nous avons aussi analysés les éléments « Ammonium NH₄⁺, Phosphates PO₄³⁻, et Nitrate NO₃⁻ » par Spectroscopie UV-visible, Les résultats sont illustrés dans la partie suivante.

Résultats et discussion

Les résultats trouvés par cette analyse sont illustrés dans cette partie, la figure 22 présente les spectres FTiR-ATR, de différents échantillons prélevés dans les établissements éducatifs étudiés.

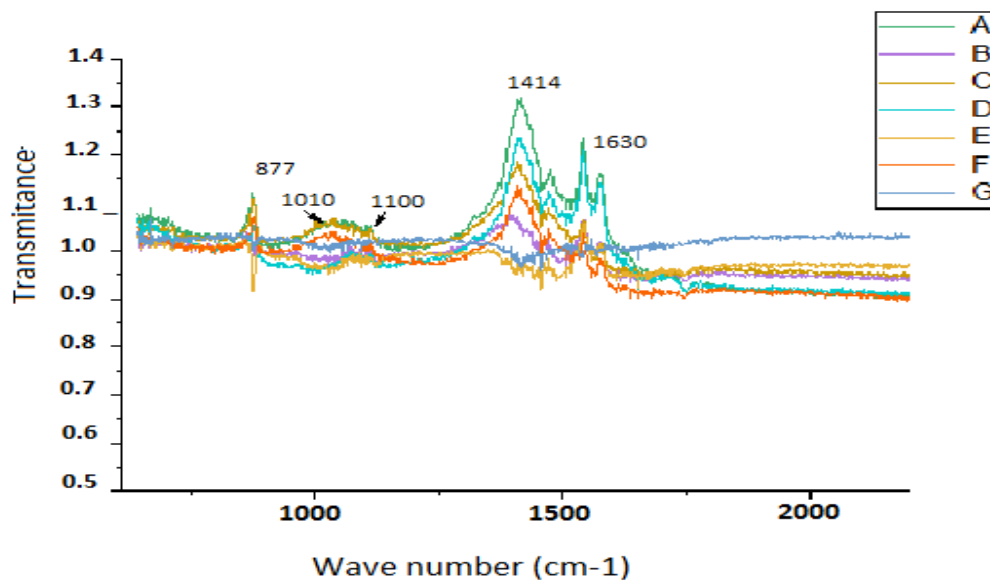


Figure 22 : Echantillons des PM_{2.5} analysés par FTiR-ATR.

Légende :

A : Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N° 04 (classe 3), B : Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N°18 (classe 1)
 C : Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N°13 (classe 2), D : Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N°01 (classe 3)
 E : Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N°20 (classe 1), F : Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N°23 (classe 2)
 G : Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N° 20 (classe 1).

Les spectres infrarouges des échantillons de PM_{2.5} sont illustrés dans la Figure 22. Les pics exposés sont similaires les uns aux autres, et présentent les échantillons de PM_{2.5} prélevés dans les sites du centre ville exposés aux trafics dense et échantillons urbains. Cela suggère que les groupes structurels et fonctionnels des échantillons de PM_{2.5} présentent beaucoup de similitudes.

La figure 22 permet de constaté que l'ammonium et ces dérivés, a affiché une concentration maximale pendant le prélèvement à 1414 dans les différents échantillons.

La plupart des échantillons de PM_{2.5} ont un pic à 615 cm⁻¹, qui présente l'élément de SO₄⁻², révélant que l'ion sulfate est un composant important des particules de PM_{2.5} collectés.

Le pic signalé à 1450 cm⁻¹, qui caractérise les échantillons solides, était remarquablement existe dans les pics trouvés dans nos échantillons PM_{2.5}. Qui peut être attribué à un caractère organique fonctionnelle des groupes tels que le carbone aliphatique (-CH₃). Cette découverte présente une grande cohérence dans les propriétés fonctionnelles des PM_{2.5}.

Cependant, la plupart des cations et des anions sont secondaires polluants qui se forment dans l'atmosphère à partir de polluants primaires. La conversion des polluants primaires secondaire dépend des concentrations du primaire polluants (précurseurs) et les paramètres météorologiques, tels que la température et le rayonnement solaire. Par conséquent, l'association positive montre probablement que les paramètres météorologiques affectent les deux ions (NO₃ et SO₂).

Nous avant observés la présence des anions SO₄⁻², NO₃⁻, SiO₄⁻², CO₃⁻ et du cation NH₄⁺ en concentrations plus importantes dans les particules collectées. Ce qui également montré que les tempêtes de poussières se caractérisent par un enrichissement en SiO₄⁻² et CaCO₃.

1. Période hivernale

Les anions les plus abondants sont les sulfates, les nitrates à 825, 1356 et 1410 cm⁻¹ (NO₃⁻) et les chlorures, Les cations les plus abondants sont l'ammonium et ces dérivés à 1414 cm⁻¹ (NH₄⁺, (NH₄)₂SO₄) et le sulfate (Cesari, 2016) ; Ces ions proviennent surtout de la source automobile. Le plus souvent, ces composés sont très solubles dans l'eau (cas du sulfate), et favorisent la captation de l'eau atmosphérique donc la formation des nuages. On trouve aussi des éléments insolubles ou moins solubles tels que les aluminosilicates, et les métaux de transition tels que le fer, provenant principalement de la source terrigène (fig. 23).

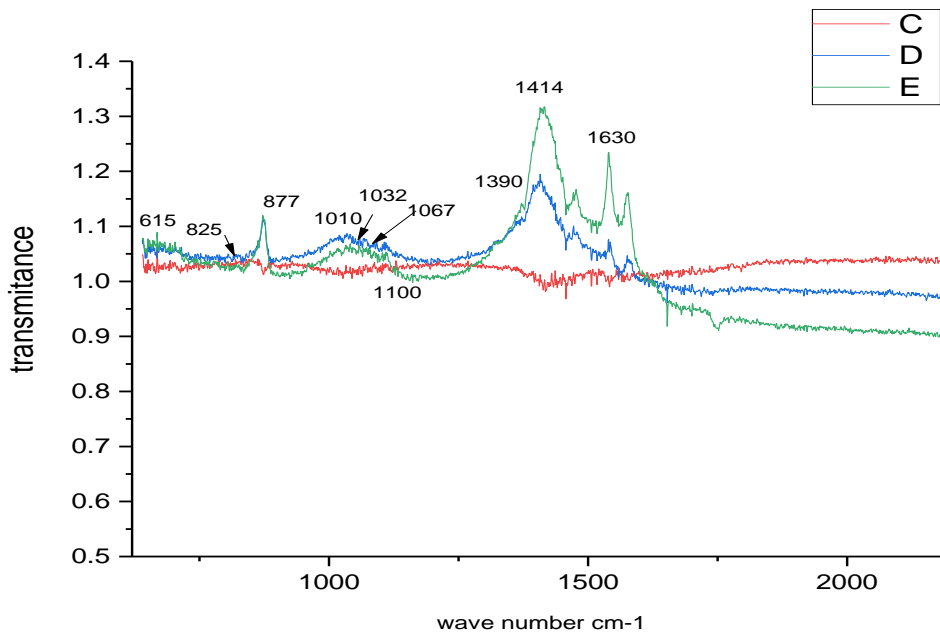


Figure 23 : Spectres d'échantillons des $PM_{2.5}$ analysés par FTiR pendant la période hivernale

Légende :

- █ Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N°12 (classe 2)
- █ Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N° 20 (classe 1)
- █ Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N° 2 (classe 3)

Le pic enregistré à 1010, 1114 cm^{-1} est probablement lié au groupe Si-O (Madejová, 2003). Le sulfate et le nitrate sont des espèces secondaires produites principalement par des réactions chimiques à partir de leurs précurseurs. Ainsi, les radicaux OH peuvent oxyder le SO_2 et NO_2 , respectivement en acide sulfurique (H_2SO_4) et en acide nitrique (HNO_3) (Jiménez, 2010).

Certains éléments comme les métaux lourds ou les métaux de transition sont en traces. C'est le cas du plomb qui provient de l'essence. Ces éléments sont très souvent toxiques. Les sulfates sont souvent associés au cation NH_4^+ (à raison de 80 %), comme la balance ionique est en faveur des anions, il existe un déficit de charge positive, compensé par l'apport des ions H^+ . Ce phénomène explique que l'aérosol – et donc les pluies ou neiges formées autour de l'aérosol après captation de la vapeur d'eau – présente toujours un pH acide. Le pH est souvent voisin de 5. Il peut descendre à 4 pour certains types de neige.

2. Période estivale

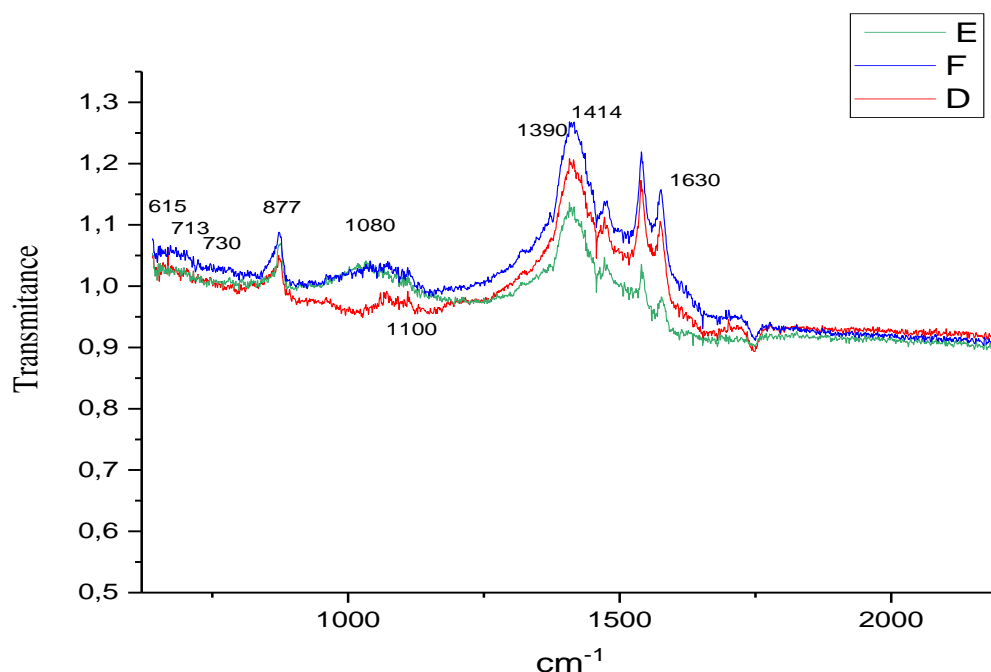


Figure 24 : Echantillons des PM_{2.5} analysés par FTiR-ATR pendant la période estivale

Légende :

E : Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N° 20 (classe 1) ;

D : Spectre d'échantillon prélevé dans d'école N°15 (classe 2) ;

F : Spectre d'échantillon prélevé dans l'école N° 2 (classe 3).

Le pic notable à 1630 cm⁻¹ est attribué à la liaison aromatique C = C. Nous enregistrons une vibration d'un pic important à 1390 cm⁻¹, qui ne peut être discerné dans aucun des spectres de sources potentielles (Fig.24), Il a été ignoré par certaines études, et par autres il est attribué au composé NH₄NO₃. Il est au nom de la particule secondaire qui pourrait être produite dans les processus photochimiques, et présente une forte concentration de particules secondaires. Il est intéressant de noter que ce résultat est conforme à la conclusion selon laquelle les concentrations d'aérosols secondaires sont très élevées au cours des événements de brume en hiver. Toutefois, l'intensité de ce pic est très différente de celle des échantillons de PM_{2.5} d'été.

De plus, tous les échantillons de PM_{2.5} ont un large pic à 1080 cm⁻¹. Certains auteurs ont liés ce pic aux seules vibrations provenant de la liaison C-O ou de polysaccharides 60, mais d'autres estiment qu'il existe un fort chevauchement avec le pic de l'ion sulfate à 1090 cm⁻¹.

Dans les échantillons PM_{2.5} analysés, nous avons observés des fréquences de vibration typiques des ions à 1414 cm⁻¹ (NH₄⁺) ; 825 et 1356 cm⁻¹ (NO₃⁻) ; et à 713, 730 et 877 cm⁻¹ (CO₃²⁻).

La présence de composés $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4NO_3 est confirmée par les spectres illustrés dans la figure 24. Un autre pic a été enregistré à 615 et 1100 cm^{-1} (groupe SO_4^{2-}) (Allen D, 1994 ; Kouyoumdjian H, 2006). Le pic de 1100 cm^{-1} étant attribué à la vibration d'étirement asymétrique de l'ion sulfate.

L'ammonium, affiché une concentration maximale pendant les jours d'échantillonnage à cette période en raison de la température élevée et du sol sec de la cour des écoles.

Les principales réactions connues sont les oxydations photochimiques par les radicaux OH° et NO° qui conduisent à des Nitro HAP 3 (Ciccioli, P, 1996). Ces composés sont encore plus cancérigènes que les HAP parents, mais les concentrations n'excèdent généralement pas $0,1\text{ ng/m}^3$, sauf lors des forts épisodes de pollution photochimique.

3. Variation saisonnière

Les variations saisonnière des concentrations en cations et en anion se révèlent que la concentration en ions nitrate, dans les particules, était la plus élevée pendant les jours d'échantillonnage de l'été et qu'elle diminuait de moitié pendant les jours d'échantillonnage d'hiver, en raison du faible taux d'oxydation photochimique des matières organiques pour produire de l' OH° ; un radical responsable de la formation de HNO_3 via (R12) (Vrekoussis et al; 2004).

Les concentrations en ions sulfate ont suivi un mode similaire à celui des ions nitrates. L'oxydation photochimique du SO_2 devient active en été (rayonnement solaire et températures élevés) pour produire du SO_4^{2-} (Luria et al ; 1996 ; Danalatos et Glavas, 1999 ; Kocak, et al ; 2004).

La concentration des ions d'ammonium qui présentait le pourcentage le plus élevé dans ces particules fines a montré des niveaux relativement plus élevés à l'été. La variation de la concentration en ammonium est bien corrélée avec la variation de la concentration en sulfate. Les sulfates ont enregistré une augmentation en été, en raison de l'amélioration du taux de photo oxydation du SO_2 et de composants de la croûte terrestre SiO_2 ($1010, 1032\text{ cm}^{-1}$) (Davarcioglu, 2011). Ces valeurs élevées pourraient s'expliquer par l'utilisation largement développée de carburant soufré (diesel) dans les bus, les camions et les groupes électrogènes, dont la combustion entraîne la formation de suies carbonées riches en soufre, surtout dans le milieu urbain pollué.

Les cycles saisonniers d'ammonium des particules fines PM_{2.5}, suivaient un motif similaire à celui observé pour les ions sulfate avec minimum en hiver et maximum en été qui représente un milieu favorable pour l'évaporation de celle-ci (Danalatos et Glavas, 1999).

4. Dosage des composés (Ammonium, Phosphates et Nitrates)

Nous nous sommes intéressés également à l'analyse des ions majeurs hydrosolubles tels que, l'ammonium NH₄⁺, les phosphates PO₄³⁻ et les Nitrate NO₃⁻. Ceci nous permet d'identifier les sources d'émission des particules collectées. Les analyses ont été effectuées par la méthode spectroscopie UV-Visible. Nous avons adoptés la même classification automatique des concentrations massiques des PM_{2.5} (Chapitre 1, Section II) pour ces analyses.

4.1. Classes de pollution

Tableau 13 : Statistiques descriptive des classes de pollution par les composés inorganiques (Ammonium, Nitrate et Phosphate)

Composés (ug/m ³) × 10 ⁻⁵	Classe	N écoles	N	Moy	Min	Max	Variance	Ecartype
Ammonium (NH ₄)	1	34	2	0,24	0,23	0,25	0,0002	0,014
Ammonium (NH ₄)	2	20	2	0,31	0,30	0,4	0,0032	0,057
Ammonium (NH ₄)	3	18	2	0,35	0,31	0,39	0,0032	0,057
Nitrate (NO ₃ ⁻)	1	34	2	0,23	0,22	0,24	0,0002	0,014
Nitrate (NO ₃ ⁻)	2	20	2	0,4	0,36	0,44	0,0032	0,057
Nitrate (NO ₃ ⁻)	3	18	2	0,81	0,66	0,95	0,0421	0,205
Phosphate (PO ₄)	1	34	2	0,022	0,018	0,027	0,0000	0,006
Phosphate (PO ₄)	2	20	2	0,038	0,028	0,049	0,0002	0,015
Phosphate (PO ₄)	3	18	2	0,067	0,054	0,080	0,0003	0,019

Légende :

N Ecole : nombre d'écoles interviennent dans la classe.

Le tableau.13 montre clairement que les fortes concentrations en composés inorganiques ont été enregistrées au niveau de la troisième classe avec un maximum de 0.35±0.057 (ug/m³) × 10⁻⁵, 0.81±0.205 (ug/m³) × 10⁻⁵ et 0.067±0.019 (ug/m³) × 10⁻⁵ en Ammonium, Nitrate et phosphate respectivement.

Ces valeurs sont excessivement supérieures à celles des échantillons de la classe N°01 qui comporte les sites proches aux forêts et la deuxième classe qui caractérise les sites urbains.

Le tableau présente également une différence entre les niveaux de concentrations de composés analysés. Le Nitrate présente les concentrations les plus élevés dans tous les échantillons analysés, par rapport au phosphate et légèrement supérieur au l'ammonium.

Ces valeurs sont légèrement inférieures aux concentrations rapportées précédemment dans la gamme des autres études (Turki, 2016 ; Andrés, 2012) sur l'analyse des particules fines qui sont réparties de la source atmosphérique dans les sites urbains.

4.2. Evolution des ions (Nitrate, Ammonium et Phosphate) pendant le prélèvement

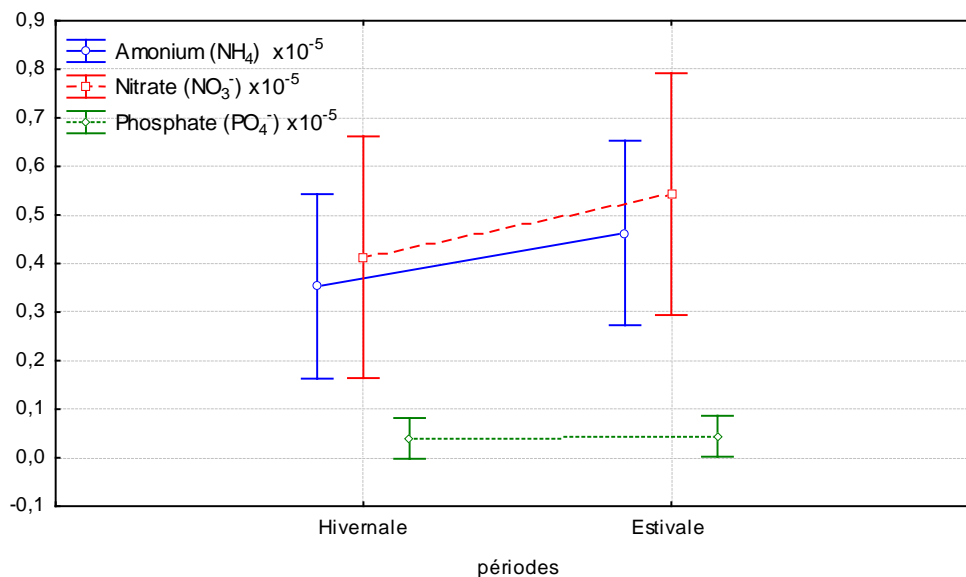


Figure 25 : Evolution des ions (Nitrate, Ammonium et Phosphate) pendant le prélèvement.

La classification des composants analysés peuvent être calculés en fonction de la variation temporelle de leurs concentrations dans les particules. La série de NO_3 présentait des niveaux d'hiver relativement moins élevés, tandis que les niveaux de NH_4^+ étaient légèrement plus élevés en été-automne. Ces tendances saisonnières inverses sont probablement liées aux conditions d'oxydation estivales et à la faible stabilité thermique de NH_4NO_3 pendant la période chaude.

En outre, Les niveaux de N peuvent également expliquer la formation plus élevée de nitrates à la 1^{er} période (Automne et hiver). De plus, NH_4^+ ne montre pas de tendance saisonnière définie. Ensuite, des pics de ces éléments ont eu lieu tout au long de l'année et étaient fortement corrélés avec l'apparition de poussières de Sahara signalé pendant les prélèvements.

En effet, il a été constaté que les concentrations en ions NH_4^+ s'établissent une compensation de charges, ou neutralisation, avec les ions NO_3^- et SO_4^{2-} . Ce phénomène pourrait en partie s'expliquer d'une part par les taux d'émission relativement fortes de précurseurs d'ammonium dans la région de prélèvement, et d'autre part en raison de l'instabilité des sels d'ammonium sous forme particulaire dans des atmosphères relativement chauds, comme cela a été rencontré lors des

campagnes d'échantillonnage. Dans ce cas, la neutralisation des espèces NO_3^- et SO_4^{2-} pourrait être expliquée par leur association avec le NH_4^+ (signalé par FTiR), sans exclure d'autres ions de métaux de transition (Arruti *et al* ; 2011). La combinaison de ces facteurs pourrait expliquer la production de sulfate plus élevée et la volatilisation d'espèce de nitrate en été.

Discussion

Cette étude montre que les méthodes non destructives sont efficaces retracer les sources de PM_{2.5}. Ils peuvent être encore améliorés et ont un avenir prometteur en matière de surveillance en temps réel des PM_{2.5}.

Les ions sulfates et nitrates sont le résultat de réactions secondaires des aérosols, réactions de poussières crustales avec HNO_3 et H_2SO_4 . Le sulfate est le résultat de niveaux élevés de SO_2 provenant de transport à longue distance ; en hiver (Falkovich *et al*; 2001; Levin *et al*; 2003; Sciare *et al*; 2003; Falkovich *et al*; 2004) corroborés par la masse d'air au cours des mêmes jours d'échantillonnage et par les émissions de gaz d'échappement locales telles que les trajectoires des émissions résidentielles, ainsi les bus fonctionnant au diesel marchent près de sites de prélèvements. En ce qui concerne la source de nitrates particulaires, probablement liée aux émissions des véhicules.

Le site urbain est influencé par de nombreuses sources directes et indirectes d'émission de particules fines, telles que la combustion de carburants (trafic routier dense) qui peuvent venir s'ajouter à la remise en suspension de « poussières de sol » par la circulation des véhicules sur les routes. Tous ces facteurs peuvent favoriser la formation de particules fines et pourraient expliquer leurs concentrations plus élevées enregistrées dans les sites urbains exposés aux trafics par rapport aux sites proches aux forêts.

La présence de ions SiO_4^{2-} et CaCO_3 , dans les sites qui se trouvent dans des endroits basses entre les pentes, a également montré que les tempêtes de poussières se caractérisent par un enrichissement en ces éléments, surtout dans la saison hivernale qui a été caractérisé par la dominance de vent de sable que la saison estivale. ce qui est en accord avec la littérature (Ansari *et Pandis*, 1999 ; Schlesinger *et Cassee*, 2003 ; Seinfeld *et Pandis*, 2006).

Les espèces dominantes dans les zones urbaines sont le NO_3^- , le SO_4^{2-} . Ils présentent une moindre proportion (moins de sources locales des précurseurs de NO_3^- et SO_4^{2-}) dans les sites proche aux forêts. Toutefois le même ordre d'abondance de ces ions existent dans les deux périodes

de prélèvements avec $[\text{SO}_4^{2-}] > [\text{NH}_4^+]$. Les teneurs plus élevées de NO_3^- et SO_4^{2-} dans le site urbain pourraient être dues à la présence d'une source très importante de NO_x et SO_2 qui par conversion gaz-particules, se transforment en ions nitrates et sulfates respectivement. Les principales sources de NO_x dans le site urbain sont les phénomènes de combustion notamment par le système de transport qui se caractérise par un trafic très dense dans l'agglomération de la ville. Quant au SO_2 , l'utilisation fréquente de combustibles soufrés dans les véhicules lourds (bus et camions) constitue la principale source de SO_2 dans le site urbain (Waked *et al.*, 2012 ; Moe-ecodit, 2010).

Les particules dues à l'usure de la chaussée par les pneus des véhicules contiennent principalement du silicium, du calcium, de l'aluminium, du fer, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (usure du bitume et des granulats plus ou moins enrobés). L'usure des pneumatiques produit des particules composées de : noir de carbone, calcium, soufre, zinc et hydrocarbures aromatiques polycycliques. En effet la corrosion des véhicules est à l'origine de particules de fer, chrome, nickel, cuivre. Les processus sont accélérés en présence de sels de déverglaçage et d'humidité.

Selon Dinh (2016), Les tempêtes de poussière de printemps ont eu un fort impact sur les PM_{2,5}. Dans l'ensemble, le carbone organique était l'espèce la plus abondante, représentant au moins 30% de la masse totale de PM_{2,5}. Dans ces particules fines les ions : Ca_2^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- sont émis par les véhicules (El Haddad *et al.* ; 2009), Le NH_4^+ , K, par échappement diesel de bus. La présence de ces éléments avec le NH_3 indique donc que ces particules sont des aérosols secondaires.

Le nitrate dérive de processus de conversion gaz-particules par produits d'oxydation du NO_x , qui sont principalement émis dans les gaz d'échappement du véhicule. Les émissions dues au trafic routier sont liées en plusieurs facteurs, qui sont classés comme suite :

A. Les particules diesel

Les particules diesel présentes dans l'atmosphère sont très petite taille, inférieure au micron. Leur composition et leur granulométrie ne sont pas parfaitement connues. Leur composition est schématiquement décrite comme un squelette de carbone recouvert d'une phase organique composée principalement d'imbrûlés provenant du carburant et du lubrifiant. Cette phase imbrûlée comprend plusieurs centaines de composés avec, notamment, des HAP. Ces particules diesel, de très petite taille (diamètre aérodynamique moyen de 0,5 μm) constituent aujourd'hui la plus grande part des poussières en suspension en milieu urbain. C'est-à-dire que, de par la diminution qui a pu être observée, depuis 20 ans, des valeurs d'émissions (teneurs atmosphères), des particules (mesurées alors par la technique des fumées noires). La nature des particules a aussi évolué. Tout

laisse à penser que les particules présentes aujourd'hui dans l'air urbain présentent, par leur taille et leur composition chimique, une nocivité plus marquée que celles qui étaient historiquement associées aux processus de combustion et de trafic (Belhadj, 2015).

B. Les particules minérales

Le passage des véhicules use la chaussée et met en suspension des particules de quartz (phénomène accru lors de l'utilisation de pneus cloutés) (Degobert, 1992).

L'amiante était jusqu'à peu utilisé dans la fabrication des voitures, notamment pour les garnitures de friction (freins et embrayages) et des transmissions automatiques. L'usure de ces éléments provoque le rejet de particules d'amiante (OCDE, 1995 ; Malbreil, 1997) très toxique, dans l'état actuel des connaissances, seul un seuil de 0 est sécuritaire. Des oxydes métalliques sont présents dans les gaz d'échappement mais ne sont pas liés à la combustion : ils proviennent de l'usure du moteur ou des systèmes de dépollution (Belhadj, 2015).

C. Facteurs liés à la route

La route sur laquelle se déplace un véhicule influence elle aussi les émissions de ce dernier. Deux paramètres sont à prendre en compte : l'altitude et la pente. Les voitures sont réglées pour que les émissions soient minimales au niveau de la mer ; elles augmentent conséquemment avec l'altitude : elles émettaient 4 fois plus de CO à 2500m (Mazoue, 1994).

La pente, qui va souvent de pair avec les hautes altitudes, aggrave le niveau d'émission des véhicules : comme le poids ou la limitation de l'aérodynamisme, la pente oblige le moteur à développer plus de puissance, donc sa consommation et finalement, à rejeter plus de polluants. La pente entraîne donc une augmentation considérable des émissions (Joumard et al, 1995), surtout pour les PL et lorsque la pente est >4% (Pillot, 1997).

D. Facteurs climatiques

Lors du démarrage à froid, et tant que le moteur n'a pas atteint 70°C (Degobert, 1992), les émissions sont plus importantes. La température de l'air joue donc un rôle puisqu'elle conditionne la durée qu'il faudra au moteur pour atteindre cette température. Le temps de chauffe sera d'autant plus long que la température ambiante est basse. Aux émissions de polluants supérieures en hiver, s'ajoute le dépôt de nombreux polluant gazeux sous l'effet du faible ensoleillement et des basses températures (Marklund et al, 1990).

Le vent, en ralentissant ou en facilitant le déplacement des véhicules constitue un autre paramètre influençant les émissions. Pour finir, l'ensoleillement ne joue pas de rôle sur les

émissions directes des véhicules, mais les rayonnements UV sont les déclencheurs de la chimie atmosphérique à l'origine de la formation de polluants secondaires, l'ozone essentiellement (Belhadj, 2015).

Ces réactions se produisent principalement pendant la journée, mais peuvent aussi avoir lieu la nuit, avec une cinétique beaucoup plus lente. Pendant la nuit, les nitrates sont produits principalement par l'oxydation de NO₂ par O₃ qui conduit à la formation des radicaux NO₃. Ces derniers réagissent à leur tour avec le NO₂ pour former du N₂O₅ qui peut s'hydrolyser en nitrate.

L'oxydation du SO₂ en sulfate est beaucoup plus rapide en phase aqueuse (brouillard, nuages, etc.), qu'en phase gazeuse (Querolet al ; 2004). Elle se produit par réaction avec O₃, H₂O₂ et O₂. De même, l'hydrolyse de N₂O₅ en nitrate est accélérée en phase aqueuse. Compte tenu de sa pression de vapeur saturante de l'ordre de 10⁻⁶ hPa, H₂SO₄ se trouve essentiellement en phase particulaire. Il s'associe généralement avec NH₃ pour former du sulfate d'ammonium. Au contraire, le HNO₃ a une pression de vapeur saturante élevée et ne passe en phase gazeuse que par dissolution dans les particules aqueuses, ou en s'associant avec l'ammonium pour former du nitrate d'ammonium dans le mode d'accumulation. Il peut aussi se fixer sur des composés particuliers, tels que les sels marins ou les poussières calcaires du mode grossier par réaction avec Ca²⁺ ou Na⁺ (Querolet al ; 2004).

Notant aussi que les particules minérales (principalement Si, Fe, Al en forme d'oxydes) apportées par des tempêtes de sable (dust storms) venant des déserts du Nord de l'Afrique ont été mises en cause par Vanderstraeten et al (2008) pour expliquer des augmentations de la concentration PM_{2.5} et des dépassements de la norme journalière

En conclusion, les PM présentent des variations importantes de leur composition chimique, en lien notamment avec la proximité des sources et avec la variabilité temporelle (journalière ou saisonnière), induisant une mauvaise compréhension de leurs effets sur la santé. En effet, la composition précise de l'aérosol particulaire, notamment sa composition chimique, son évolution au cours du temps mais également sa concentration dans l'air restent difficiles à appréhender.

Conclusion générale

Conclusion générale

Tout le monde s'accorde sur le fait que le secteur des transports est essentiel au développement économique et social. Le désir d'une mobilité facilitée et accrue est aussi très largement partagé dans le monde. Mais en Algérie, même si les avantages de ce secteur sont énormes, les transports représentent, selon les spécialistes, l'une des causes principales de la pollution atmosphérique, surtout en milieu urbain.

Ils sont également à l'origine de la forte dégradation de la qualité de l'air et mettent sérieusement en danger la sécurité sanitaire des populations. La pollution automobile est assurément un fléau de la vie moderne, voire un véritable problème de santé publique, selon les médecins.

Selon les données obtenues au cours de la période automne-hiver, l'excédent de $PM_{2.5}$ dans l'air après, un court séjour des élèves dans les cours d'école était de 1,5 à 2 fois supérieures qu'à son absence. La concentration de $PM_{2.5}$ en automne-hiver était jusqu'à 1,5 fois supérieure à celle du printemps-été. De fortes concentrations de particules de poussière sont observées dans les zones à forte circulation en hiver dans le sud-est de la ville. De faibles concentrations ont été enregistrées en automne-hiver dans les zones adjacentes aux forêts du nord-ouest de la ville de Tiaret. Cependant, la fonction de protection des peuplements forestiers au printemps et à l'été dans la partie nord-ouest de la ville de Tiaret est moins évidente.

Suite à l'étude aérodynamique, Ce travail a confirmé la grande variabilité des propriétés chimiques des aérosols $PM_{2.5}$ collectées dans les établissements éducatifs de la ville de Tiaret. Il montre que la tendance de ces particules est dominante à la période hivernale dans les sites situés sur les axes qui assurent une intensité de trafic très intense confirmée par les opérations de comptage de trafic automobile. En effet, La topographie de chaque zone potentiellement soumise à des émissions importantes ainsi que les conditions de ventilation doivent être prises en compte afin d'appréhender la répartition probable de la pollution et déterminer ainsi les populations exposées.

Les métaux analysés ont affiché des concentrations nettement plus élevées pendant la saison froide. Cependant, la resuspension du vent est responsable aussi à l'émission d'Si, Pb, Zn, Cu, Al et le Ni, avec des concentrations maximale, qui sont respectivement de $21.53 \pm 7.87 \text{ ng/m}^3$, $63.26 \pm 32.25 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-4}$, $54.32 \pm 468 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-3}$, $3.61 \pm 0.21 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-2}$, $24.87 \pm 9.98 \text{ ng/m}^3$ et $3.48 \pm 1.11 \text{ ng/m}^3 \times 10^{-5}$. Ces valeurs ont été enregistrées dans le centre ville de Tiaret qui se caractérise par un relief défavorable, et situe dans une cuvette ; Le manque d'aération ne permet pas le renouvellement d'air et donc l'évacuation des polluants. Les zones de cette partie de la ville connaissent un

embouteillage important et du coup libération plus intense des gaz d'échappement ce qui entraîne un degré très élevé de pollution.

Conformément aux résultats obtenus, et selon Popescu (2011), 80% des émissions de PMs en milieu urbain sont causées par le trafic routier, et que ce trafic est la source majeure à pourcentage élevé d'émissions des métaux lourds. C'est aussi que la concentration des polluants atmosphériques serait maximale dans le territoire limitrophe aux axes majeurs de circulation (Carrier, 2015 ; Krzyzanowski et al ; 2005 ; Reponen et al ; 2003 ; Stella, 2016 ; Kukkonen et al ; 2003).

Les particules liées au trafic sont non seulement émises directement par les gaz d'échappement du véhicule, mais comprennent également les particules d'usure des routes, des pneus et des freins, ainsi que la poussière en suspension des surfaces de la route (Beltrando, 2014). Une contribution majeure à la pollution par les particules dans les zones urbaines serait attribuée principalement aux émissions des véhicules à moteur diesel (Palmgren, 2001). Dans ce sens, Kezrane et al. (2016) considère que les moteurs diesel sont la principale source de particules ; selon le même auteur, les émissions de particules des moteurs diesel représentaient moins de la moitié du total des particules (42%), tandis que les émissions liées à l'usure des pneus, à l'abrasion de la route et aux freins représentaient 58%. En revanche le rapport [BaA] / [BaP] calculé dans notre étude a réveillé une forte pollution par les véhicules à essence et à diesel, qui présentent également la source d'émission des HAP (l'Anthracène, Acénaphthylène, Pyrène, benzo (a) pyrène, Benz(a)anthracène et le Phénanthrène) étudié dans ce travail. Les résultats de cette surveillance indiquaient des niveaux élevés en HAP dans les parties ouest et centre de la ville de Tiaret.

Aujourd'hui, l'usage de véhicules à moteur a considérablement augmenté en Algérie et le développement urbain et industriel a accéléré l'utilisation de ces véhicules. Cette étude confirme la nécessité de maîtriser le parc automobile et de réduire les émissions polluantes issues du trafic routier par le renouvellement du parc automobile, l'amélioration du réglage des moteurs et l'utilisation de carburants moins polluants.

Les paramètres chimiques étudiés peuvent être considérés comme des indicateurs clés de l'effet néfaste de la pollution de l'air sur la santé des enfants. L'exposition aux PM_{2.5} a eu un impact sur le mécanisme de l'asthme, en particulier chez les nourrissons et les enfants d'âge préscolaire, ce qui a augmenté le nombre d'épisodes de respiration sifflante et les niveaux d'indicateurs allergiques.

Malgré il ce manque de corrélation entre la concentration des PM_{2.5} et incidence de maladies liées à la respiration sifflante chez les enfants de moins de 10 ans, une teneur élevée en PM_{2.5} avec des métaux lourds et une exposition à long terme peuvent exacerber une maladie respiratoire déjà existante chez l'enfant.

Nous avons effectué une analyse canonique de corrélation pour déterminer la relation entre les facteurs météorologiques (température, humidité et vitesse du vent) et les concentrations massiques des $PM_{2.5}$. Cette analyse montre aussi que la concentration en $PM_{2.5}$ est étroitement liée à l'humidité et la température durant le prélèvement. Par contre, la vitesse très faible du vent dans la couche inférieure de l'atmosphère réduit le transport / la dispersion des aérosols, favorise l'accumulation d'aérosols à proximité de leurs sources et augmente les concentrations locales d'aérosols.

Il paraît évident que les activités urbaines locales ne peuvent expliquer à elles seules les concentrations élevées, étant donné que les jours de weekend sont bien représentés parmi les jours de dépassements. En résumé les dépassements généralisés sont, dans la majorité des cas, dus à une mauvaise dispersion, ou à des conditions qui favorisent la formation d'aérosols secondaires (entre autres sels d'ammoniaque). Une combinaison de ces deux phénomènes est également possible. De façon plus exceptionnelle, l'apport de particules sur des moyennes et longues distances peut également causer des dépassements simultanés dans une région très étendue.

L'importance du transport à longue et moyenne distance causant un apport massif de particules peut varier très fort d'une année à l'autre. En effet, l'érosion éolienne (ré-envoi des poussières de sol) et la poussière du désert sont des autres sources de génération des particules fines et précisément l'aérosol $PM_{2.5}$.

L'analyse inorganique qui a été réalisée par spectroscopie FTIR-ATR, fait apparaître que les ions de sulfate ont enregistré son maximum dans la période estivale qu'en hiver, ainsi que les ions de nitrate et d'ammonium qui ne présentent pas de grands changements saisonniers. Les espèces dominantes dans les zones urbaines sont le NO_3^- , le SO_4^{2-} . Ils présentent une moindre proportion (moins de sources locales des précurseurs de NO_3^- et SO_4^{2-}) dans les sites proches des forêts.

Conformément aux résultats obtenus, et selon Popescu (2011), 80% des émissions de PMs en milieu urbain sont causées par le trafic routier, et que ce trafic est la source majeure à pourcentage élevé d'émissions des métaux lourds. C'est aussi que la concentration des polluants atmosphériques serait maximale dans le territoire limitrophe aux axes majeurs de circulation (Carrier, 2015 ; Krzyzanowski et al ; 2005 ; Reponen et al; 2003 ; Stella, 2016 ; Kukkonen et al;2003). Les particules liées au trafic sont non seulement émises directement par les gaz d'échappement du véhicule, mais comprennent également les particules d'usure des routes, des pneus et des freins, ainsi que la poussière en suspension des surfaces de la route (Beltrando, 2014). Une contribution majeure à la pollution par les particules dans les zones urbaines serait attribuée principalement aux émissions des véhicules à moteur diesel (Palmgren, 2001). Dans ce sens, Kezrane et al. (2016) considèrent que les moteurs diesel sont la principale source de particules ; selon le même auteur, les

émissions de particules des moteurs diesel représentaient moins de la moitié du total des particules (42%), tandis que les émissions liées à l'usure des pneus, à l'abrasion de la route et aux freins représentaient 58% (Safa, 2019).

Ces résultats semblent indiquer, dans une première approche, que la pollution, d'origine routière, est une composante importante responsable de l'altération de la qualité de l'air dans ces cités.

Nos résultats obtenus sont en parfaite adéquation avec d'autres travaux similaires réalisées par Maatoug (2010), Omar (2015) et Safa (2018) dans la ville de Tiaret, et d'autres villes en Algérie; en citant (berrayah, 2017) à Tlemcen, Allioua (2011) à Skikda et Maizi (2013) dans la ville d'Annaba. Cette expérience a amené à discerner la dégradation de la qualité de l'air dans ces sites et que les retombées atmosphériques du trafic routier constituent les principales sources des aérosols $PM_{2.5}$.

Nous avons également effectué une prospection dans les établissements scolaires (Sites de prélèvement) de la ville de Tiaret, cette prospection nous a permis de constater que les écoles situées dans les sites très pollués, avaient chaque année une dizaine de nouveaux cas d'asthme et des problèmes respiratoires. En effet, certains établissements scolaires localisés dans le centre ville, affirment l'évolution des maladies cardiaques, et présence aggravée de problème d'allergie. Alors que dans les zones où la pollution atmosphérique est mineure, les établissements scolaires ne endurent pas autant de ces maladies que ce soit respiratoires ou cardiaques en revanche reste toujours le problème des allergies mais moins grave que les établissements localisés dans les zones polluées.

Le non respect et de nombreux dépassements des valeurs autorisées sont régulièrement observés sur les principaux sites urbains (Problématique régionale) en particulier en hiver. Ces sites urbains constituent donc des environnements de choix pour développer des approches d'étude des contributions des sources de PM. De plus, les approches simplifiées d'estimation des sources appliquées sur la région en sites urbains ont permis de montrer qu'en hiver les PM sont composées d'une large fraction de matière organique émise en majorité par la source automobile, De plus, des phénomènes météorologiques et topographiques peuvent conduire en hiver à la formation d'une couche d'inversion favorisant l'accumulation des polluants.

Des chiffres qui donnent froid au dos sur les cas de maladies respiratoires causées par la pollution, annoncés par Nafti (2013) lors de la 3ème journée de pneumologie, huit (08) millions d'algériens sont touchés chaque année par les affections respiratoires dont 500.000 font des complications graves. 28 à 30 cas de cancer des poumons dus à la pollution sont enregistrés par an sans oublier les 3,4% de cas d'asthme et 3,7% de BPCO (Broncho-pneumopathie chronique obstructive) (Omar, 2015).

L'Algérie importe 250.00 véhicules par an. Tous ces véhicules circulent dans la nature au moins dix heures par jour, dégageant des tonnes et des tonnes de déchets.

L'augmentation importante et rapide du nombre de véhicules à moteur, en particulier des véhicules à moteurs anciens et/ou utilisant des combustibles de mauvaise qualité, de même que l'augmentation de la production d'énergie provenant du charbon et autres combustibles sales, exposent les populations à des risques plus élevés pour la santé dus à la pollution de l'air.

Pour y remédier, l'OMS estime que «les villes peuvent recenser leurs principales sources de pollution atmosphérique, et mettre en œuvre des politiques dont on sait qu'elles améliorent la qualité de l'air, par exemple : promotion des transports publics, de la marche et l'utilisation des vélos (Plutôt que des transports reposant en grande partie sur les véhicules à moteur privés.

La nécessité d'introduire plusieurs mesures de protection de la nature dans la ville est évidente. Parmi eux : le contrôle de la qualité du carburant et des amendes pour l'utilisation de carburant de qualité inférieure, augmentant la densité des arbres et des arbustes de la ville dans les zones non recouvertes de végétation. Néanmoins il importe de signaler que ces zones sont appelées dans un proche avenir de concentrer les nouveaux programmes d'habitat de la ville de Tiaret. De ce fait, elles devraient être prises en charge dès à présent pour éviter un scénario catastrophique dans un proche avenir et surtout pour la santé humaine et l'environnement.

En fin, l'utilisation des plantes accumulatrice des teneurs importantes de polluant surtout les composant des $PM_{2.5}$ est très recommandé, nous pouvons considérer que le jumelage de techniques biologiques et physico-chimiques est intéressant, dans le sens où les résultats obtenus par les bio indicateurs sont complémentaires et permettent une meilleure caractérisation de la pollution par les particules fines (Maizi, 2012). Ainsi la végétation rafraîchit les micros-climats et Les groupes d'arbres avec une couronne dense modulent le comportement des vents .Cependant, les arbres urbains ont un rôle utile de purification de l'air.

Les programmes de conservation du couvert végétal et de plantation d'arbres demeurent tout à fait rationnels et raisonnables, Face à l'ampleur de la tâche, si l'on souhaite augmenter rapidement la couverture arborée non seulement dans les villes, mais également dans ces établissements scolaires, en favorisant des programmes de plantation de diverses natures qui provenant de sources variées. Cette opération peut comprendre l'élimination de la végétation concurrente, l'amélioration du captage de l'eau, la réduction du ruissellement, l'amélioration des conditions du sol, l'élimination des risques d'incendie et la préparation du sol.

Cependant, ces programmes sont également recommandés dans tous le territoire de la ville par :

- La reconstitution des forêts notamment au niveau des bassins versants et des zones de montagne, permettant l'atténuation des effets de changement climatique par la fixation du carbone ;

- Maintien de la diversité biologique et de l'équilibre écologique ;
- La protection des barrages contre l'envasement ;
- La lutte contre la désertification et développement des zones de parcourt ;
- Encourager la plantation d'arbres pour les nouvelles résidences.

L'entretien des plantations forestières comporte la protection des plantes contre les conditions climatiques néfastes, les incendies, les insectes et les champignons ainsi que les animaux.

Enfin, la caractérisation typique des aérosols et leur évolution dans le temps et l'espace reste encore d'actualité et mérite de faire l'objet de travaux approfondies de recherche.

Perspective

La présente étude constitue une première initiative pour la quantification et la cartographie de la pollution par les particules fines en particulièrement les PM_{2.5} au niveau de la ville de Tiaret. Elle a permis de donner une idée préliminaire sur la composition et les sources de cette pollution. Cette étude mérite d'être affinée davantage en vue de maîtriser les différents problèmes de pollution qui affecte l'ensemble de nos villes.

Dans ce contexte, nous avons jugé utile de faire quelques suggestions et recommandations pour pallier à ce grave problème de pollution atmosphérique en l'occurrence :

- Il faut mieux gérer les facteurs de dégradation de la santé publique, en réalisant une étude épidémiologique pour voir la prévalence entre l'exposition humaine aux particules fines et maladies respiratoires.
- La maîtrise du parc automobile et son adéquation avec la capacité du réseau de Voirie ;
- L'encouragement de l'usage de carburants moins polluants tels que l'essence sans Plomb et le gaz de pétrole liquéfié (GPL) ;
- Etendre les espaces verts dans chaque agglomération et veiller à leur entretien régulier ;
- Surveiller la qualité de l'essence et des huiles vendues utilisées dans le pays ;
- Organiser le trafic routier pour une meilleure fluidité de la circulation afin d'éviter les embouteillages qui sont les responsables du dégagement des gaz toxiques ;
- Encouragement de l'usage des transports collectifs pour réduire l'intensité du trafic ;
- valorisation de l'air de la ville par la création de nouvelles stations de surveillance de la qualité de l'air ainsi que leur emplacement.
- Prévoir des campagnes de sensibilisation en faisant intervenir le mouvement associatif sur ce contexte.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- Academie des Science. (1993).** Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère. Technique et documentation. Rapport Lavoisier n°30, Paris, 262 p.
- Acree, William E, JR. (1998).** Basic Gas Chromatography, *Journal of Chemical Education* (75) : 1094-1095.
- Adachi, K and Tainosho, Y. (2004).** Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environnement International*. 30, 1009- 1017.
- Alexandre Sylvestre. (2017).** Caractérisation de l'aérosol industriel et quantification de sa contribution aux PM 2.5 atmosphériques. HAL Id: tel-01559514. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01559514>.
- Alleman. L. Y, Lamaison. L, Perdrix. E, Robache. A, Galloo. J. C. (2010).** PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone". 96 .625–612 *Atmospheric Research*.
- Allen, AG. et al. (2001).** Size Distributions of Trace Metals in Atmospheric Aerosols in the United Kingdom. *Atmos. Environ.* **35**, 4581–4591.
- Allen. D.T, Palen. E.J, Haimov. M.I, Hering. S.V, Young. J.R. (1994).** Fourier transform infrared spectroscopy of aerosol collected in a low pressure impactor (LPI/FTIR): Method development and field calibration. *Aérosols Sci. Technol*; 21, 325–342. [CrossRef]
- Alma Hodzic. (2010).** Modélisation des aérosols de pollution en Ile-de-France. HAL Id: pastel-00001535 <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001535>.
- Alvarez H B, Echeverria RS, Alvarez PS, Krupa S. (2013).** Air Quality Standards for Particulate Matter (PM) at high altitude cities. *Environmental Pollution* 173: 255-256.
- Alzona J., Cohen, B. L., Rudolph, H., Jow, H. N; and Frohlinger, J. O. (1978).** “Indoor Outdoor relationships for airborne particulate matter of outdoor origin.” *Atmospheric* 13(1), 55-60.*Environment*
- American Lung Association State of the Air Report. (2015).** Key Findings for 2011-2013. Consulté sur le site: http://www.generalfilters.com/news--events/American-Lung-Association-State-of-the-Air-Report-2015---Key-Findings-for-2011-2013_AE145.html.
- Andrade, MF. et al. (2012).** Vehicle emissions and PM2.5 mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Qual. Atmos. Health.* **5**, 79–88
- Andreae, M. (1994).** Climate effects of changing atmospheric aerosol levels. In *World Survey of Climatology* (A. Henderson-Sellers ed.), Volume 20 of *Future climate of the world*.

- Andrés Alastuey , Xavier Querol , Feliciano Plana , Mar Viana , Carmen R.Ruiz , Ana Sánchez de la Campa , Jesús de la Rosa , Enrique Mantilla & Saul García dos Santos. (2006).** Identification and Chemical Characterization of Industrial Particulate Matter Sources in Southwest Spain, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56:7, 993-1006, DOI: 10.1080/10473289.2006.10464502.
- Apeageyi, E. et al. (2011).** Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. *Atmos Environ.* **45**, 2310–232.
- Araina MA, Blair R, Finkelstein N, Brook JR, Sahsuvaroglu T, Beckerman B , Zhang L, Jerretta M. (2007).** The use of wind fields in a land use regression model to predict air pollution concentrations for health exposure studies *Atmospheric Environment* 41: 3453–3464.
- Arruti, A., Fernández-Olmo, I., & Irabien, A. (2011).** Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): Spatial variations in different urban and rural environments. *Atmospheric Research*, 101, 280-293
- Aumont, B., S. Madronich, I. Bey, and G. S. Tyndall. (2000).** Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous atmospheric particles : a modeling approach. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 59–75.
- Azimi, S. (2004).** Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de France. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 275pp.
- Bao H, Shrestha KL, KondoA, Kaga A, Inoue Y. (2010).** Modeling the influence of biogenic volatile organic compound emissions on ozone concentration during summer season in the Kinki region of Japan44 (3): 421–431
- Bari MA, Kindzierski WB, Wheeler AJ, Heroux ME, Wallace LA. (2015).** Source apportionment of indoor and outdoor volatile organic compound at home in Edmonton, Canada. *Building and Environment* 90: 114-124.
- Belhadj Hanane. (2015).** Detection de la pollution atmosphérique à l'aide du lichen *xanthoria parietina* (L) bio accumulateur d'éléments traces métalliques dans le centre urbain de la ville de Sidi Bell Abbess (Algerie occidentale).
- Berenice Leclercq. (2017).** Impact de la pollution particulaire sur la cancérogenèse pulmonaire : relation entre caractéristiques physicochimiques et mécanismes toxicologiques
- Berrayah Mohammed. (2016).** Biosurveillance de la qualité de l'air à l'aide des lichens et de mousses dans le groupement urbain de Tlemcen.
- Bi. X, Sheng. G, Feng. Y, Fu. J, Xie. J. (2005).** “Gas- and particulate-phase specific tracer and toxic organic compounds in environmental tobacco smoke.” 61,1512– *Chemosphere* 1522.
- Blanchard, D. C. and A. H. Woodcock. (1980).** The production concentration and vertical distribution of the sea-salt aerosol. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 338, 330–347.

- Borgese L, Zacco A, Pal S, Bontempi E, Lucchini R, Zimmermann N, Depero LE. (2011).** A new non-destructive method for chemical analysis of particulate matter filters: The case of manganese air pollution in Vallecamonica (Italy). *Talanta* 84:192–198.
- Burstyn I, Cherry NM, Yasui Y, Kim HM. (2008).** Relative performance of different exposure modeling approaches for sulfur dioxide concentrations in the air in rural western Canada. *BMC Medical Research Methodology* 2008, 8:43 doi: 10.1186/1471-2288-8-43.
- Cachier, H. Harrison, R. M. and Van Grieken, R. (1998).** Combustion carbonaceous particles. In *Book on Atmospheric Particles* (Eds. Wiley ed.).
- Callén . M.S, López J.M, Iturmendi A, Mastral A.M, (2013).** Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.009>
- Camuffo. D, Brimblecombe. P, Van Grieken. R, Busse. H.-J, Sturaro. G, Valentino. A, Bernardi. A, Blades. N, Shooter. D, Bock. L. D, Gysels. K, Wieser. M, Kim. O. (1999).** “Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy. ” *The Science of the Total Environment* 236,135-152.
- Carrier, M. (2015).** La distribution des polluants atmosphériques et du bruit provenant du transport routier dans les milieux résidentiels de l’île de Montréal: un cas d’équité environnementale (Doctoral dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- Cesari. D; Donato. A; Conte. M; Merico. E; Giangreco. A; Giangreco. F; Contini. D. (2016).** An inter-comparison of PM_{2.5} at urban and urban background sites: Chemical characterization and source apportionment. *Atmos.Res.*, 174–175, 106–119. [[CrossRef](#)].
- Chao. C. Y, H. Wan, M. P, Cheng, E. C. K. v (2003).** “Penetration coefficient and deposition rate as a function of particle size in non-smoking naturally ventilated residences.” 37, 4233–4241. *Atmospheric Environment*
- Chazette. P, and C. Liousse. (2001).** A case study of optical and chemical ground apportionment for urban aerosols in Thessaloniki. *Atmospheric Environment* 35, 2497–2506.
- Chikhi S, Boughedaoui M, Kerbachi R, Joumard R. (2014).** On-board measurement of emissions from LPG, gasoline and diesel powered passenger cars in Algeria. *Journal of Environmental Sciences* 26 (8): 1651–1659.
- Chow, J. C. et Watson, J. G. (1998).** “Guideline on Speciated Particulate Monitoring.” U.S. Environmental Protection Agency.
- Christelle Barbet. (2015).** Modélisation régionale de la composition chimique des aérosols prélevés au puy de Dôme (France).

- Ciccioli, P, Cecinato A, Brancaleoni E, Frattoni M, Zacchei P, Miguel, A. H, de Castro Vasconcellos, P. J. Geophys. Res. (1996).** Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. <https://doi.org/10.1029/95JD02118>.
- CITEPA. (2005).** Émissions dans l'air en France métropolitaine - Particules en suspension. Technical report, Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphériques.
- CITEPA. (2013).** / FORMAT SECTEN – Avril 2013
- CITEPA. (2010).** Emissions Dans l'air en France Mis à jour en mai 2010 :<http://www.citepa.org/index.htm>.
- Claus Bliefert. (2008).** Chimie de l'environnement (Air, eau, sol, déchets), 2e édition française 13, 223-225.
- Councill, TB. et al. (2004).** Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environ Sci Technol.* 38(15), 4206-4214.
- Cristina G, Alberto G, Frank dl. (2017).** Air quality in Europe -2017 report.
- Danalatos, D. and Glavas, S0 (1999).** Gas phase nitric acid, ammonia and related particulate matter at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece, *Atmos. Environ.*, 33, 3417–3425.
- Davarcioglu, B. (2011).** Spectral characterization of non-clay minerals found in the clays Central Anatolian-Turkey. *Int. J. Phys. Sci.* 6, 511–522.
- Davis, AP. et al. (2001).** Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere.* 44, 997-1009.
- Degobert P. (1992).** Automobile et pollution. Ed : Science , 516 p .
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H. (2005).** Physique et chimie de l'atmosphère. Edition-BERLIN, France, 639 p.
- Denis Dieme. (2013).** physicochimique et étude des effets toxiques sur des cellules pulmonaires BEAS-2B des polluants particulaires de la ville de Dakar (Sénégal) Denis Dieme HAL Id: tel-00818732 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00818732>.
- Daniela. V, Elisa. T, Marcello. V, and Ida Di C. (2019).** ATR–FTIR Spectral Analysis and Soluble Components of PM10 and PM2.5 Particulate Matter over the Urban Area of Palermo (Italy) during Normal Days and Saharan Events.
- Destailats, H., Maddalena, R. L., Singera, B. C., Hodgson, A. T., McKone, T. E. (2008).** “Indoor pollutants emitted by office equipment: A review of reported data and information needs.” 42,1371–1388 *Atmospheric Environment*
- Destailats, H; Maddalena, R. L; Singera, B. C; Hodgson, A. T; McKone, T. E. (2008).** “Indoor pollutants emitted by office equipment: A review of reported data and information needs.” 42,1371–1388 *Atmospheric Environment*

- Dimashky, M., H.L. Lee, R.M. Harrison, and S. Harrad. (2001).** Temporal trends, temperature dependence, and relative reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 2264-2267.
- Diouf, A, Cazier, F, Djaman, J, Courcot, D, Shirali, P. (2009).** Oxidative damage induced in A549 cells by physically and chemically characterized air particulate matter (PM2.5) collected in Abidjan, Côte d'Ivoire. *Journal of Applied Toxicology* 310–320.
- Dongarrà, G. et al. (2009).** Possible markers of traffic-related emissions. *Environmental Monitoring and Assessment*. 154, 117-125.
- Elichegaray C. (2008).** "La pollution de l'air, Sources, effets, prévention", Edition Dunod, Paris. 211 p.
- Falkovich, A. H., Ganor, E., Levin, Z., Formenti, P., and Rudich, Y. (2001).** Chemical and mineralogical analysis of individual mineral dust particles, *J. Geophys. Res.*, 106, 18 029–18 036,
- Falkovich, A. H., Schkolnik, G., Ganor, E., and Rudich, Y. (2004).** Adsorption of organic compounds pertinent to urban environments onto mineral dust particles, *J. Geophys. Res.*, 109, doi:10.1029/2003JD003919.
- Feng, Y., Chen, Y., Guo H., Zhi, G., Xiong S., Li, J., Sheng, G., Fu, J. (2009).** "Characteristics of organic and elemental carbon in PM2.5 samples in Shanghai, China." 92,434-442. *Atmospheric research*
- Fernández-Camacho, R. et al. (2012).** Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain. *Atmos. Environ.* **61**, 507-517.
- Fernandez-Espinosa, AJ. et al. (2001).** Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment*. **35**, 2595-2601.
- Ferro, A. R., Kopperud, R. J., and Hildemann, L. M. (2004).** "Source Strengths for indoor human activities that resuspend particulate matter." *Environmental Science and Technology*. 38,1759-1764.
- Fromme, H; Diemer, J; Dietrich, S; Cyrys, J; Heinrich, J; Lang, W; Kiranoglu, M; Twardella, D. (2008).** "Chemical and morphological properties of particulate matter (PM10, PM2.5) in school classrooms and outdoor air." 42,597-6605. *Atmospheric Environment*.
- Fukuzaki, N. et al. (1986).** Effects of studded tires on road-side airborne dust pollution in Niigata, Japan. *Atmos Environ.* 20, 377– 86.
- Gabet M.C. (1999).** Depot de poussières au voisinage des tunnels routiers, CTU; 1-4 p.
- Galy-Lacaux, C; Alleman L. Y; Panteliadi. P; Leoz. E and Favez. O. (2014).** Clues for a standardised thermal--optical protocol for the assessment of organic and elemental carbon within ambient air particulate matter *Atmos. Meas. Tech.* 1649–1661.

- Gelencser, A., T. Meszaros, M. Blazso, G. Kiss, Z. Krivacsy, A. Molnar, and E. Meszaros. (2000).** Structural characterisation of organic matter in fine tropospheric aerosol by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 173–183.
- Geller. M. D, Changa. M, Sioutasa. C, Ostrob. B. D, Lipsett. M. J. (2002).** “Indoor/outdoor relationship and chemical composition of fine and coarse particles in the southern California deserts.” 36,1099-1110 *Atmospheric Environment*.
- Gemenetzi, P., Moussas, P., Arditoglou, A., Samara, C. (2006).** Mass concentration and elemental composition of indoor PM_{2.5} and PM₁₀ in University rooms in Thessaloniki, northern Greece”. 40 ,3206 –3195 *Atmospheric Environment*
- Gertler, AW et al. (2000).**An assessment of the mobile source contribution to PM₁₀ and PM₂₅ in the United States. *Water Air Soil Pollut.* **123**, 203-214 .
- Gietl, JK. et al. (2010).** Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmospheric Environment.* 44, 141-146.
- Gómez-Moreno FJ, Pujadas M, Plaza J, Rodríguez-Maroto JJ, Martínez-Lozano P, Artíñano B (2011).** Influence of seasonal factors on the atmospheric particle number concentration and size distribution in Madrid. *Atmospheric Environment* 45: 3169-3180.
- Grieshop, AP. et al. (2006).**Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season. *Atmos. Environ.* 40, 287–298
- Griffin, R. J., D. R. Cocker III, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1999).** Organic aerosol formation from the oxydation of biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res.* 104, 3555–3567.
- Gross, DS. et al. (2000).** Single particle characterization of automobile and diesel truck emissions in the Caldecott tunnel. *Aerosol Sci. Technol.* 32, 152–163.
- Gugamsetty, B. et al. (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.
- Guidotti S; Pithon M. (2018).** Pollution de l'air extérieur : comprendre pour informer et Prévenir.
- Guo. H, Morawska. L, He. C, Gilbert, D. (2008).** “Impact of ventilation scenario on air exchange rates and on indoor particle number concentrations in an air-conditioned classroom.” 42,757–768.*Atmospheric Environment*.
- Halios, Ch. H., Assimakopoulos, V. D., Helmis, C. G., Flocas, H. A. (2005).** “Investigating cigarette-smoke indoor pollution in a controlled environment.” *Science Of the Total* 337, 183-190. *Environment*.
- Han, NMM. et al. (2013).** Composition of selected heavy metals in road dust from Kuala Lumpur city centre. *Environ Earth Sci.* **72**,849.
- Hari P, Raivonen M, Vesala T, Munger JW, PilegaardK, Kulmala M. (2003).** Atmospheric science: Ultraviolet light and leaf emission of NO_X. *Nature* 422, 134.roda doi:10.1038/422134a.

- Harrison, R. and A. Kito. (1990).** Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmos. Environ.* 24, 2633–2640.
- He. C, Morawska. L, Hitchins. J, Gilbert. D. (2004).** “Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses.” *Atmospheric Environment* 38,3405–3415.
- Hegg. D. A, Livingston. J, Hobbs. P. V, Novakov. T, and Russell. P. (1997).** Chemical apportionment of aerosol column optical depth off the mid-Atlantic coast of the United States. *J. Geophys. Res.* 102(D21), 25293–25303.
- Hetem, IG and Andrade, MF. (2016).**Characterization of Fine Particulate Matter Emitted from the Resuspension of Road and Pavement Dust in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. *Atmosphere.* 7, 31.
- Hussein. T, Glytsos. Thodoros, Ondráček. J, Dohányosová. P, Zdímal. V, Hämeri K, Lazaridis. M, Smolík J, Kulmala. M. (2006).** “Particle size characterization and emission rates during indoor activities in a house.” 40,4285–4307.*Atmospheric Environment*
- Hussein. T, Kulmala M. (2008).** indoor Aerosol Modelling: Basic Principals and Practical Applications 8 2334-.*Water Air Soil Pollut: focus.*
- IARC. (2008).** <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr01.php>.
- INRETS. (1990).** Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité. Emissions unitaires de polluants des véhicules légers. Rapport 1990.
- IPCC (2001).** Third Assessment Report - Climate Change 2001, the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Technical report, IPCC/WMO/UNEP.
- Jang, HN. et al. (2007).** Formation of fine particles enriched by V and Ni from heavy oil combustion: anthropogenic sources and drop-tube furnace experiments. *Atmos. Environ.* 41, 1053–1063.
- Jiménez. E, Linares. C, Martínez. D, Díaz. J. (2010).** Role of Saharan dust in the relationship between particulate matter and short-term daily mortality among the elderly in Madrid (Spain). *Sci. Total Environ.* 408, 5729–5736. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)].
- Johansson, C. et al. (2009).** Road traffic emission factors for heavy metal. *Atmospheric Environment.* 43(31), 4681–4688.
- Johnston, MV and Wexler, AS. (1995).** Mass spectrometry of individual aerosol particles. *Anal. Chem.* 67, 721-762.
- Kamens, R; Lee, C-T; Wiener, R. et Leith. D. (1991).** “A study of characterize indoor particles in three non-smoking homes”. 25,939–948.*Atmospheric Environment.*

- Karagulian F, Belis CA, Dora CFC, Prüss-Ustün AM, 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.
- Karmacharya, N and Shakya, PR. (2012).** Heavy metals in bulk and particle size fractions from street dust of Kathmandu as the possible basis for risk assessment. *Sci World*. **10(10)**, 84–88.
- Kavouras, I.G; Koutrakis, P; Tsapakis, M; Lagoudaki, E; Stephanou, E.G; Von Baer, D. et Oyola, P. (2001).** "Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods." *Environmental Science and Technology*. 35: 2288 - 2294.
- 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. Actes, ENP edition, Alger, pp. 31-40.
- Klimont Z, Smith SJ and Cofala J. (2013).** The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environ. Res. Lett.* 8: (6pp). doi:10.1088/1748-9326/8/1/014003consulté le 29/05/2015.
- Kocak, M., Kubilay, N., and Mihalopoulos, N. (2004).** Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport, *Atmos. Environ.*, 38, 2067–2077.
- Koller E. (2004).** "Traitement des pollutions industrielles" (Eau- Air- Déchets- Sols-Boues), Edition DUNOD, pp 178-198.
- Kothai, P. et al. (2008).** Source Apportionment of Coarse and Fine Particulate Matter at Navi Mumbai, India. *Aerosol Air Qual. Res.* **8**, 423–436.
- Kouyoumdjian, H.; Saliba, N.A. (2006).** Mass concentration and ion composition of coarse and fine particles in an urban area in Beirut: Effect of calcium carbonate on the absorption of nitric and sulfuric acids and the depletion of chloride. *Atmos. Chem. Phys.* 1865–1877. [CrossRef].
- Krzyżanowski. M, Kuna-Dibbert. B, Schneider. J. (2005).** **Health effects of transport related air pollution.**
- Kumar P, Fennell P, Britter R. (2008).** Effect of wind direction and speed on the dispersion of nucleation and accumulation mode particles in an urban street canyon. *Science of The Total Environment* 402: 82-94.
- Lai, A.C.K. (2002).** "Particle deposition indoors: a review." 12,211-214. *Indoor air*.
- Lai. A. (2008).** Particle deposition indoors: <https://doi.org/10.1046/j.0905-6947.2002.1r159a.x>.
- Lamure. R, Lambert. C J. (1995).** Politiques de transport et qualité de l'air dans les agglomérations. Ed : LEN N° 9515, Bron (France), 125 p.

- Lee, C.-W. et Hsu, D.-J. (2007).** “Measurements of fine and ultrafine particles formation in photocopy centers in Taiwan.” 41(31), 6598-6609. *Atmospheric Environment*.
- Legret, M and Pegotto, C. (1999).** Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *The Science of the Total Environment*. 235, 143-150.
- Leoz, E. (2004).** « Bilan du programme pilote national de surveillance des HAP », *Rapport LCSQA, INERIS, Etude n°7*, Novembre 2004.
- Leoz-Garziandia E, Budzinski H, Villenave E. (2007).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): concentrations and sources.
- Lepers, C, Billet S, Dergham P. m, Gosset, A. Verdin, G. Garçon, D. Pottier, P. Shirali, F. Sichel. (2013).** Génotoxicité comparée de particules atmosphériques PM2.5 en fonction de leur origine industrielle, urbaine ou rurale.
- Lepers, C, Dergham. M, Armand. L, Billet. S, Verdin. A, Andre. V, Pottier. D, Courcot. D, Shirali, P., Sichel F. (2014).** Mutagenicity And clastogenicity of native airborne particulate matter samples collected under industrial, urban or rural influence. *Toxicol In Vitro* 28, 866--874.1.
- Li, C.K., and R.M. Kamens. (1993).** The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling. *Atmospheric environment* 27A, 4: pp. 523-532.
- Li, X. et al. (2001).** Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *App Geochem*. 16(11–12), 1361–1368.
- Lighty, J. et al. (2000).** Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 50(9), 1565–1618.
- Lu, X. et al. (2009).** Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China. *J Hazard Mat.* 161, 1058–1062.
- Luria, M, Peleg, M, Sharf, G, Siman Tov-Alper, D, Spitz, N, Ben Ami, Y, Gawii, Z, Lifschitz, B, Yitzchaki, A, and Seter, I. (1996).** Atmospheric sulfur over the Eastern Mediterranean region, *J. Geophys. Res.*, 101, 25 917–25 930.
- Lutz, M, Bruckmann, P. et al. (2004).** Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmos. Environ*, 38, 6547–6555.
- Maatoug, M., Medkour, K., Ait Hammou, M., Ayad, N., (2010).** Cartographie de la pollution atmosphérique par le plomb d’origine routière à l’aide de la transplantation d’un lichen bioaccumulateur *Xanthoria parietina* dans la ville de Tiaret (Algérie) [Mapping of atmospheric pollution by roadside lead using the transplant of a bioaccumulator lichen *Xanthoria parietina* in the city of Tiaret (Algeria)].
- Maatoug, M., Taïbi, K., Akermi, A., Achir, M., & Mestrari, M. (2012).** Bio-monitoring of air quality using leaves of tree and lichens in urban environments. In *Air Pollution-Monitoring*,

Modelling and Health. InTech. Dr. Mukesh Khare (Ed.), ISBN: 978-953- 51-0424-7, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/air-pollutionmonitoring-modelling-and-health/bio-monitoring-of-air-quality-using-leaves-of-tree-and-lichens-in-rbanenvironments>.

Maatoug, M., Hellal, B., Dellal, A., Ayad, N. (2007). Detection of air pollutants from road traffic by using the bioaccumulative effect of flora species regarding some heavy metals (Pb, Zn, Cu).

Pollution atmosphérique, N° 196, p. 385-394. **Madejová, J. (2003)**. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 31, 1–10. [CrossRef]

MALBREIL N. (1997). La pollution en bordure d'autoroute et son impact sur la végétation. *Ressources Naturelles et Environnement*, Université de Metz, 56 p.

Manoli, E. et al. (2002). Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmos. Environ.* **36**, 949–961

Maroni, M., Seifert, B., Lindvall, T. (1995). “Air Quality Monographs - Vol 3” Elsevier Science Publisher.

Marticorena, B. and G. Bergametti (1995). Modelling the atmospheric dust cycle : 1-Design a soil-derived dust emissions scheme. *J. Geophys. Res.* **100**, 16415–16430.

Matthijssen, V, Ten Brink, D. (2007). Aerosol, climate, and the hydrological cycle”. *Science*, 294 2119–2124.

Mayer Finardi S, De Maria R, D’Allura A, Cascone C, Calori G, Lollobrigida F(2008). A deterministic air quality forecasting system for Torino urban area, Italy. *Environmental Modelling & Software* 23: 344-355.

Mazoue S. Service D’Etude Techniques des Routes et Autoroutes (SETRA). (1994). Impact du trafic routier sur l’environnement : la contamination du sol par voie aérienne. Rapport Setra - Cstr N° B 9411, DESS Pollution chimiques et environnement, 67 p.

Mbengue, S. et al. (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

Mehta, M., Chen, L.-C., Gordon, T., Rom, W., Tang, M.-shong, (2008). Particulate matter inhibits DNA repair and enhances mutagenesis. *Mutat. Res., Genet. Toxicol. Environ. Mutagen* 657, 116 121.

Menichini, E, F. Monfredi, and F. Merli. (1999). The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air a study in a medium traffic area in Rome. *Atmospheric Environment* 33: pp. 3739- 3750.

Miller. S. L, Nazaroff. (2001). “Environmental tobacco smoke particles in multizone indoor environments.” 35,2053-2067. *Atmospheric Environment*

Millet. M. (2002). « Rapport final du marché d’étude n°2002.2.57.8004 relatif à une étude sur l’exposition des populations aux HAPs, phénols et nitrophenols en zones urbaines et rurales »

- Monahan, E. C. (1986).** *In The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, Chapter The ocean as a source of atmospheric particles, pp. 129–163. Dordrecht, Holland : Kluwer Academic Publishers
- Morawska, L. et Zhang, J. J. (2002).** "Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* " 49,1045-1058.
- Nazaroff, W. W. (2004).** "Indoor particle dynamics." 14, 175-183 *Indoor Air*
- Nicolas. M. (2003).** Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique: cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique.
- Nriagu, JO. (1989).** A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. 338, 47.
- Office National des Statistiques ONS (Algérie). (2015).** www.ons.dz (consultation : 2015).
- Safa O. (2018).** Etude des paramètres physico-chimiques des particules fines PM10 et PM2.5 à l'aide d'un impacteur à deux étages DEKATI dans la ville de Tiaret, Algérie.
- Omar. Y, M'hamed. M, Nadera. A, Amine. H, & Mokhtar, A. (2015).** Bioaccumulation de la pollution plombique d'origine routière au moyen d'une mousse (*bryum argenteum*) dans la ville de tiaret (Algérie): classes de pollution et cartographie. *European Scientific Journal, ESJ*, 11(8).
- OMS. (1998).** "Environmental Health Criteria 202 : Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". <http://www.inchem.org/fullist.htm> Site consulté le: 29 novembre 2006
- Ott, W. R. et Siegmann, H C. (2006).** "Using multiple continuous fine particle monitors to characterize tobacco, incense, candle, cooking, wood burning, and vehicular sources in indoor, outdoor, and in-transit settings." 40,821–843. *Atmospheric Environment*
- Oyola, P. (2001).** "Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic
- Özkaynak, H. (1999).** "Modelling population exposures to particulate matter.". Particulate Methodology Workshop, National Research Center for Statistics and Environment, Seattle, Washington, US
- Pacyna. (1998).** Source inventories for atmospheric trace metals", dans *Atmospheric particles* édité par R. M. Harrison et R. E. van Grieken, John Wiley & Sons. 5,423-385.
- 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.
- 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.
- Pakkanen, TA. et al. (2001).** Use of atmospheric elemental size distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area. *Atmos. Environ.* 35, 5537-5551.
- Park, S.S; Y.J. Kim, and C.H. Kang. (2002).** Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 36: pp. 2917-2924.

- Peagyei, E. et al. (2011).** Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. *Atmos Environ.* 45, 2310–232.
- Phillips, J. L; Field, R; Goldstone, M; Reynolds, G. L; Lester, J. N; Perry, R.(1993).** “Relationships between indoor and out door air quality in four naturally ventilated offices in the United Kingdom.” 27(A), 1743-1753. Atmospheric Environment.
- Pillot D. (1997).** Emissions représentatives des véhicules lourds en circulation, Actes du 4ème colloque international « Transport et pollution de l’air ». Ed : INRETS, 179-184p.
- Poupard. O, Blondeau P, Iordache. V, Allard, F. (2005).** “Statistical analysis of parameters influencing the relationship between outdoor and indoor air quality in schools.” 39, 2071-2080. Atmospheric Environment
- PNUE. (2011).** Programme national unies
- Pulles, T. et al. (2012).** Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles. *Atmospheric Environment.* 61, 641–651.
- Pun. B. K, C. Seigneur. D. Grosjean, and P. Saxena. (2000).** Gas-phase formation of watersoluble organic compounds in the atmosphere : A retrosynthetic analysis. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 199–223.
- Querol. X, Alastuey. A, Ruiz. C.R, Artiñano. B, Hansson. H.C, Harrison. R.M, Buringh. E, ten Brink. H.M, Lutz. M, Bruckmann. P, et al. (2004).** Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmos. Environ.* , 38, 6547–6555.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., et al.(2007).** Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain”. 41 7219 7231 Atmospheric Environment.
- Quénel P, Dab W, Festy B, Viau C, Zmirou D. (2003).** Qualité de l’air ambiant. In: Environnement et santé publique-fondement et pratiques. Edisem/Tec & Doc, Acton Val/ Paris, pp 291-315.
- Rabah Kerbachi, N Oucher, A Bitouche, N Berkouki, B Demri, M_enouer Bough_edaoui, Robert Joumard (2016).** Pollution par les particules fines dans l'agglomération d'Alger. HAL Id: hal-01253689 <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01253689>
- Raes, F; R. Van Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J.P. Putaud, J.H. Seinfeld, and P. Adams. (2000).** Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34: pp. 4215-4240
- Reff, A., Turpin, B. J., Offenberg, J. H., Weisel, C. P., Zhang, J., Morandi, M., Stock, T., Colome, S., Winer, A. (2007).** “A functional group characterization of organic PM2.5 exposure: Results from the RIOPA study.” 41,4585–4598 Atmospheric Environment.
- Ren, Y., Cheng, T., Chen, J. (2006).** “Polycyclic aromatic hydrocarbons in dust from computers: one possible indoor source of human exposure.” *Atmospheric Environment* 40(36), 6956-6965

Renoux, A. et Boulaud, D. (1998). Les aérosols : physique et métrologie”.Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris .

Reponen. T, Grinshpun.S, Dainius. M, Trakumas.S . (2003). Concentration gradient patterns of aerosol particles near interstate highways in the Greater Cincinnati airshed. 5(4):557-62. DOI: 10.1039/B303557C.

Saxena. P, L. M, Hildemann, P. H. McMurry, and J. H. Seinfeld. (1995). Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.* 100, 18755–18770

Schroeder, WHM. et al. (1987). Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A review. *J Air Pollut Control Assoc.* 37, 1267-1285.

Schroeder, WHM. et al. (1987). Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A review. *J Air Pollut Control Assoc.* 37, 1267-1285.

Schwartz, J. (2011). Long-Term Effects of Particulate Air Pollution on Human Health, in: Encyclopedia of Environmental Health. Elsevier, Burlington, pp. 520-527.

Sharma S, Goel A, Gupta D, Kumar A, Mishra A, Kundu S, Chatani S, Klimont Z. (2015). Emission inventory of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in India. *Atmospheric Environment* 102: 209-219.

Squinazi, F. (2002). La pollution de l’air à l’intérieur des bâtiments (allergènes exclus) – ,55-248 *Rev Fr Allergol Immunol Clin.*

Sternbeck, J. et al. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmos Environ.* 36, 4735–44.

Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K.. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnels studies". *Atmospheric Environment* 36 4735-4744.

Stone, EA. et al. (2011). Composition of Fine and Coarse Particulate Matter in Gosan, Korea during the Springtime Dust Season. *Aerosol Air Qual. Res.* 11, 31–43.

Strickland MJ, Darrow LA, Klein M, Flanders WD, Sarnat JA, Waller LA, Sarnat SE, Mulholland. (2010). Short-term associations between ambient air pollutants and pediatric asthma emergency department visits. doi: 10.1164/rccm.200908-1201OC.

Swami. K, Judd. C.D, Orsini. J, Yang. K.X, Husain. 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, 68-70.

- Terrouche, A., Ali-Khodja, H., Kemmouche, A., Bouziane, M., Derradji, A., Charron, A. (2016).** Identification of sources of atmospheric particulate matter and trace metals in Constantine, Algeria. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 9(1), 69-82.
- Thatcher, T. L. et Layton, D. W. (1995).** "Deposition, resuspension and penetration of particles within a residence" 29,13, 1487–1497.
- Thurston GD. (2008).** Outdoor Air Pollution: Sources, Atmospheric Transport, and Human Health Effects. *Inter Enc of Public Health* 2: 700-712.
- Tolbert . JA. PE. (2010).** Short-term Associations between Ambient Air Pollutants and Pediatric Asthma Emergency Department Visits *Am J Respir Crit Care Med* 182: 307–316.
- Turki M.A. Habeebullah. (2016),** Chemical Composition of Particulate Matters in Makkah-Focusing on Cations, Anions and Heavy Metals. doi: 10.4209/aaqr.2015.08.0486 *Aerosol and Air Quality Research*,
- Turner, M. C., Krewski, D., Pope III, C. A., Chen, Y., Gapstur, S. M., Thun, M. J., (2011) Long-term ambient fine particulate matter air pollution and lung cancer in a large cohort of never-smokers. *American journal of respiratory and critical care medicine*, 184(12), 1374-1381.
- Turpin, B. J; P. Saxena, and E. Andrews (2000).** Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere : Problems and prospects. *Atmos. Environ.* 34(18), 2983–3013.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2008).** EPA's 2008 Report on the Environment. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC; EPA/600/R-07/045F. Available from the National Technical Information Service, Springfield, VA, and online at <http://www.epa.gov/roe>.
- Vanderstraeten . P, Lénelle. Y, Meurrens. A, Carati. D, Brenig. L, A. Delcloo, Offer Z.Y and E. Zaady. (2008).** Dust storm originate from Sahara covering Western Europe - A case study, *Atmospheric Environment* Vol. 42 (2008), 5489-5493, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.02.063.
- Vrekoussis. M, Kanakidou. M, Mihalopoulos. N, Crutzen. P.J, Lelieveld. J, Perner. D, Berresheim. H, and Baboukas. E. (2004).** Role of the NO₃ radicals in oxidation processes in the easternMediterranean troposphere during the MINOS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 169–182.
- Wahlin, P. et al. (2006).** Characterization of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmos. Environ.* 40, 2151–2159.
- Wakamatsu. S, Utsunomiya. A, Han. J, Mori. A, Uno. I, and Uehara. K. (1996).** Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul,Korea. *Atmos. Environ.* 30(13), 2343–2354.
- Wangchuk T, He C, Dudzinska MR, Morawska L (2015).** Seasonal variations of outdoor air pollution and factors driving them in the school environment in rural Bhutan. *Atmospheric Environment* 113: 151-158. 31 Washington, US.
- Wangchuk. T, He. C, Dudzinska. MR, Morawska. L. (2015).** Seasonal variations of outdoor air pollution and factors driving them in the school environment in rural Bhutan. *Atmospheric Environment* 113: 151-158. 31.

- Weschler. C. J, et Shields, H. C. (1997).** “Potentiel reaction among indoor pollutants.” 31,3487-3495. *Atmospheric Environment*.
- Weschler. C. J, et Shields, H. C. (1999).** “Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles.” 33,2301-2312. *Atmospheric Environment*.
- Whitby. K. T, and B. Cantrell. (1976).** Fine particles. *International Conference of Environmental Sensing and Assessment, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers*
- WHO- Europe. (2005).** “Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide.” Air Quality Guidelines Global Update. World Health Organization.
- WHO-Europe. (2000).** Guidelines for Air Quality. <http://www.who.int/peh>
- WHO-Europe. (2006).** Health risks of particulate matter from long-range transboundary pollution, 113 pages.
- Williams. R, Suggs. J, Rea. A, Sheldon. L, Rodes. Charles, Thornburg. J. (2003).** The Research Triangle Park particulate matter panel study: modeling ambient source contribution to personal and residential PM mass concentrations. ,37 -5365 *Atmospheric Environment* 5378.
- World Health Organisation. (2005).** WHO Air Quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Geneva: WHO; 2005. 22p.
- Wolkoff. P, et Kjærgaard. S. K. (2007).** “The dichotomy of relative humidity on indoor air quality.” *International*, 33,850-857. *Environment*.
- Wu, YS. et al. (2007).** A review of atmospheric fine particulate matter and its associated trace metal pollutants in Asian countries during the period 1995–2005. *J. Hazard. Mater.* **143**, 511–515.
- Xia Q, Niu J, Liu X. (2012).** Dispersion of Air Polluants Around Buildings: A Review of Past Studies and their Methodologies. *Indoor Built Environ* 22 p.
- Zappoli. S, Andracchio. A, Fuzzi. S, Facchini. M. C. Gelencsér. A, Kiss. G, Krivacsy, Z. Molnar, Meszaros. Hansson E. H. C, Rosman. K, and Zebühr. Y. (1999).** Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.* 33, 2733–2743.
- Zhang, Y. et al. (2004).** Aerosol pollution in some Chinese cities. *Pure and Applied Chemistry.* **76**, 1227-1239.
- Zhe Wei, Litao, Simeng Ma, Fenfen Zhang, and Jing Yang (2015).** Source contribution of PM_{2.5} in the severe haze episode in hebei cities <http://dx.doi.org/10.1155/2015/480542>.
- Zyrichidou I, Koukouli ME, Balis D, Markakis K, Poupkou A, Katragkou E, Kioutsioukis I, Melas D, Boersma KF, Roozenda M. Van. (2015).** Identification of surface NO_x emission sources on a regional scale using OMI NO₂. *Atmospheric Environment* 101: 82-93.