HAL
open science

Les métaux lourds associés aux particules atmosphériques fines et ultrafines d'une zone industrielle : caractérisation physicochimique et bioaccessibilité

Saliou Mbengue

To cite this version:

Saliou Mbengue. Les métaux lourds associés aux particules atmosphériques fines et ultrafines d'une zone industrielle : caractérisation physicochimique et bioaccessibilité. Génie chimique. Université du Littoral Côte d'Opale, 2013. Français. NNT : 2013DUNK0404 . tel-01367736

HAL Id: tel-01367736

https://theses.hal.science/tel-01367736

Submitted on 16 Sep 2016

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

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

MINES DOUAI

UNIVERSITE DU LITTORAL-COTE D'OPALE

THESE

présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR en CHIMIE

Spécialité : Optique et Lasers, Physicochimie, Atmosphère

par

Saliou MBENGUE

DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT PAR L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE DU LITTORAL-COTE D'OPALE

LES METAUX LOURDS ASSOCIES AUX PARTICULES ATMOSPHERIQUES FINES ET ULTRAFINES D'UNE ZONE INDUSTRIELLE : CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET BIOACCESSIBILITE

Soutenue le 12 Décembre 2013 devant le jury d'examen composé de:

Président du Jury et examinateur :	Yves NOACK, Directeur de Recherches au CNRS, CEREGE (UMR 7330), CNRS & Aix-Marseille Université.
Rapportrices :	Sophie AYRAULT, Chercheur au CEA (HDR), LSCE (UMR 8212), CNRS & Université de Versailles - Saint-Quentin en Yvelines.
	Camille DUMAT, Professeur des Universités, EcoLab (UMR 5245), CNRS & Université Paul Sabatier, Toulouse III.
Examinateur :	Patrice CODDEVILLE, Professeur, Chimie et Environnement, Mines Douai.
Directeur de thèse :	Pascal FLAMENT, Maître de Conférences (HDR), LPCA (EA 4493), ULCO, Dunkerque.
Encadrant	Laurent ALLEMAN, Maître Assistant, Chimie et environnement, Mines Douai.

UNITE DE RECHERCHE : Département Chimie et Environnement, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai

Ecole Doctorale n° 104 : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Remerciements

Ce mémoire marque l'aboutissement de trois années de travail intense et enrichissant qui n'aurait pu aboutir sans la participation de près ou de loin de nombreuses personnes que je souhaite remercier sincèrement.

Ma reconnaissance va en premier lieu à mes directeurs de thèse, Pascal FLAMENT et Laurent ALLEMAN pour m'avoir ouvert toute grande la porte de "La recherche scientifique", pour leur patience illimitée, les encouragements multiples et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée dès notre rencontre. Ils ont su me conseiller et m'orienter pour que je mène à bien mes recherches en me laissant une grande part de liberté et de responsabilités. J'ai ainsi pu apprécier grandement la qualité de nos relations.

Je remercie chaleureusement les membres du jury : Sophie AYRAULT et Camille DUMAT qui m'ont fait l'honneur de consacrer du temps à mon travail en acceptant la charge de rapporteur. Je remercie Yves NOACK pour l'intérêt qu'il a porté à mon sujet en acceptant d'être examinateur tout comme les membres de mon comité de pilotage de thèse Patrice CODDEVILLE, Nadine LOCOGE et également Karine DEBOUDT (LPCA) pour avoir contribuer à faire avancer la réflexion sur les travaux. Merci au Professeur Jean-Claude GALLOO, ex directeur du Département Chimie et Environnement de m'avoir accueilli dans le laboratoire pour réaliser mon projet de recherche.

Je remercie les principaux financeurs qui ont permis la réalisation de ce projet de recherche : merci à l'Ecole des Mines de Douai, à l'IRENI, à la Communauté Urbaine de Dunkerque, au Conseil Régional de Nord Pas de Calais, au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et au FEDER. Je remercie également l'ADEME qui a permis la réalisation du projet NANO-INDUS. Ce projet a été pour moi l'occasion de côtoyer et de collaborer avec différents partenaires scientifiques et industriels (Glencore). Je profite de cette opportunité pour les remercier de leur belle collaboration.

Pour leur accueil, leur profonde sympathie et l'ambiance amicale qu'ils font régner au laboratoire, je tiens à remercier tout le personnel du Département Chimie & Environnement. Je tiens particulièrement à faire part du plaisir que j'ai eu à côtoyer mes collègues thésards qui ont croisé ma route, pour les merveilleux moments d'entraides, de discussions, et d'amitiés. *Un clin d'œil aux partisans de la pause de 16 h (horoscope + thé + cacahuète …) et surtout un grand merci à mes compagnons de bureau, Trinh, Mokhtar, Zaher et Thérèse pour leur*

soutien dans les moments difficiles. Trinh, Loganathan, Kévin, Hichem, Tristan vous êtes mes potes préférés. Les moments sympas que nous avons partagés ensemble resteront gravés dans ma mémoire. Merci à Vincent Crenn, pour m'avoir accompagné plusieurs fois sur le terrain, nous avons passé ensemble des moments durs sur le toit du site atelier de Grande-Synthe, sous la neige.

Un très gros merci à l'infatigable Bruno MALET pour sa disponibilité et sa grande générosité. Merci pour m'avoir formé aux différentes méthodes de mesures et d'analyse des métaux particulaires (ICP-MS et AES) et pour m'avoir accompagné et aider plusieurs fois lors de mes campagnes de mesures de terrain. J'aimerais également remercier Julien CABOCHE, pour son accueil et ses conseils qui m'ont été très utiles notamment pour la mise en place des mesures de bioaccessibilité.

Amoureux du football, j'ai pu trouver un cadre qui m'a permis de m'épanouir sportivement après les longues semaines de travail au laboratoire. Je remercie donc vivement l'équipe de football *AS MINES DOUAI* (joueurs, dirigeant et supporters) pour les merveilleux moments (victoire et défaite) passés ensemble que je ne suis pas prêt d'oublier. Clin d'œil à Marcel DUBOCQUET (Président).

Je souhaite finir, mais peut-être aurais-je dû commencer par elles, par toutes les personnes qui comptent le plus pour moi. je voulais sincèrement remercier du fond du cœur mes parents qui sont à l'origine de tout et qui m'ont toujours fait bien plus que de m'appuyer et encourager au cours de mes longues années d'études. Merci (« *Dieureudieuf* ») à mon **Père** et ma **Mère** pour toutes les valeurs qu'ils m'ont inculquées me permettant d'avancer dans la vie et de concrétiser mes souhaits. ***J'ai une pensée encore plus particulière à ma mère défunte mère à qui je dédie ce mémoire !!!!!!!!***

Un grand merci à tous mes frères, à ma sœur Astou et à mes amis pour leur soutien de toujours. Ma profonde reconnaissance envers à mon frère Kholé MBENGUE, ***grand*** tu n'as jamais cessé de m'appuyer dans tous mes projet : mention spéciale à toi !!!

Merci ma chérie Ndoumbé FATY, dont le soutien et l'amour quotidien me sont indispensables, et à la famille que nous allons former.

Enfin, J'exprime ma profonde gratitude à ***Serigne BAMBA (Khadim Rassoul)***.

Sommaire

Remerciements 3
Introduction Générale 19
Chapitre I : Synthèse bibliographique. 25
1 Les particules ou aérosols atmosphériques: Généralités 27
1.1 Classification des particules 27
1.1.1 Selon leurs sources 27
1.1.2 Selon leur taille 29
1.2 Transport dans l'air et dépôt dans l'environnement 31
1.3 Composition chimique des particules 33
2 Emission de particules métalliques fines et ultrafines en zones industrialisées 37
2.1 Une grande variété de sources 37
2.1.1 Sources urbaines 39
2.1.2 Sources industrielles 40
2.2 Impact de l'activité industrielle sur les teneurs en métaux-lourds au voisinage des installations 43
2.3 Identification des sources d'éléments metalliques 44
3 Méthode de caractérisation physico-chimique de la matière particulaire atmosphérique 46
3.1 Echantillonnage 46
3.2 Granulométrie et morphologie des particules atmosphériques 50
3.3 Analyse des éléments métalliques contenus dans les particules atmosphériques 52
3.4 Les problèmes de prélèvement, de conservation et d'analyse des particules 55
3.4.1 Artefacts de prélèvement 56
3.4.2 Contaminations 57
4 Impact sanitaire de l'exposition aux particules atmosphériques 59
4.1 Dépôt des particules dans l'appareil respiratoire 59
4.2 Impact sanitaire des particules 61
4.3 Effets toxiques des métaux particulaires (fractions fines et ultrafines) 63
5 Bioaccessibilité des éléments métalliques associés à la matière particulaire atmosphérique 65
5.1 Bioaccessibilité des éléments métalliques : définitions 65
5.2 Estimation de la bioaccessibilité pulmonaire 67
5.2.1 Extraction à l'eau 67
5.2.2 Extraction séquentielle 68
5.2.3 Extraction par des analogues physiologiques (pulmonaires) 69
5.2.4 Paramètres influençant la bioaccessibilité 73
5.3 Utilisation des données de bioaccessibilité dans l'évaluation des risques sanitaires 75

Conclusions 78
CHAPITRE II : Présentation de la zone d'étude et description des matériels et méthodes 79
1 Présentation de la zone d'étude 81
1.1 Contexte géographique 81
1.2 Contexte météorologique 82
1.3 Pollution atmosphérique dans le dunkerquois 84
1.3.1 Impact de la pollution de l'air sur la santé publique 84
1.3.2 Les émissions de particules dans le Dunkerquois 86
2 Description des sites d'étude 92
2.1 Le projet NANO-INDUS 92
2.2 L'usine de ferromanganèse : Glencore Manganèse France (ex VMF) 93
2.2.1 Présentation de l'usine 93
2.2.2 Procédé industriel et principales sources d'émission 93
2.2.3 Les émissions canalisées (cheminées) 95
2.2.4 Les émissions diffuses 97
2.3 Site à proximité industrielle : champ proche 98
2.4 Site urbain sous influence industrielle : le site atelier de Grande-Synthe 98
3 Campagne d'échantillonnage des particules 100
3.1 Prélèvement de particules au sein des cheminées de l'usine métallurgique 100
3.2 Campagnes intensives de prélèvement de particules en champ proche de l'usine métallurgique 102
3.2.1 Prélèvement par impaction en cascade 102
3.2.2 Prélèvement par barbotage 103
3.3 Campagne de prélèvement sur le site atelier de Grande-Synthe 105
4 Caractérisation physico-chimique des particules 107
4.1 Concentrations massiques et distribution granulométrique des particules collectées 107
4.2 Analyses élémentaires 108
4.2.1 Nettoyage du matériel de laboratoire 108
4.2.2 Minéralisation 108
4.2.3 Analyse par ICP-AES et ICP-MS 110
4.2.4 Estimation d'incertitude sur les mesures 111
5 Méthode d'estimation de la bioaccessibilité pulmonaire 115
5.1 Extraction de la fraction bioaccessible 115
5.1.1 Préparation de la solution Gamble 115
5.1.2 Procédure d'extraction 115

5.1.3 Validation de la méthode d'extraction de la fraction bioaccessible 116
5.2 Extraction séquentielle 118
5.2.1 Les étapes de l'extraction séquentielle 118
5.2.2 Validation de la méthode d'extraction séquentielle..... 119
6 Analyse statistique multivariée..... 120
6.1 Analyse en composantes principales (ACP)..... 121
6.2 Régression linéaire multiple (RLM)..... 122
Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et identification des sources de particules fines et ultrafines en milieu urbain sous influence industrielle 123
1 Caractérisation des particules sur le site atelier de Grande-Synthe 125
1.1 Données météorologiques 125
1.2 Concentration en masse des particules 126
1.2.1 Prélèvements à Grande-Synthe (janvier à mars 2012) 126
1.2.2 Comparaison avec la littérature 128
1.3 Distribution granulométrique des particules..... 131
1.4 Composition élémentaire des particules 134
1.5 Distribution granulométrique élémentaire..... 136
2 Identification des sources de particules 138
2.1 Facteur d'enrichissement..... 138
2.1.1 Facteur d'enrichissement dans la fraction PM_{10} 138
2.1.2 Facteur d'enrichissement dans les différentes fractions de particules 141
2.2 Ratios élémentaires..... 144
Conclusions 147
Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et identification des sources de particules fines et ultrafines collectées sur site industriel : projet NANO-INDUS. 149
1 Caractérisation des particules en cheminées de l'usine métallurgique « Glencore Manganèse France » 151
1.1 Concentration en masse des particules et distribution granulométrique 151
1.2 Composition élémentaire des particules 153
1.3 Distribution granulométrique des éléments dans les particules..... 154
2 Caractérisation des particules collectées en champ proche 156
2.1 Détermination des conditions météorologiques 156
2.1.1 Conditions météorologiques générales 156
2.1.2 Dynamique de l'atmosphère..... 156
2.1.3 Identification des périodes favorables au transport des panaches de Glencore jusqu'à la plate-forme instrumentée..... 157

2.2 Concentration en masse des particules 159
2.3 Distribution granulométrique des particules 160
2.4 Composition élémentaire dans les particules fines 162
2.5 Distribution granulométrique des éléments 167
2.5.1 Distribution unimodale supermicronique 167
2.5.2 Distribution unimodale submicronique 169
2.5.3 Distribution bimodale 171
2.5.4 Distribution atypique 173
2.5.5 Distribution relative des éléments dans les $PM_{2,5}$ 174
3 Identification des sources de particules fines ($PM_{2.5}$) en champ proche 177
3.1 Facteur d'enrichissement 177
3.1.1 Facteur d'enrichissement par rapport à la source crustale 177
3.1.2 Facteur d'enrichissement par rapport aux sources anthropiques 178
3.1.3 Vérification de la robustesse des traceurs choisis : calcul des Ratios élémentaires caractéristiques 185
3.2 Analyse statistique multivariée 190
3.2.1 Analyse en composantes principales (ACP) 191
3.2.2 Régression linéaire multiple (RLM) 195
Conclusions 201
Chapitre V : Bioaccessibilité et spéciation des éléments métalliques dans les particules fines et ultrafines. 203
1 Bioaccessibilité pulmonaire des éléments métalliques à proximité immédiate de l'industrie métallurgique 205
1.1 Bioaccessibilité selon les éléments 205
1.2 Evolution de la bioaccessibilité en fonction des sources potentielles 207
1.3 Bioaccessibilité selon la taille des particules 209
2 Estimation de la bioaccessibilité par barbotage 210
3 Comparaison de la bioaccessibilité selon l'origine et l'éloignement des sources 212
3.1 PM_1 Cheminées vs PM_1 champ proche (à 700 m) 213
3.2 Bioaccessibilité comparée en milieu urbain 217
3.3 PM_1 à proximité industrielle (700 m) vs PM_1 en milieu urbain (2000m) 220
3.4 Comparaison avec les données de la littérature 223
4 Bioaccessibilité et évaluation des risques sanitaires 231
5 Spéciation des éléments métalliques particulaires en lien avec leur bioaccessibilité 236
5.1 Spéciation des éléments dans les particules collectées en champ proche de l'usine de ferromanganèse 237

5.1.1 Eléments de mobilité faible 238
5.1.2 Eléments de mobilité élevée 238
5.2 Spéciation des éléments dans les particules submicroniques : comparaison « champ proche industriel » / milieu urbain 239
Conclusions 242
Conclusion générale et perspectives 243
Références bibliographiques 251
ANNEXES 271

Liste des figures

Figure 1: Sources et processus microphysiques influençant la distribution en taille et la composition chimique des particules atmosphériques (adapté de Raes *et al.,* 2000). 27
Figure 2: Schéma des mécanismes de formation et de distribution en taille des particules atmosphériques en fonction des paramètres nombre, masse, volume et surface (Buseck et Adachi, 2008). 30
Figure 3 : Composition massique chimique moyenne des PM_{10} typiques de sites (a) ruraux et (b) urbains et périurbains en Europe (adapté de Putaud *et al.,* 2004). 33
Figure 4: Distribution granulométrique typique des différents composés contenus dans la matière particulaire atmosphérique (Adapté de Seinfeld et Pandis, 1998). 34
Figure 5: Inventaires des émissions anthropiques de particules en France pour l'année 2009, selon la taille des particules (CITEPA 2011). 37
Figure 6: Approches pour l'estimation de la contribution de sources de pollution en utilisant des modèles récepteurs (Adapté de Schauer *et al.,* 2006 ; Viana *et al.,* 2008). 46
Figure 7 : Principe du prélèvement par filtration. 47
Figure 8: Schéma du principe d'impaction en cascade (Renoux et Boulaud, 1998). 48
Figure 9: Courbes théorique et réelle d'efficacité de collecte d'un impacteur (adapté de Hinds, 1999).48
Figure 10: (a) Impinger de type Greenburg-Smith et (b) Schéma du principe du barbotage selon Buttner *et al.* (1997). 50
Figure 11: Représentation schématique du principe d'analyse par ICP-MS, de l'introduction de l'échantillon à l'analyse de masse des éléments (Agilent Technologies 2005). 54
Figure 12 : Prédiction du dépôt moyen des particules en fonction de leur taille dans les différentes parties de l'appareil respiratoire. 60
Figure 13: Principaux mécanismes de dépôt des particules dans les voies respiratoires (Adapté de : Donaldson *et al.,* 2002). 61
Figure 14: Voies physiopathologiques générales potentielles reliant l'exposition aux particules atmosphériques à la morbidité et à la mortalité cardio-pulmonaire (adapté de Pope et Dockey, 2006). BPCO : Broncho-pneumopathie chronique obstructive ; CRP : Protéine C-réactive. 62
Figure 15: Bioaccessibilité pulmonaire en relation avec la dose d'exposition dans le schéma exposition-dose-effet (adapté de Oberdorster *et al.,* 1994). 65
Figure 16 : Anatomie des poumons et des alvéoles pulmonaires (en vert le surfactant pulmonaire libéré par les cellules épithéliales). 71
Figure 17: Localisation géographique de Dunkerque. 82
Figure 18: Moyennes mensuelles des températures, précipitations et de l'humidité relative à Dunkerque entre 1961 à 1990 (www.infoclimat.fr/). 83
Figure 19: Rose des vents sur le littoral dunkerquois de 2009 à 2012 (Marris, 2012). 84
Figure 20: Estimation en pourcentage de la population en région exposée au dépassement de la valeur limite journalière des PM_{10} (plus de 35 jours par an supérieurs à 50 $\mu g/m^3$) en 2007 (Source AASQA). 85
Figure 21: Les émissions de particules en suspension dans le Nord-Pas-de-Calais, toutes sources confondues (ATMO Nord-Pas-de-Calais, Cadastre des émissions de polluants atmosphériques – 2006). 86
Figure 22: Rejets de poussières par les établissements industriels du Nord-Pas-de-Calais (DREAL 2011-12) 87
Figure 23: Contribution relative de chaque source aux concentrations en éléments présents dans les

PM_{10} de Dunkerque (modèle PMF ; Lamaison, 2006). Les résidus correspondent aux parties inexpliquées par le modèle. Ca-Cr-Ni : Source non clairement identifiée de production de particules enrichies en Ni et Cr. 89
Figure 24 : Taux de déplacements selon le mode de circulation dans la CUD (PDU-Dunkerque 2002). 91
Figure 25: Localisation des sites de mesure et d'échantillonnage. 93
Figure 26: Procédé de fabrication de l'alliage de ferromanganèse chez Glencore Manganèse France (Marris, 2012). 94
Figure 27: Distribution granulométrique des particules collectées au niveau des systèmes de filtration des conduits de cheminée de Glencore Manganèse France (Marris, 2012). 96
Figure 28 : Localisation du site atelier de Grande-Synthe par rapport à la zone industrielle. 99
Figure 29: Durée des prélèvements en cheminées et nombres d'échantillons collectés. 101
Figure 30: Plate-forme instrumentée, dispositif et nombre de prélèvements par impaction en cascade durant les 23 jours de campagne intensive. 103
Figure 31: Dispositif de prélèvement par barbotage lors de la Campagnes intensives. 105
Figure 32: Dispositif et nombre de prélèvement de particules sur le site atelier de Grande-Synthe... 106
Figure 33 : Schéma du montage d'impaction en cascade - Dékati 13 étages (étapes 1 à 5), filtre chargé de particules (en entier et coupé). 107
Figure 34: Programme de minéralisation au four micro-ondes (Milestone ETHOS) 109
Figure 35: Diagramme des causes et des effets simplifié, faisant apparaître les facteurs liés à la justesse et à la fidélité pour la mesure de polluants dans la matière particulaire atmosphérique (Lamaison, 2006). 112
Figure 36: Schéma d'extraction des fractions bioaccessibles et de la fraction résiduelle (Selon Caboche *et al.,* 2011). 116
Figure 37 : Taux de recouvrement moyen obtenu pour les 16 éléments validés dans le NIST 1648a (n= 12). 117
Figure 38: Schémas d'extraction séquentielle (adapté de Fernandez-Espinoza, 1998). 119
Figure 39 : Roses des vents dominants observés durant la campagne. 126
Figure 40 : Concentrations en PM_{10} ($\mu g/m^3$) et précipitations enregistrées (mm) durant la campagne. Le nombre d'événements pluvieux au cours de chaque prélèvement et la durée d'échantillonnage (entre parenthèses, en heures) sont rapportés au-dessus de chaque barre du graphique. 127
Figure 41 : Distribution granulométrique en masse des particules obtenues avec les impacteurs 13 étages pour les deux secteurs (industriel et urbain-trafic). 131
Figure 42 : Distributions granulométriques moyenne en masse de particules pour les secteurs industriel et urbain-trafic. 132
Figure 43 : Concentrations moyennes en éléments métalliques dans les PM_{10} collectées à Grande-Synthe 135
Figure 44 : Distribution granulométrique relative (%) des 23 éléments analysés dans la matière particulaire collectée à Grande-Synthe. 137
Figure 45 : Facteurs d'enrichissement par rapport à la croûte terrestre ($FE_{croûte}$) avec Al comme élément de référence. 139
Figure 46 : Ratios FE_{Indus} / $FE_{Urb\text{-}traf}$ calculés pour chacun des éléments dans les différentes fractions granulométriques. 141
Figure 47 : Gamme des concentrations en masse des PM_{10} collectées dans les différentes conduites de cheminée de l'usine Glencore en 2012. 151
Figure 48 : Concentrations des 23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$ collectées dans les cheminées de cuisson et refroidissement de Glencore (échelle logarithmique). 153

Figure 49 : Distribution relative moyenne des éléments dans les $PM_{2,5}$ collectées dans les cheminées de cuisson et de refroidissement de Glencore. 155
Figure 50 : Classes de stabilité pouvant être employées dans l'analyse de la dynamique atmosphérique (Arya, 1988). 156
Figure 51 : Dynamique de l'atmosphère déterminée à partir de la longueur de Monin-Obukhov sur toute la période de la campagne en champ proche (données LPCA/ULCO). 157
Figure 52 : Direction des vents (traits pleins noirs), déterminée à l'aide de l'anémomètre ultrasonique placé au niveau de la plate-forme instrumentée (données LPCA/ULCO). Le code couleur renvoie à la sectorisation du vent local 158
Figure 53 : Rose des vents durant la campagne en champ proche et sectorisation de notre zone d'étude. 159
Figure 54 : Evolution temporelle des concentrations en masse de particules fines durant la campagne en champ proche..... 159
Figure 55 : Distribution granulométrique massique moyenne des particules pour les secteurs NE-E, N-NW et S-SW. 161
Figure 56 : Concentrations totales des 23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$ et contributions relatives (en %) à la masse totale des $PM_{2,5}$, en champ proche de l'usine « Glencore ». 163
Figure 57 : Concentrations de chacun des 23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$ selon les secteurs de vent. 165
Figure 58 : Diagramme ternaire NE-E—N-NW—S-SW des concentrations élémentaires dans les $PM_{2,5}$. 166
Figure 59 : Distribution granulométrique de Al, Fe, Mn et Na. 168
Figure 60 : Distribution granulométrique du Ni et V. 170
Figure 61 : Distribution granulométrique de Cd et Pb. 171
Figure 62 : Distribution granulométrique de As, Co, K et Mo. 172
Figure 63 : Distribution granulométrique de Cu et Sb. 173
Figure 64 : Distribution granulométrique du Cr. 174
Figure 65 : Distribution relative moyenne des 23 éléments dans les $PM_{2,5}$ durant la campagne en champ proche. 175
Figure 66 : Facteurs d'enrichissement pour les $PM_{2.5}$ collectées en champ proche, par rapport à la croûte continentale moyenne ($FE_{croûte}$) avec Al comme élément de référence. 178
Figure 67 : Quelques profils de sources sélectionnés dans la base de données SPECIATE (version 4.3, septembre 2011) de l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA)..... 180
Figure 68 : Facteurs d'enrichissement des $PM_{2.5}$ collectées en champ proche du site métallurgique et calculés par rapport aux échantillons des cheminées « cuisson » et « refroidissement » de Glencore. Le manganèse est utilisé comme élément de référence. 181
Figure 69 : Facteurs d'enrichissement par rapport aux profils SPECIATE 28301 2.5 (activité sidérurgique), pour les $PM_{2,5}$ collectées en champ proche du site métallurgique. Le plomb est pris comme élément de référence. 183
Figure 70 : Facteurs d'enrichissement pour les $PM_{2.5}$ collectées en champ proche du site métallurgique, par rapport au profil SPECIATE 13501 2.5 (combustion de produit pétroliers/pétrochimie). Ni est choisi comme élément de référence. 184
Figure 71 : Facteurs d'enrichissement pour les $PM_{2.5}$ collectées en champ proche du site métallurgique, calculés par rapport aux profils SPECIATE de l'usure du frein de véhicules (5014), avec Cu comme élément de référence. 185
Figure 72 : Ratio Mn / Al calculés en fonction de 1/Mn : comparaison des échantillons collectés en cheminées à ceux collectés dans l'air ambiant (champ proche). 186

Figure 73 : Graphique des valeurs propres lors de notre analyse par ACP. 191
Figure 74 : Profils de sources extraits de la base de données employée pour l'ACP. 193
Figure 75 : Concentrations totales mesurées *vs* concentrations totales prédites par le modèle issu de l'analyse par régression multiple (23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$). 196
Figure 76 : Contribution relative moyenne de chacune des sources à la concentration totale en métaux dans les $PM_{2,5}$ et les PM_1 197
Figure 77 : Evolution temporelle de la contribution des différentes sources à la concentration totale en métaux durant la campagne intensive « NANO-INDUS », en champ proche. 199
Figure 78 : Bioaccessibilité de 17 éléments durant la campagne intensive en champ proche, tous secteurs de vent confondus et facteurs d'enrichissement par rapport à la croûte continentale moyenne (FEcroûte). 206
Figure 79 : Bioaccessibilité des différents éléments dans les PM_4 collectées selon les principaux secteurs de vents, durant la campagne NANO-INDUS. 208
Figure 80 : Distribution granulométriques de la bioaccessibilité des différents éléments associés aux particules collectées dans le secteur N-NE (n = 4). 209
Figure 81 : Comparaison de bioaccessibilité obtenue par barbotage (n = 4) à celle obtenue après échantillonnage par impaction (n = 2), pour les $PM_{2.5}$ provenant du secteur NE-E. 211
Figure 82 : Comparaison de la bioaccessibilité des éléments métalliques associés aux PM_1 collectées en cheminées (cuisson + refroidissement) et en champ proche (700 m), sous le vent de l'usine de ferromanganèse (NE-E). 213
Figure 83 : Comparaison de la bioaccessibilité des éléments associés aux PM_1 issues des cheminées de Glencore, avec celle de l'échantillon collecté en champ proche lors de la période du 25 au 27 mai 2012. 216
Figure 84 : Comparaison de la bioaccessibilité des éléments dans les PM_1 collectées en milieu urbain (site atelier de Grande-Synthe) selon l'influence de 2 types d'émissions (industrielles et urbaines). 218
Figure 85 : Comparaison de la bioaccessibilité des éléments associés aux PM_1 collectées à proximité immédiate des industries avec celle de particules collectées dans la zone d'habitation de Grande-Synthe, sous l'influence de vents en provenance de la zone industrielle. 221
Figure 86 : Diagramme synthétique des différents paramètres influençant les valeurs de bioaccessibilité des éléments métalliques associés aux particules. 224
Figure 87 : Images (A) TEM d'une particule mixte d'aluminosilicate métallique, typiquement rencontrée dans les échantillons collectés dans la cheminée de refroidissement de Glencore et spectre EDS (détecteur de rayons X) correspondant (B) (Marris *et al.,* 2013). 227
Figure 88 : Concentrations des 11 éléments analysés dans les différentes fractions F_1, F_2, F_3 et F_4 des PM_4 collectées durant la campagne intensive en champ proche. 237
Figure 89 : Concentrations des 11 éléments analysés dans les différentes fractions F_1, F_2, F_3 et F_4 des PM_1 collectées à proximité de l'usine de ferromanganèse (700 m) et en milieu urbain (2000 m) selon les 2 secteurs de vents. 240

Liste des tableaux

Tableau 1: Estimations des émissions de particules (rayon inférieur à 100 µm) d'origines anthropiques ou naturelles, à l'échelle mondiale (CITEPA, 2001) 28
Tableau 2: Définitions de quelques diamètres équivalents (McMurry, 2000 ; Witschger et Fabriès, 2005 ; Buseck et Adachi, 2008). 29
Tableau 3: Dépôt par voie sèche cumulé de particules sur une surface plane horizontale durant une minute, par sédimentation et diffusion et temps de résidence atmosphérique. Particules sphériques de masse volumique 1 $g.cm^{-3}$ et de concentration 1 $particule.cm^{-3}$ (Witschger et Fabriès, 2005). 31
Tableau 4: Principaux éléments émis en milieu urbain. 39
Tableau 5: Principaux éléments émis par des sources industrielles (adapté selon Morawska et Zhang, 2002 ; Wu *et al.,* 2007 ; Morishita *et al.,* 2011) 41
Tableau 6: Principales émissions anthropiques de métaux traces dans l'atmosphère. 42
Tableau 7: Quelques techniques d'analyses physiques des aérosols. 51
Tableau 8 : Quelques techniques d'analyses chimiques des aérosols. 53
Tableau 9: Exemples d'artéfacts de prélèvement couramment rencontrés. 56
Tableau 10: Réglementation européenne pour As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques (PM_{10}). 64
Tableau 11: Processus d'extraction à l'eau selon Dos Santos *et al.* (2009). 67
Tableau 12: Processus d'extraction séquentielle selon Fernandez-Espinoza (1998). 69
Tableau 13 : Composition de la solution de Gamble (Caboche *et al.,* 2011). 71
Tableau 14: Principaux émetteurs industriels de quelques métaux dans le Dunkerquois (kg/an) en 2011 (IREP: http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php) 88
Tableau 15: Energie principale utilisée pour le chauffage dans l'agglomération Dunkerquoise (DREAL/Basic 2012) 90
Tableau 16: Principales caractéristiques des cheminées (Données Glencore - Marris *et al.,* 2012). 95
Tableau 17: Les principales émissions diffuses dans l'usine Glencore Manganèse France 97
Tableau 18: Diamètres de coupure des impacteurs en cascade utilisés pour les prélèvements en cheminées 101
Tableau 19: Diamètres de coupures du 2ème DEKATI® 3-étage mis en œuvre lors de la campagne de mesure en champ proche. 102
Tableau 20 : Gammes d'étalonnagepour l'analyse par ICP. 110
Tableau 21 : Echantillons de particules analysés et éléments validés. 120
Tableau 22 : Température, humidité relative (HR), vitesse de vents et pluviosité durant la campagne à Grande-Synthe. 125
Tableau 23 : Concentrations moyennes des PM_{10}, PM_1 et $PM_{0.29}$ pour les secteurs industriel et urbain-trafic 126
Tableau 24 : Comparaison des concentrations en masse de particules obtenues dans notre étude à celles de la littérature. 129
Tableau 25 : Ratios élémentaires calculés dans cette étude comparés aux profils de la littérature. 145
Tableau 26 : Concentrations en masse ($\mu g/m^3$) et distribution granulométrique (%) des particules fines ($PM_{2,5}$) collectées par impacteurs 13-étages dans les cheminées de cuisson et de refroidissement de Glencore. 152
Tableau 27 : Concentrations moyennes en masse des $PM_{2,5}$, PM_1 et $PM_{0,1}$ durant la campagne en champ proche (n : nombre d'échantillons par secteur). 160
Tableau 28 : Gammes des concentrations en éléments mesurées dans les $PM_{2,5}$ selon les secteurs de

vents, en champ proche de l'usine « Glencore ». 164
Tableau 29 : Comparaison de ratios élémentaires calculés durant la campagne intensive NANO-INDUS à ceux obtenus sur le site atelier de Grande-Synthe 188
Tableau 30 : Ratios élémentaires spécifiques à certaines sources (synthèse des données de la littérature : voir tableau 4 du chapitre 3) 188
Tableau 31 : Comparaison des valeurs de bioaccessibilité pulmonaire (solution Gamble) déterminées dans cette thèse (proximité industrielle et milieu urbain) avec les valeurs obtenues dans la littérature. 225
Tableau 32 : Particules métalliques et impacts sur la santé. 232
Tableau 33 : Mobilité potentielle des différentes fractions extraites selon le schéma d'extraction séquentielle établie par Fernandez-Espinoza (1998). 236

Liste des équations

Equation 1 : Calcul du facteur d'enrichissement par rapport à la composition moyenne de la croûte continentale supérieure. 45
Équation 2: Calcul de la bioaccessibilité 66
Équation 3: Calcul de la biodisponibilité absolue (a) et de la biodisponibilité relative (b). 76
Équation 4 : Calcul de l'index de biodisponibilité (IB). 76
Équation 5: Réaction d'oxydoréduction de l'oxyde de manganèse 95
Équation 6: Calcul du taux de recouvrement. 109
Équation 7: Détermination des limites de détection (LD) et de quantification (LQ). 111
Équation 8 : Calcul de l'incertitude-type liée à la justesse 113
Équation 9 : Calcul de l'incertitude-type liée à la fidélité. 113
Équation 10 : Calcul de l'incertitude-type liée au volume d'échantillonnage 113
Équation 11 : Calcul de l'incertitude-type liée à la contamination 114
Équation 12 : Calcul de l'incertitude type composée 114
Équation 13 : Calcul de l'incertitude élargie. 114
Équation 14 : Bilan de masse pour la validation de la méthode d'extraction de la fraction bioaccessible 116
Équation 15 : Combinaison linéaire entre composante principale et variables d'origine. 121
Équation 16 : Régression linéaire. 122
Équation 17 : Calcul du facteur d'enrichissement (FE) par rapport aux sources anthropiques 179

Introduction Générale

Les particules en suspension dans l'air (PM) proviennent de sources naturelles et / ou anthropiques et sont émises à travers divers processus physico-chimiques qui influencent grandement leur distribution en taille, leur concentration et leur composition chimique. Il est maintenant clairement admis que la pollution atmosphérique, et notamment les particules fines et ultrafines, ont un impact avéré sur la santé humaine, particulièrement aux niveaux respiratoire et cardio-vasculaire (Pope et Dockey, 2006). De nos jours, les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air en France (AASQA) permettent d'avoir une bonne image de la variabilité spatiale et temporelle des concentrations et compositions chimiques des particules inférieures à 10µm (PM_{10}). Cependant, les informations concernant les fractions les plus fines et leurs caractéristiques physico-chimiques sont beaucoup plus parcellaires. De plus, une grande partie des études dans ce domaine se sont focalisées sur les zones urbaines à forte densité de population, négligeant ainsi de nombreuses autres zones et sources d'émission de particules.

Il existe donc un large champ d'étude à combler concernant la problématique de la pollution atmosphérique par les particules fines et ultrafines, notamment issues de sources industrielles variées. En effet, ces particules ont la capacité de pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire humain et présentent une surface spécifique plus importante que leurs congénères plus grossières (Donaldson *et al.,* 2000-2002), facilitant les échanges avec le milieu pulmonaire. Elles sont également bien souvent plus concentrées en certains polluants (métalliques ou autres) issus de processus de combustion (trafic automobile, combustion de pétrole, procédés industriels à haute température, …), favorisant un enrichissement en éléments peu volatils tels que les métaux (Manoli *et al.,* 2002). Par contact avec les fluides pulmonaires, les métaux toxiques associés à ces particules peuvent être complètement ou partiellement solubilisés, c'est à dire bioaccessibles (Adamson *et al.,* 1999). Il s'avère donc très important de mieux caractériser ces fines particules et d'étudier la bioaccessibilité des métaux, étape déterminante dans le transfert des polluants vers la circulation systémique et dans la compréhension de leur toxicité (Costa et Dreher, 1997).

Les travaux de thèse présentés ici ont été effectués dans le cadre du programme de l'Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI 2007-2013), cofinancé par la région Nord-Pas-de-Calais, la Communauté Urbaine de Dunkerque, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, du Ministère du Redressement Productif et des Fonds Européens (FEDER) et dans le cadre du projet CORTEA NANO-INDUS (2011-2013)

cofinancé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et regroupant plusieurs laboratoires partenaires de la région Nord-Pas-de-Calais et européens.

L'objectif de cette thèse est d'identifier les principales sources de pollution particulaire dans la zone urbaine et industrielle du Dunkerquois, en se focalisant sur les fractions fines et ultrafines, bien moins documentées dans la littérature scientifique, à l'aide de traceurs métalliques. Il s'agissait également d'évaluer la bioaccessibilité pulmonaire des polluants métalliques particulaires, en fonction de leur source et de leur granulométrie.

Pour cela, deux campagnes de prélèvements ont été mises en place sur la zone dunkerquoise, (i) en zone urbaine sous l'influence périodique d'émissions industrielles à Grande-Synthe (dans le cadre des activités de l'IRENI) et (ii) au sein même de la zone industrielle, sous le vent d'une usine de production d'alliage de ferromanganèse. De plus, des prélèvements en sortie des cheminées de l'usine ont permis de caractériser plus précisément cette source d'émission (projet CORTEA NANO-INDUS). Lors de ces deux campagnes, la collecte des particules a été effectuée en fonction des directions de vent et pour différentes tailles de particules.

Le mémoire de thèse est découpé en 5 chapitres détaillés ci-dessous :

❶ Le premier chapitre décrit le contexte de ces travaux et propose une synthèse bibliographique de la problématique des particules fines et ultrafines et de la bioaccessibilité des métaux particulaires.

❷ Le second chapitre décrit la zone d'étude et les matériels et méthodes utilisés pour ce travail, ainsi que les stratégies d'échantillonnage mises en œuvre durant les campagnes de prélèvements.

❸ Dans le troisième chapitre, nous présentons et exploitons les résultats des mesures de la campagne effectuée sur le site urbain de Grande-Synthe, soumis à des émissions urbaines et industrielles. Les données sont discutées en termes de concentrations élémentaires en fonction de la taille des particules collectées et des principales sources de métaux particulaires issues de l'industrie ou du secteur tertiaire.

❹ Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à l'exploitation des résultats de mesures de la campagne NANO-INDUS (prélèvement en cheminées et en champ proche de

l'usine de production de ferromanganèse). Il s'agit ici d'identifier les principales sources de métaux particulaires et d'estimer leurs contributions relatives au moyen de méthodes statistiques multivariées. Une discussion approfondie sur l'influence relative des sources d'émissions et l'évolution des particules durant leur transport est menée. Les différents profils de sources établis sont également comparés avec la littérature.

❺ Le cinquième chapitre se focalise sur les données de bioaccessibilité des éléments métalliques, obtenues sur les échantillons collectés durant les 2 campagnes de prélèvements. Les résultats présentés sont discutés au regard de l'impact sanitaire des polluants considérés et de leur spéciation chimique en fonction des sources émettrices. Une réflexion tenant compte de la distance entre les sites récepteurs et les sources d'émissions est menée sur la base des résultats de bioaccessibilité et de spéciation chimique.

Ce travail de thèse a également donné lieu à 5 conférences internationales et 2 conférences nationales et à une publication scientifique qui se trouve en fin de manuscrit.

Chapitre I : Synthèse bibliographique.

1 Les particules ou aérosols atmosphériques: Généralités

1.1 Classification des particules

1.1.1 Selon leurs sources

Les particules atmosphériques (PM – Particulate Matter) sont d'origines très variées, ce qui influence largement leur concentration, leur distribution en taille et leur composition chimique (Pakkanen *et al.,* 2001 ; Salma *et al.*, 2005 ; Witschger et Fabries, 2005). Elles peuvent être classifiées, selon leurs sources et leurs processus de formation, en particules naturelles ou anthropiques (Horvath *et al.,* 1996 ; Buseck et Adachi, 2008 ; Niu *et al.,* 2010), d'origines primaire ou secondaire.

Les particules primaires sont directement émises dans l'atmosphère par des sources naturelles et/ou anthropiques (Figure 1).

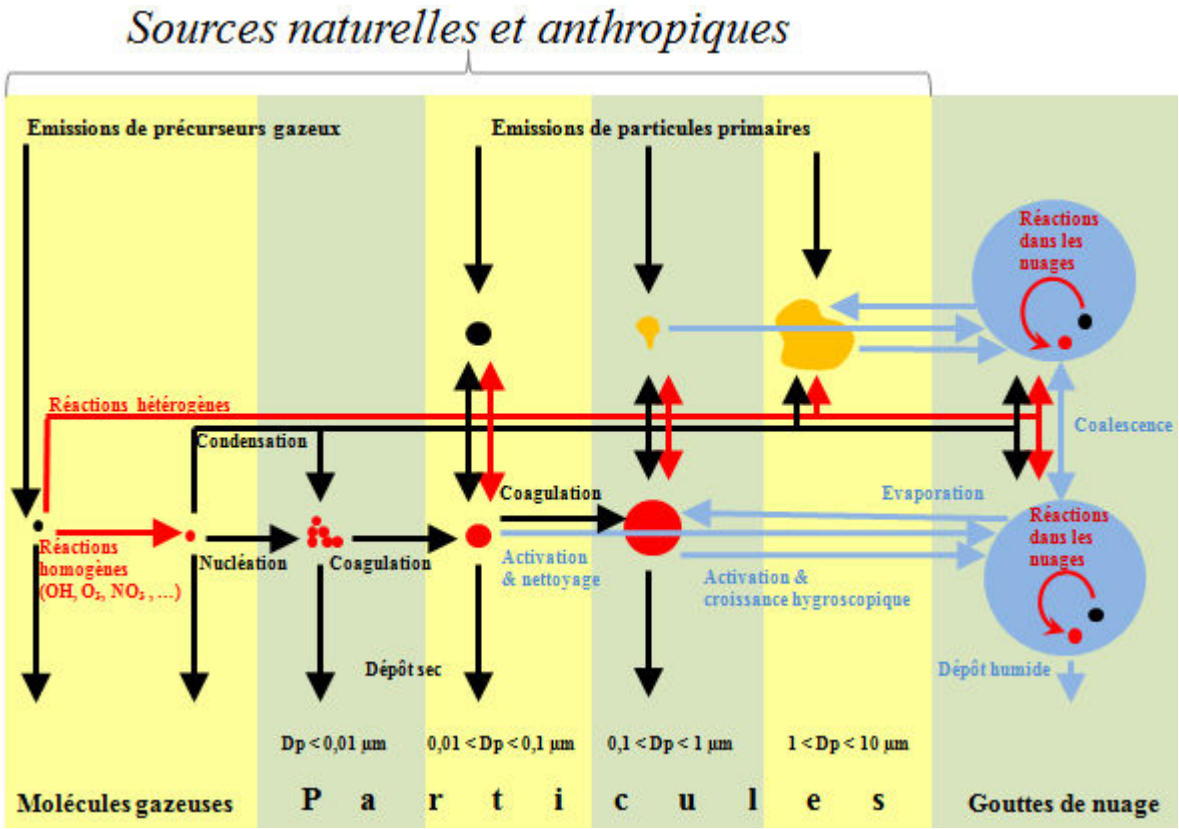


Figure 1: Sources et processus microphysiques influençant la distribution en taille et la composition chimique des particules atmosphériques (adapté de Raes *et al.,* 2000).

Les aérosols peuvent également se former à partir de transformations physiques et chimiques

des polluants gazeux (oxydes de soufre et d'azote, ammoniac et composés organiques volatils), à travers des processus de nucléation homogène ou hétérogène et de condensation ou de coagulation puis d'agglomération (Raes *et al.,* 2000 ; Delmas *et al.,* 2005; Wallace et Hobbs, 2006; Buseck et Adachi, 2008). On parlera alors de particules secondaires.

Les particules naturelles, si l'on excepte les bioaérosols (bactéries et virus), peuvent être liées aux poussières minérales issues d'érosion de sols, aux émissions volcaniques, aux embruns marins, aux feux naturels de forêts, de brousses, de savanes ou de prairies et aux particules de matière végétale telles que les débris de plantes et pollens mis en suspension. A l'échelle mondiale, les émissions de particules d'origine naturelle sont majoritaires bien qu'assez mal connues (Tableau 1). Cependant, les émissions de particules d'origine anthropique sont prépondérantes à l'échelle locale, notamment dans les grandes agglomérations et zones industrielles.

Tableau 1: Estimations des émissions de particules (rayon inférieur à 100 µm) d'origines anthropiques ou naturelles, à l'échelle mondiale (CITEPA, 2001)

Origines naturelles (en Mt/an)		
Particules extraterrestres		10 - 18
Sel marins		10^3 - 10^4
Particules désertiques		500 - 2000
Particules biologiques, biogéniques,		80
Conversions gaz-particules (sulfate, organiques, nitrates)		345 - 1100
Débris volcaniques		25 - 250
	TOTAL	**3266 - 13448**
Origines anthropiques (en Mt/an)		
Emission directe de particules		10 - 90
Conversions gaz-particules (substances carbonnées, organiques, nitrates, sulfates)		175 - 325
Feux de forêts		3 - 150
	TOTAL	**188 - 565**

Les émissions directes de particules liées aux activités humaines (anthropiques) peuvent être attribuées à la combustion de combustibles fossiles (véhicules et industries) ou de biomasse, aux processus industriels mettant en œuvre des produits solides pulvérulents (sidérurgie, cimenteries, etc.), aux systèmes de chauffages résidentiels ou industriels, aux centrales thermiques et aux incinérations de déchets, etc. Les particules secondaires issues des activités humaines sont toutefois très majoritaires en nombre, car essentiellement submicroniques.

1.1.2 Selon leur taille

Parmi les nombreux critères de classification des aérosols atmosphériques, la taille représente l'un des paramètres les plus importants. En physique des aérosols, les théories sont le plus souvent établies pour des particules idéalement sphériques. Le terme de diamètre équivalent est donc utilisé pour définir la taille des aérosols (Seinfeld et Pandis, 1998). Ce diamètre correspond à celui d'une sphère possédant une propriété physique identique à une particule de forme irrégulière. Plusieurs définitions de diamètres peuvent être utilisés pour classer des particules atmosphériques selon leur taille (McMurry, 2000 ; Witschger et Fabriès, 2005) (Tableau 2). Le choix du diamètre dépend de l'outil analytique utilisé et du but de l'étude (Buseck et Adachi, 2008). Le diamètre aérodynamique est généralement employé pour étudier la nature physique des particules et leur dépôt dans l'organisme humain (Donaldson *et al.,* 2002). Ce dernier permet de classer les aérosols en trois principaux groupes : les particules grossières, fines et ultrafines.

Tableau 2: Définitions de quelques diamètres équivalents (McMurry, 2000 ; Witschger et Fabriès, 2005 ; Buseck et Adachi, 2008).

Diamètres équivalents	Définitions
Diamètre aérodynamique	Diamètre d'une sphère de densité égale à 1 $g.cm^{-3}$ et ayant la même vitesse limite de chute que la particule.
Diamètre de masse normalisée	Diamètre d'une sphère de même masse que la particule et de densité égale à 1 $g.cm^{-3}$.
Diamètre de mobilité électrostatique	Diamètre d'une sphère ayant la même vitesse de migration que la particule non-sphérique dans un champ électrique.
Diamètre de volume équivalent	Diamètre d'une sphère de même volume, il prendre en compte l'irrégularité et la complexité des formes des particules.

- Les particules grossières ou $PM_{2,5-10}$ ont un diamètre aérodynamique compris entre 2,5 et 10 µm. Ces particules sont généralement issues de processus mécaniques naturels (érosion éolienne, suspension de poussières, embruns marins, volcans, particules des plantes) ou anthropiques (usure de pneus, garnitures de freins et d'embrayage, travaux du bâtiment, manipulation de minerais ou de produits industriels).

- Les particules fines ou $PM_{0,1-2,5}$ ont un diamètre aérodynamique compris entre 0,1 et 2,5 µm. Elles sont en général d'origine anthropique et/ou issues de l'agglomération ou de la condensation de particules de plus petite taille (Cohen et McCammon, 2001).

• Les particules ultrafines (PUF) ou $PM_{0,1}$: dans la littérature, on parle généralement de PUF, le terme de nanoparticule (NP) étant préférentiellement utilisé dans le cas de particules manufacturées (Witschger et Fabriès, 2005). Elles ont un diamètre aérodynamique inférieur à 0,1 µm environ pour au moins une de leur dimension et sont principalement issues de processus de combustion et/ou de réactions photochimiques et de conversions gaz-particules (phénomène de condensation puis d'agglomération).

Par ailleurs, selon leurs taille, nombre, masse, volume et surface, les « PMs » peuvent être regroupées en 4 modes : **nucléation**, **Aitken**, **accumulation** et **grossier** (Whitby 1978 ; Cohen et McCammon, 2001 ; Seinfeld et Pandis, 2006, Buseck et Adachi, 2008) qui ont des processus de formation, de transformations (physico-chimiques) et d'élimination différents (Figure 2).

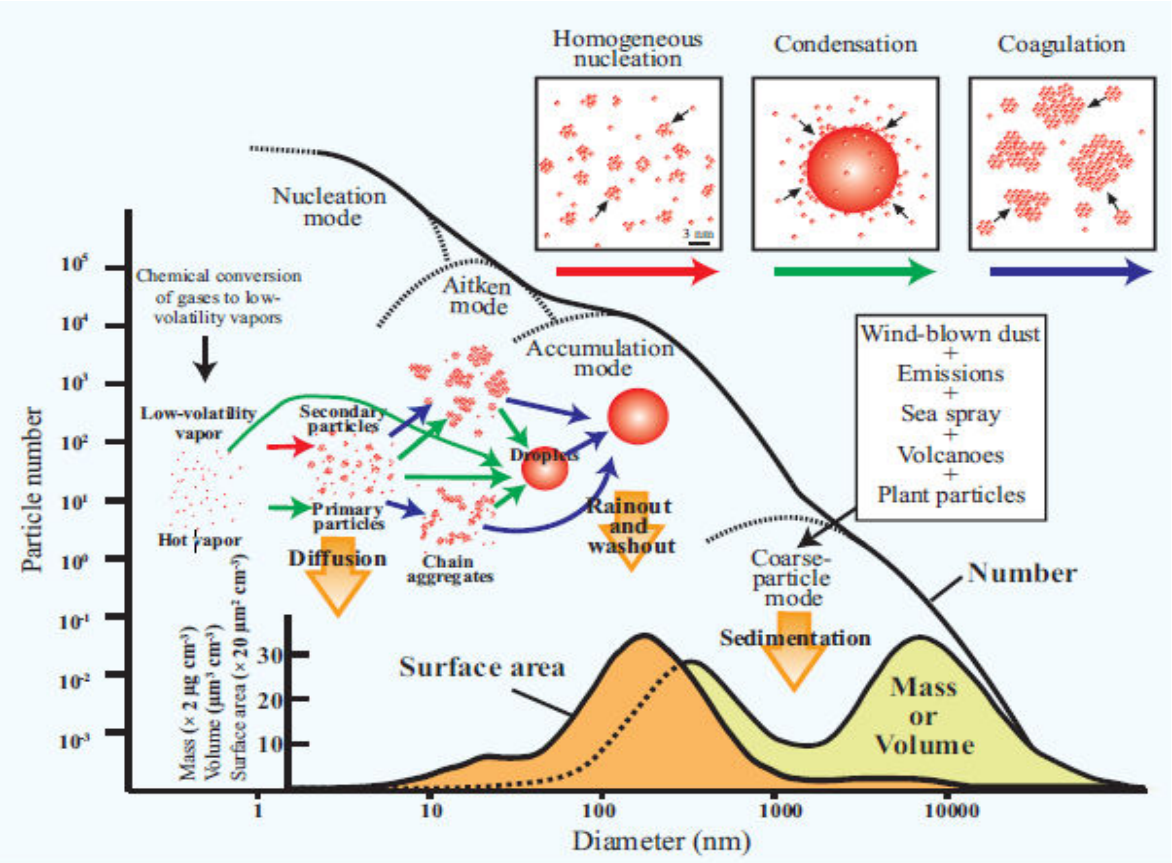


Figure 2: Schéma des mécanismes de formation et de distribution en taille des particules atmosphériques en fonction des paramètres nombre, masse, volume et surface (Buseck et Adachi, 2008).

Le **mode de nucléation** est caractérisé par le nombre très élevé de particules et leur petite

taille inférieure à 10 nm. Ce sont des particules secondaires issues de la réaction ou condensation d'une ou plusieurs molécules gazeuses, émises en quantité importante dans l'atmosphère par des sources notamment anthropiques. Elles sont majoritairement formées de sulfates, de nitrates et de composés organiques. Le **mode d'Aitken** est constitué de particules, encore appelées Noyaux d'Aitken, formées à partir des mécanismes de coagulation et de condensation (homogène ou hétérogène) des particules du mode de nucléation. Ces particules sont comprises entre 10 et 100 nm (Cohen et McCammon 2001 ; McMurry *et al.,* 2004). Les **modes d'accumulation** (> 100 nm) et **grossier** (> 1 µm) sont caractérisés par leur importance en masse et en volume. Le mode d'accumulation est formé de particules issues de l'agrégation des noyaux d'Aitken. Leurs procédés d'élimination atmosphérique sont moins efficaces que pour les autres modes, le dépôt humide, via les pluies, constituant, dans nos régions tempérées, le mode d'élimination le plus efficace. Comme nous l'avons évoqué précédemment, les processus mécaniques naturels ou anthropiques émettent des particules en mode **grossier** avec une taille pouvant aller jusqu'à 40 µm environ.

1.2 Transport dans l'air et dépôt dans l'environnement

Selon leur taille, les particules peuvent demeurer plus ou moins longtemps en suspension dans l'atmosphère. Le mécanisme principal qui gouverne le mouvement des fines particules et des PUF dans l'air est la diffusion brownienne (Tableau 3) qui contrôle leur dépôt sur les surfaces (Witschger et Fabriès, 2005). Elle est liée à un coefficient de diffusion *Df* inversement proportionnel à leur taille et qui dépend aussi des propriétés du gaz vecteur (l'air dans notre cas).

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

Diamètre des PM (µm)	Dépôt cumulé (particules/m^2)		Temps de résidence
	Sédimentation	Diffusion	
0,001	0,005	24,0 . 10^3	
0,01	4	2,0 . 10^3	minute
0,1	52	229	
1	2,1 . 10^3	46	semaine
10	1,8 . 10^5	14	journée

Pour les particules supérieures à 1 µm, les mouvements browniens deviennent négligeables par rapport aux forces de sédimentation qui influencent en premier lieu leur dépôt en l'absence de précipitations. A cela peut s'ajouter d'une part, les courants convectifs dus aux gradients de température entre le sol et la colonne d'air, qui engendrent un écoulement turbulent modifiant la diffusion brownienne et d'autre part, la diffusion de « Fick » due aux gradients de concentrations en particules.

Le temps de séjour des particules est déterminé par les processus d'élimination de l'atmosphère, c'est-à-dire les mécanismes de dépôt sec que nous venons d'évoquer et le dépôt par voie humide, ainsi que les mécanismes de condensation et coagulation (Delmas *et al.,* 2005). Le temps de résidence (Tableau 3) va de l'ordre de la minute pour les PUF à la semaine pour les particules fines. Constituées des modes de nucléation (1-10 nm) et Aitken (10-100 nm), les PUF sont rapidement éliminées de l'atmosphère. Leur élimination est accélérée par différents facteurs, qui leur sont spécifiques. Elles se lient rapidement entre elles ou se déposent par diffusion sur diverses surfaces (Figure 2). On retrouve donc ces particules dans l'atmosphère majoritairement à proximité des sources d'émission (Cohen and McCammon, 2001; Buseck et Adachi, 2008). Bien que leur durée de séjour dans l'air soit très courte (quelques minutes à quelques heures), leur concentration élevée est due à un remplacement continuel lié à l'importance de leurs flux d'émissions (Buseck et Adachi, 2008).

Sous l'effet de la gravité, les particules grossières se déposent rapidement par sédimentation ou impaction (Tableau 3). Elles ont donc une durée de séjour dans l'atmosphère assez courte qui est de l'ordre de la journée. Ce sont donc les particules « fines », dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 µm (PM_1) qui ont la durée de séjour la plus grande, pouvant aller jusqu'à une semaine, sous les latitudes tempérées. En effet, ces particules sont trop petites pour se déposer par sédimentation gravitationnelle et trop grandes pour coaguler efficacement entre elles, sous forme de particules plus grosses (Cohen and McCammon, 2001). Elles peuvent être ainsi transportées sur de longues distances (Seinfeld et Pandis, 1998) et ne sont quasiment éliminées que par les précipitations (dépôt humide), ce qui explique qu'elles aient le temps de résidence atmosphérique le plus élevé (d'où le nom de «mode d'accumulation» donné à l'intervalle de taille 0,1 – 1 µm).

Les polluants atmosphériques peuvent donc retomber en partie à proximité des sources, mais aussi à des centaines, voire des milliers de kilomètres de leur sources émettrices. C'est le cas

par exemple des fines particules de sable Saharien amenées par les vents d'altitude jusqu'en Europe de l'ouest ou en Amérique Centrale et du Nord. De même, les particules de sels marins peuvent être transportées très loin à l'intérieur des terres.

1.3 Composition chimique des particules

La matière particulaire atmosphérique est constituée d'un mélange complexe de composés inorganiques et organiques dont les proportions variables, sont fortement dépendantes du type et de la proximité des sources de polluants ou du lieu géographique (Figure 3). Elle peut contenir des ions sulfates, nitrates, ammonium, des composés ou sels métalliques, des oxydes minéraux, et des composés carbonés (carbone élémentaire et matière organique) (Horvath *et al.,* 1996; Seinfeld et Pandis, 1998; Turpin *el al.,* 2000; Putaud *et al.,* 2004; Hodzic *et al.,* 2006; Querol *et al.,* 2009).

Il existe une part relativement importante et variable de la masse de ces particules (de 10 à 25 %) que l'on ne peut pas identifier (Putaud *et al.,* 2004). C'est le cas de l'eau d'hydratation (équilibre de Henry avec la pression partielle de vapeur d'eau atmosphérique) qui peut être présente sous forme d'eau cristalline liée (par exemple dans le gypse, $CaSO_4.2H_2O$) ou d'eau absorbée par des sels hygroscopiques, comme le nitrate ou le sulfate d'ammonium. Elle peut aussi être associée à certains composés organiques ainsi qu'aux particules biologiques, ainsi que bien entendu aux incertitudes sur les calculs de bilan massique.

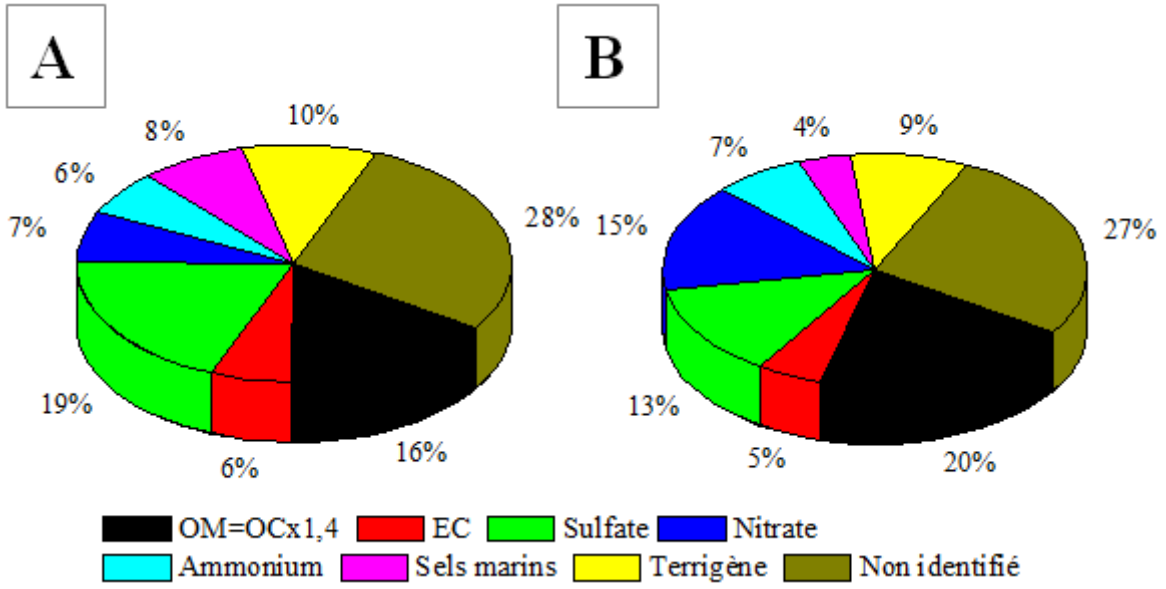


Figure 3 : Composition massique chimique moyenne des PM_{10} typiques de sites (a) ruraux et (b) urbains et périurbains en Europe (adapté de Putaud *et al.,* 2004).

Selon les composés chimiques considérés et les processus de formation mis en jeu, les polluants se retrouveront préférentiellement dans des fractions granulométriques différentes (Figure 4).

- Les sulfates et nitrates d'ammonium sont des aérosols inorganiques secondaires (SIA) qui se forment dans l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux que sont l'ammoniac (NH_3), le dioxyde de soufre (SO_2) et les oxydes d'azote (NO_X), émis par des sources généralement anthropiques (Vassilakos *et al.,* 2005). Ces particules sont surtout présentes dans la fraction fine (Seinfeld et Pandis, 1998 ; Cohen and McCammon, 2001).

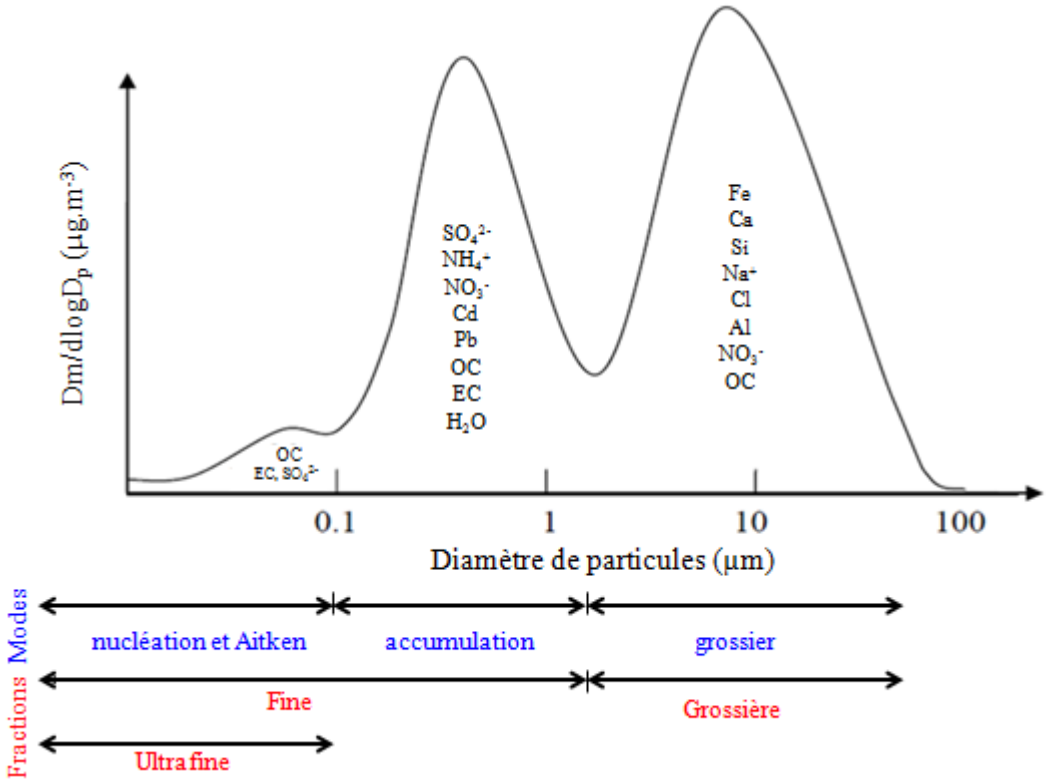


Figure 4: Distribution granulométrique typique des différents composés contenus dans la matière particulaire atmosphérique (Adapté de Seinfeld et Pandis, 1998).

- Les composés minéraux (silicates d'aluminium, carbonate et sulfate de calcium, oxydes de fer ou titane,…) sont des substances, à la fois naturelles, émises par les étendues désertiques de la planète et anthropiques, issues des industries (cendres volantes), chantiers,

gravières, activités agricoles (travail du sol) et processus de soulèvement de poussières, après abrasion ou érosion des routes et des sols habités. On les trouve donc au sein des particules de taille généralement supérieure au micron, issues de processus mécaniques, mais elles sont également présentes au sein du mode d'accumulation, dans le cas des cendres volantes par exemple.

- Les sels d'origine essentiellement marine (NaCl, KCl, MgCl …) sont en général sous forme de particules grossières provenant principalement de l'émission d'embruns et qui peuvent atteindre de fortes concentrations dans l'atmosphère des régions côtières. Toutefois l'éclatement, à la surface de l'eau, de bulles d'air emprisonnées par le déferlement des vagues, conduit également à l'émission d'embruns submicroniques.

- Les éléments métalliques (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, …) sont présents sous forme de sels et d'oxydes et peuvent provenir de sources anthropiques telles que les activités industrielles (métallurgie, etc.), les processus d'abrasion (rails, caténaires ou freins de véhicules), les combustions de combustibles fossiles, les incinérations de déchets ou encore des feux d'artifice. Des processus naturels comme le volcanisme et l'érosion de matériaux crustaux peuvent également émettre une quantité importante de métaux dans l'atmosphère (Allen *et al.,* 2001). Leur distribution granulométrique varie selon les éléments considérés et les processus de formation mis en jeu. Ces éléments, connus pour leur toxicité, présenteront une solubilité différentiée selon leur spéciation et leur origine. Dans cette étude, nous utiliserons les termes métaux ou éléments métalliques indifféremment pour l'ensemble des éléments analysés, incluant parfois des métalloïdes (Annexe 1).

- Le carbone élémentaire (CE) ou "Black Carbon" (BC) selon la méthode de mesure utilisée (thermo-optique ou optique, respectivement) : ce sont généralement des particules issues de processus de combustion incomplète (par exemple des suies émises par les véhicules diesel) et elles sont donc majoritairement associées aux fractions inférieures à 2,5 µm. Dans la fraction grossière, les particules de CE peuvent également provenir de l'abrasion des pneus.

- Le carbone organique (CO) qui est relié à la matière organique (MO): ce sont usuellement des particules fines issues de combustions (moteurs ou feux de biomasse, etc.) produisant divers composés organiques volatils ou non (particules primaires). Des aérosols organiques secondaires (AOS) se forment également par nucléation à partir de COV gazeux, mais aussi par condensation sur des particules existantes (noyaux de condensation). Seul un

nombre limité de familles de composés ont été identifié à ce jour (acides carboxyliques, HAP, aldéhydes, cétones, alcanes, sucres, phénols, pesticides …). Les particules de MO (ou MOP pour Matière Organique Particulaire) peuvent également provenir de matériaux biologiques organiques comme les débris de plantes (cuticules) et les molécules entraînées avec l'évapotranspiration, les pollens, les spores et les micro-organismes (virus, bactéries et champignons).

Malgré une augmentation des études sur les particules ultrafines au cours de ces dernières années, le niveau de connaissance de la composition chimique de cette catégorie d'aérosols est encore insuffisant. En effet, ces particules sont très difficiles à étudier en raison de leur petite taille et leur grande réactivité chimique, réduisant considérablement leur durée de vie dans l'atmosphère. La plupart des études sur cette fraction a été effectuée en milieu urbain sous l'influence d'émissions véhiculaires (Hughes et Cass, 1998 ; Cass *et al.,* 2000 ; Pakkanen *et al.,* 2001 ; Ntziachristos *et al.,* 2007 ; Morawska *et al.,* 2008 ; Knibbs et Morawska, 2012). Il existe donc de nombreuses lacunes sur la connaissance de ces particules dans différents environnements, notamment à proximité de sources industrielles. Très récemment, quelques études se sont intéressées cependant à la composition de ces particules en zones industrialisées (Anderson *et al.,* 2009 ; Fernández-Camacho *et al.,* 2012 ; Marris *et al.,* 2012).

2 Emission de particules métalliques fines et ultrafines en zones industrialisées

2.1 Une grande variété de sources

Le CITEPA effectue des inventaires d'émissions au niveau national en séparant les sources selon six secteurs d'activités principaux. La figure 5 montre les résultats d'inventaires des émissions anthropiques de particules en France pour l'année 2009, en fonction de leur granulométrie (CITEPA 2011). Les émissions industrielles (chimie, construction, agro-alimentaire, métallurgie, cimenteries, cokeries, traitement des déchets, transformation d'énergie) et urbaines regroupant le secteur résidentiel/tertiaire (combustion du bois, charbon et fioul, utilisation de peintures, solvants, équipement de réfrigération et d'air conditionné) et le transport routier, ainsi que l'agriculture, sont des sources majeures de particules dans l'atmosphère. Les contributions des deux secteurs sont assez comparables pour les PM_{10}. Les émissions de particules fines sont dominées par le secteur urbain (résidentiel/tertiaire + transport routier) qui contribue à 46,1 et 77,5% des $PM_{2,5}$ et PM_1, respectivement contre 30,2 et 13,9%, respectivement, pour l'activité industrielle (industrie manufacturière + transformation d'énergie).

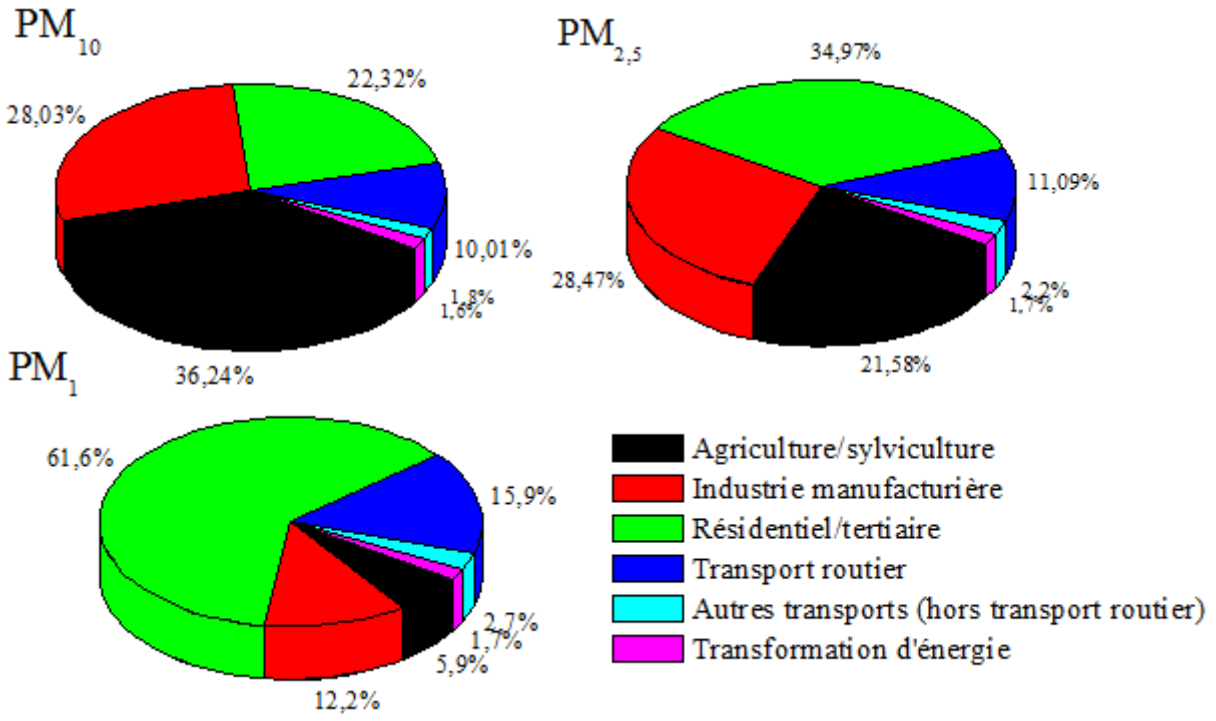


Figure 5: Inventaires des émissions anthropiques de particules en France pour l'année 2009, selon la taille des particules (CITEPA 2011).

En France, les émissions de $PM_{2,5}$ liées aux activités industrielles représentent près de 30 % des émissions de particules (CITEPA 2011). Des particules ultrafines sont aussi couramment émises par les industries (Biswas et Wu, 2005), à travers une variété de processus: les fumées dégagées lors des procédés à chaud tels que la fusion de matériaux, le raffinage et la soudure, les processus de combustion etc. Par ailleurs de nombreuses installations industrielles mettent en œuvre la combustion de combustibles fossiles ou de biomasse qui émettent notamment des particules fines et ultrafines. Lors de ces processus de combustion, de chaudes vapeurs sursaturées peuvent être émises directement dans l'air. A température ambiante, ces vapeurs refroidissent rapidement et peuvent se transforment en particules indépendantes par des processus de nucléation et de condensation (Biswas et Wu, 2005 ; Sioutas *et al.,* 2005).

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les particules métalliques peuvent avoir différentes origines naturelles et/ou anthropiques. Dans la plupart des cas, les fractions métalliques particulaires ne représentent qu'une faible proportion (quelques %) de la masse des particules fines (Zhang *et al.,* 2004). Cependant, parmi ces éléments, les métaux de transition sont largement émis par des activités anthropiques telles que les procédés de combustion dans les centrales, les installations industrielles et les émissions de véhicules (Morawska and Zhang, 2002; Donaldson *et al.,* 2002; Jang *et al.,* 2007; Wu *et al.,* 2007 ; Gugamsetty *et al.,* 2012).

La distribution granulométrique des éléments métalliques dépend de la multiplicité des sources et des matériaux à partir desquels les particules sont formées, et par conséquent, des processus qui gouvernent leur formation et leur transport dans l'atmosphère. Les connaissances actuelles concernant ces processus présentent encore de nombreuses lacunes. En général, les éléments tels que As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V et Zn, qui sont principalement émis à partir de processus anthropiques à haute température tels que les pots d'échappement de véhicules, la combustion des huiles, la métallurgie, les procédés de soudage, de raffinage, tendent à s'accumuler préférentiellement dans la fraction fine (Fernandez Espinosa *et al.,* 2001; Manoli *et al.,* 2002; Utsunomiya *et al.,* 2004; Hieu and Lee, 2010). A l'inverse, d'autres éléments tels que Al, Ca, Fe, K, Mn, Mg, Si et Ti sont pour la plupart émis à partir de sources crustales (Prati *et al.,* 2000; Sternbeck *et al.,* 2002) et sont donc en général, mais pas systématiquement, plus concentrés dans les particules grossières (Fernandez Espinosa *et al.,* 2001; Birmili *et al.,* 2006; Ny and Lee, 2011).

2.1.1 Sources urbaines

En milieu urbain, les principales sources de particules fines et ultrafines sont liées au transport routier et au chauffage domestique (Hitchins *et al.,* 2000; Fernández-Camacho *et al.,* 2012). A proximité des axes routiers, les émissions particulaires peuvent être issues des échappements, mais aussi liées à l'usure des équipements des véhicules (moteurs, freins et pneus) et des revêtements routiers, ainsi qu'au fonctionnement et à l'entretien de l'infrastructure routière. Le trafic routier est la principale source d'éléments métalliques en milieu urbain (Tableau 4).

Tableau 4: Principaux éléments émis en milieu urbain.

Sources urbaines	Principaux éléments
Combustion de carburant	Al, Br, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Si, Pb, Zn
Usure de pneus	Zn, Fe
Usure de frein	Ba, Cu, Mo et Sb
Poussières de sols et routes et matériau de construction	Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si, Sr, Ti

Hueglin *et al.* (2005) ont observé une augmentation des concentrations en Ba, Ca, Ce, Cu, Fe, La, Mn, Mo, Pb, Sb et Rh lorsqu'on s'approche des trottoirs des routes urbaines. Les éléments présents dans les émissions de carburants dépendent quant à eux, du type de combustible utilisé. Selon Wang *et al.* (2003), les teneurs en Al, Ca, Fe, Mg, Si représentent 82% de la teneur totale en métaux dans le carburant diesel qui contient également des éléments traces tels que Ag, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, Zn, Co, Pb, et V. Les émissions des moteurs à essence sont relativement enrichies en Fe, Ca, Zn qui proviennent des additifs des huiles lubrifiantes (Morawska et Zhang, 2002). Selon Pakkanen *et al.* (2001), les émissions d'échappement des véhicules peuvent être à l'origine de particules ultrafines enrichies en éléments métalliques (Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Mo, Ni et Sr) dans l'environnement urbain. Ntziachristos *et al.* (2007) rapportent également que les émissions automobiles contribuent à l'enrichissement en Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mo Pb, Sb Ti et Zn dans les particules ultrafines ($PM_{0,18}$) collectées en milieu urbain. Les particules issues de l'abrasion des systèmes de freinage automobile sont reconnues comme des polluants riches en Ba, Cu, Mo et Sb (Garg *et al.,* 2000 ; Weckwerth, 2001 ; Sternbeck *et al.,* 2002 ; Dongarrà *et al.,* 2009 ; Gietl *et al.,* 2010). Selon Davis *et al.* (2001) l'usure des freins et des pneus de voiture contribuent à 47% et 25 % de la charge totale de Cu et Zn, respectivement, dans les eaux de ruissellement en zones urbaines. Dans une

étude plus récente réalisée sur des sites de trafic automobile au Japon, Adachi et Tainosho (2004) montrent que les poussières de freins de voitures contiennent des particules métalliques (≈ 1 µm diamètre) de Fe, Cu, Zr, Sb, Ba et que les pneus émettent des particules de ZnO (≤ 1 µm).

Les petits appareils à combustion se comptent en milliards à travers le monde et fournissent les besoins les plus fondamentaux en chaleur dans les ménages (cuisson et chauffage). Pendant les périodes froides, le chauffage domestique et urbain peut être une source importante de particules de combustion (Vecchi *et al.,* 2004). Un grand nombre d'éléments traces tels que As, Cd, Cr, Cu, Hg, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, et Zn, sont émis principalement lors de la combustion de combustible fossiles (fioul ou charbon) pour les chauffages commerciaux et résidentiels (Pacyna et Pacyna, 2001 ; Viana *et al.,* 2008 ; Querol *et al.,* 2009).

Les émissions particulaires grossières, principalement associées à la resuspension de poussières de routes et des sols, ainsi qu'à l'envol de poussières des chantiers de construction peuvent aussi contrôler l'abondance des éléments marqueurs géologiques (Al, Ca, Ce, Fe, Mg, Mn, Ti, …) dans les particules urbaines (Sternbeck *et al.,* 2002).

2.1.2 Sources industrielles

Il existe deux types d'émissions liées aux activités industrielles, les émissions canalisées (cheminées) et les émissions diffuses (transport de matières premières et de produits, remise en suspension des poussières liées au stockage de matières premières et des produits, mélange et concassage de minerais). Afin de limiter et contrôler dans l'environnement les émissions indésirables issues des sources canalisées, différents dispositifs de piégeage peuvent être mis en œuvre dans les usines (filtrations mécanique ou électrostatique, lavage des fumées, …). Ces systèmes de traitement ne sont pas toujours efficaces notamment pour les particules de petites tailles (fines et ultrafines) qui peuvent échapper à ces dispositifs de captage (Horvath *et al.* 1996 ; Biswas et Wu, 2005). Pour les pays possédant une réglementation spécifique sur les émissions particulaires, les cheminées industrielles rejettent donc principalement de fines particules dans l'environnement (Morawska et Zhang, 2002). Les émissions industrielles sont à l'origine de nombreux éléments métalliques dans l'atmosphère (Tableau 5).

Tableau 5: Principaux éléments émis par des sources industrielles (adapté selon Morawska et Zhang, 2002 ; Wu *et al.,* 2007 ; Morishita *et al.,* 2011)

Sources industrielles	Principaux éléments
Industrie de combustion d'huile (pétrochimie, raffinerie et centrales)	La, Ni, V
Incinérateurs de déchets	As, Cd, Cr, Cu, Hg, K, Ni, Pb, Rb, Sb, Zn
Sidérurgie/Métallurgie	As, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Zn
Combustion de charbon	Al, As, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Se
Production de ciment et de chaux	Al, Ca, Mg, Si, Sr

Les secteurs de l'énergie et la production industrielle constituent les principales activités manufacturières émettrices de métaux-traces dans l'atmosphère (Tableau 6). Les processus à haute température, tels que la combustion du charbon et du pétrole dans les centrales électriques et thermiques et dans les installations industrielles, la combustion d'huile, la métallurgie, l'incinération des déchets, les cimenteries émettent divers métaux dans l'atmosphère (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Pacyna et Pacyna, 2001).

En effets, les éléments métalliques sont omniprésents dans diverses matières premières telles que les combustibles fossiles et les minerais métalliques, ainsi que dans les produits finis, additifs et catalyseurs industriels. Lors des procédés industriels ces éléments sont donc émis à travers différents processus physico-chimiques. Les procédés pyrométallurgiques dans les industries de métaux non ferreux sont les principales sources d'As, Cd, Cu, In, Sb et Zn et également des sources importantes de Pb et Se. La combustion du charbon dans les centrales électriques constituent une des principales sources anthropiques d'Hg (principalement gazeux), Mo et Se, mais aussi d'As, Cr, Mn et Sb. La combustion d'huile dans les raffineries de produits pétroliers est la source majeure de V et Ni (éléments utilisés comme catalyseurs). Les industries du fer et de l'acier sont des sources prépondérantes de Cr et Mn (Pacyna et Pacyna, 2001) et sont évidemment de grands émetteurs de Fe dans l'atmosphère (Prati *et al.,* 2010). Selon Gao *et al.,* (2002) les incinérateurs de déchets sont également des émetteurs importants de Cd, Cr, Hg, Sb et Zn (présence dans les matières brulées).

Tableau 6: Principales émissions anthropiques de métaux traces dans l'atmosphère.

Types de sources	As	Cd	Cr	Cu	Hg	In	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	V	Zn
Dans le monde (en tonne / an) au milieu des année 1990 (Pacyna et Pacyna, 2001)																
Combustion de combustibles fossiles	809	691	10145	7081	1475		9417	2642	86110	11690	730	4101	3517	1824	240084	9417
Emissions de véhicules										88 739						
Production de métaux non ferreux	3457	2171	-	18071	164	45	59	-	7878	14815	552	466	319	-	77	40872
Production de fer et d'acier	353	64	2825	142	29	-	1060	-	36	2926	7	7	-	-	71	2118
Cimenterie	268	17	1335	-	133	-	-	-	134	268	-	3	-	-	-	2670
Elimination des déchets (incinération)	124	40	425	621	109	-	511	-	129	821	272	24	115	-	23	1933
Autres					325 *											
Total	**5011**	**2983**	**14730**	**25915**	**2235**	**45**	**11047**	**2642**	**95287**	**119259**	**1561**	**4601**	**3951**	**1824**	**240255**	**57010**
En France métropolitaine (en tonne) pour l'année 2011 (www.citepa.org/fr)																
Transformation d'énergie	1,0	0,3	2,6	2,0	0,9				37	3,3		0,4				13
Industrie manufacturière	3,2	1,9	14	12	3,0				14	56		10,3				103
Résidentiel/tertiaire	1,5	0,2	7,2	4,8	0,2				3,0	14		1,1				44
Agriculture/sylviculture	0,2	0,00	0,1	0,1	0,00				1,1	0,2		0,02				0,5
Transport routier	0	0,4	0,8	151	0				0,4	2,0		0				77
Autres transports	0,004	0,004	0,02	54	0,002				0,7	6,0		0,007				0,3
TOTAL	**5,7**	**2,8**	**24**	**224**	**4,1**				**57**	**81**		**11,8**				**238**

* Emissions de Hg provenant de la production de l'or

2.2 Impact de l'activité industrielle sur les teneurs en métaux-lourds au voisinage des installations

On sait depuis longtemps que l'inhalation de particules contenant des composés toxiques peut causer différentes pathologies chez l'homme. Dans la littérature, la plupart des études qui se sont intéressées aux particules ont été réalisées en milieu urbain ou dans de grandes agglomérations où l'impact de la pollution atmosphérique sur la santé humaine est un enjeu majeur. Cependant, des études en zones urbanisées situées au voisinage immédiat d'activités industrielles ont montré que les teneurs en particules dans l'air peuvent être largement (jusqu'à 60 % des PM) affectées par les émissions des usines (Patri *et al.,* 2000). Dans la zone urbaine de Dunkerque (France), Garçon *et al.* (2006) ont montré que 64% et 92 % des PM_1 et $PM_{2,5}$ respectivement, proviennent majoritairement du complexe industriel voisin et du trafic automobile y afférent.

Au voisinage d'activités industrielles, les particules sont souvent enrichies en éléments métalliques tels que Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V et Zn (Gao *et al.,* 2002; Osornio-Vargas *et al.,* 2003; Jang *et al.,* 2007; Kuo *et al.,* 2007, Fernandez-Camacho *et al.,* 2012). Les teneurs en métaux toxiques dans ces particules en zone industrielle sont généralement plus élevées et plus variables que celles mesurées en zone rurale ou purement urbaine (Osornio-Vargas *et al.,* 2003; Schaumann *et al.,* 2004; Lim *et al.,* 2010). Selon Schaumann *et al.* (2004), les $PM_{2,5}$ collectées dans une zone industrielle (fonderie) sont plus enrichies en métaux de transition, notamment en Zn et Cu, que celles d'origines rurales. Cependant les conclusions de ces observations peuvent être biaisées par la fréquence d'échantillonnage utilisée dans de nombreuses études (souvent 24 heures ou plus), qui ne peuvent pas suivre de manière fiable la forte variabilité temporelle des émissions anthropiques (Morishita *et al.,* 2011). En effet, Kuo et al. (2007) ont observé une augmentation significative en Al, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Se et Zn au cours de la période de production d'une fonderie d'aluminium (16 heures sur 24), par rapport à d'autres périodes.

A Gênes (Italie), Prati *et al.* (2000) ont rapporté que la qualité de l'air de l'environnement proche (1-1,5 km) d'une fonderie d'acier était fortement affectée par les émissions de cette dernière. En effet, ces auteurs ont observé une forte diminution de l'impact des émissions (notamment en Fe) de la fonderie sur d'autres sites de prélèvement en fonction de

l'éloignement (à 4 km et 10 km) de l'usine. Selon Chang *et al*. (2005), les $PM_{2,5}$ émises durant les procédés de coulée d'une fonderie de fer contiennent des proportions élevées en éléments métalliques (8-20% pour les éléments majeurs tels qu'Al, Ca, Fe et Si et 3-6% pour les éléments mineurs tels que Cu, Mn, Pb, Ti et Zn). Dans une zone industrielle (pétrochimie, raffinerie, métallurgie, navires et usine d'automobiles), Hieu et Lee (2010) ont observé un enrichissement en métaux (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni and Pb) avec la diminution de la taille des particules, qu'ils attribuent aux émissions industrielles (industrie de métaux non ferreux) et au trafic routier. Dans une étude plus récente réalisée à Huelva (Espagne), Fernandez-Camacho *et al.* (2012) ont démontré que les rejets industriels (fonderie de Cu, usine de fertilisant, raffinerie et usine pétrochimique) ont été à la base d'épisodes de pollution en particules ultrafines associées à de fortes concentrations de métaux traces (As, Cu, Cd, Zn et Pb).

2.3 Identification des sources d'éléments metalliques

Les éléments métalliques présentent l'avantage d'être intimement liés aux particules et la plupart d'entre eux sont non ou peu volatils à température ambiante, et sont donc moins sujets à des transformations chimiques. Ils ont généralement tendance à conserver, durant leur transport atmosphérique sur de longues distances, la même signature chimique qu'à l'émission (Morawska et Zhang 2002 ; Dongarrà *et al.,* 2009). Certains éléments, peu réactifs dans l'atmosphère, peuvent donc être considérés comme de bons traceurs de sources, si l'on se focalise sur leur abondance élémentaire. C'est d'ailleurs ce qui a été très largement mis en œuvre pour le traçage des sources urbaines ou industrielles (ex : Fe, Rb, Cr, Ni, La pour l'industrie et Sb, Cu et Ba pour le trafic automobile ; La, Ni et V pour la combustion de produits pétroliers ; Morawska et Zhang, 2002 ; Ragosta *et al.,* 2002 ; Biswas et Wu 2005 ; Lamaison, 2006 ; Wu *et al.,* 2007 ; Viana *et al,* 2008).

Afin d'identifier les sources de pollution, des facteurs d'enrichissement (FE) et des ratios élémentaires, peu sensibles aux phénomènes de dilution atmosphérique, peuvent être calculés (Manoli *et al.,* 2002 ; Alleman *et al.,* 2010 ; Lim *et al.,* 2010 ; Shah et Shaheen, 2010). Le facteur d'enrichissement (Equation 1) peut permettre de distinguer les éléments considérés d'origine naturelle (crustal ou marine) d'autres éléments anthropiques (Rahn, 1976). Il n'existe pas de règle spécifique pour le choix de l'élément de référence. Al, Ca, Fe, Mn, Sc, Si, Ti (éléments crustaux) et Cl, Na (éléments marins) sont habituellement utilisés comme éléments de référence des sources naturelles (Gao *et al.,* 2002, Manoli *et al.,* 2002; Senaratne et

Shooter, 2004 ; Fang *et al.,* 2006; Alleman *et al.,* 2010; Hieu and Lee, 2010; Lim *et al.,* 2010). Pour un élément donné, un FE proche de 1 suggère que sa source est principalement naturelle et qu'elle n'est pas affectée par les émissions provenant d'autres sources, tandis qu'un FE supérieur à 10 implique une source majoritairement anthropique.

Equation 1 : Calcul du facteur d'enrichissement par rapport à la composition moyenne de la croûte continentale supérieure.

$$FE_{croûte} = (E_{atm}/R_{atm}) / (E_{croûte}/R_{croûte})$$

où E et R sont les concentrations de l'élément concerné et de l'élément de référence dans l'atmosphère (atm) et dans la croûte, respectivement.

Par ailleurs, d'autres méthodes ont également été utilisées dans la littérature pour l'identification des sources de PM. Ces méthodes peuvent être divisées en 3 principaux groupes (Viana *et al,* 2008).

- Les méthodes basées sur l'évaluation des données de surveillance issues des réseaux régionaux ou nationaux. Il s'agit de corréler des données numériques (météorologies et concentrations élémentaires, composition chimique, …) pour identifier les sources.

- Les méthodes basées sur l'inventaire des émissions et / ou des modèles de dispersion qui permettent de simuler les émissions, la formation, le transport et le dépôt des particules.

- Les méthodes basées sur le traitement statistique des données chimiques sur des sites de mesures appelés sites récepteurs (modèles récepteurs). Ces modèles sont basées sur le principe fondamental de la conservation de la masse et/ou des espèces chimiques. Une analyse du bilan de masse peut être utilisée pour identifier les sources et estimer leur contribution relative à la concentration massique en particules. La figure 6 est un aperçu des différents modèles récepteurs qui sont actuellement disponibles dans la littérature (Schauer *et al.,* 2006 ; Viana *et al.,* 2008). Ces approches sont principalement différenciées par le degré de connaissance requis sur les sources de pollution (nombre et nature des sources) avant leur application. Les deux principaux modèles sources-récepteurs sont la CMB (Chemical Mass Balance) et les modèles multivariés (ACP, PMF). L'ACP (Analyse en Composante Principale), la PMF (Positive Matrix Factorisation) et dans une moindre mesure la CMB sont largement appliquées dans la littérature (Manoli *et al.,* 2002 ; Lee et Russel, 2007 ; Lee *et al.,* 2008 Alleman *et al.,* 2010 ; El Haddad *et al.,* 2011).

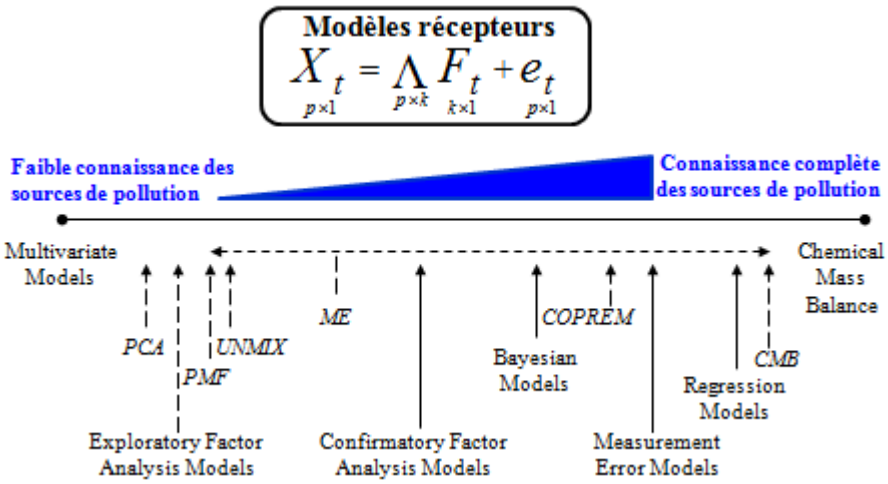


Figure 6: Approches pour l'estimation de la contribution de sources de pollution en utilisant des modèles récepteurs (Adapté de Schauer *et al.,* 2006 ; Viana *et al.,* 2008).

Le terme X_t est le vecteur des p espèces chimiques observées à l'instant t ; Λ est une matrice p × k avec les k profils de sources de pollution; F_t est le vecteur des k contributions des sources de pollution à l'instant t, et e_t est le vecteur des erreurs de mesures associées aux p espèces observées à l'instant t.

3 Méthode de caractérisation physico-chimique de la matière particulaire atmosphérique

3.1 Echantillonnage

L'évaluation des risques sanitaires ou environnementaux liés aux particules atmosphériques nécessite des méthodes de prélèvement fiables pour mesurer les concentrations en polluants présents dans l'air. Plusieurs méthodes de prélèvement peuvent être mises en œuvre pour l'échantillonnage des aérosols (OMS 1984 ; Métivier *et al.,* 2006). Les techniques les plus couramment utilisées sont la filtration et l'impaction (Chang *et al.,* 2000).

- La **filtration** consiste à aspirer un volume d'air au travers d'une membrane filtrante posée sur un porte-filtre pour une durée déterminée (Métivier *et al.,* 2006). Le système est en général constitué d'une tête de prélèvement munie d'un dispositif permettant de sélectionner les particules avec un diamètre ou seuil de coupure spécifique (Figure 7), suivie de filtres collecteurs, dont la nature chimique peut varier suivant les espèces visées (Rimetz-Planchon, 2008 ; Mirivel, 2009). Le diamètre de coupure (Dp_{50}) est le diamètre pour lequel l'efficacité d'impaction ou de collection des particules est égale à 50 % (Renoux et Boulaud, 1998, Sellegri, 2002). Les particules de diamètre supérieur sont collectées avec une efficacité supérieure à 50% et les particules plus fines sont échantillonnées avec une efficacité inférieure

à 50%. Il existe différents types de substrat pour le prélèvement des particules : les filtres en fibres de verre ou de quartz, les filtres en fibres de verre téflonnées (Goriaux, 2006), les membranes en téflon PTFE, en polycarbonate ou en ester de cellulose, etc. Les particules s'accumulent sur le support de collecte suivant les mécanismes de diffusion, d'interception et d'impaction en fonction de la taille des particules, du débit de prélèvement et de la nature du support (Renoux et Boulaud, 1998 ; Witschger et Fabriès, 2005).

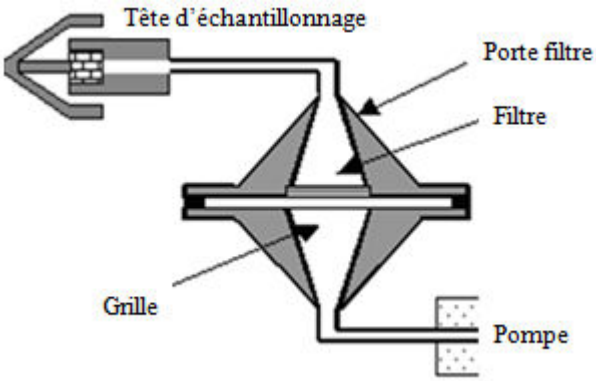


Figure 7 : Principe du prélèvement par filtration.

- Pour un échantillonnage des particules avec ségrégation selon leur taille, la technique la plus largement utilisée est l'**impaction en cascade** (Métivier, 2006). Cette méthode consiste à séparer les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique (Wieprecht *et al.,* 2004), par des plaques d'impaction qui correspondent chacune à un diamètre de coupure (Dp_{50}) semblable à celui définit précédemment. Au niveau de chaque étage d'impaction, l'air chargé en particules est dévié par la plaque d'impaction, alors que les particules les plus grosses (ayant une inertie plus importante) s'impactent sur la plaque (Figure 8) (Renoux et Boulaud, 1998 ; Métivier, 2006). En augmentant progressivement la vitesse de l'air il est ainsi possible de séparer des particules de plus en plus fines.

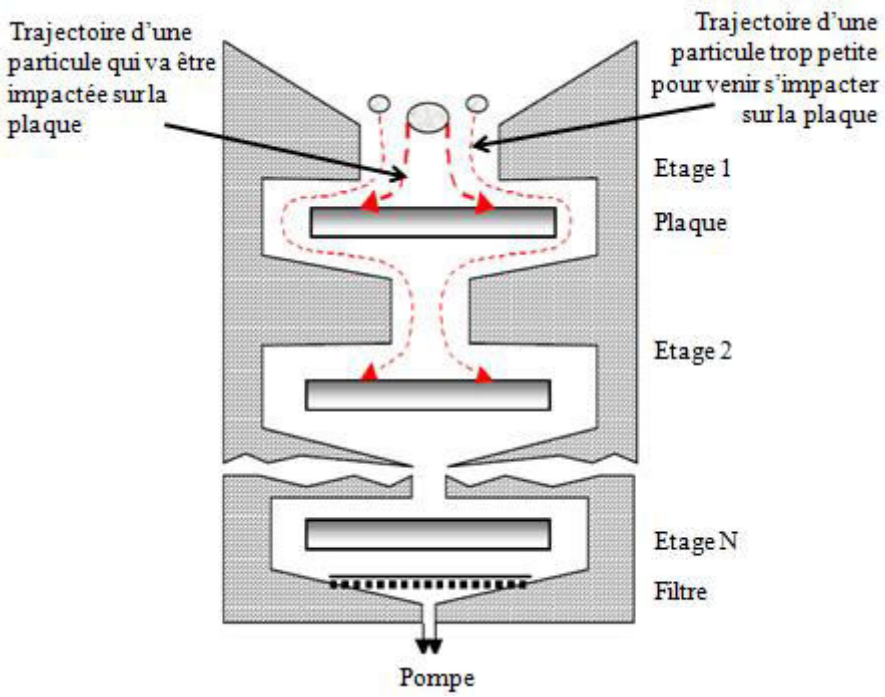


Figure 8: Schéma du principe d'impaction en cascade (Renoux et Boulaud, 1998).

Pour une efficacité idéale (courbe en traits pointillés sur la figure 9), les particules de taille supérieure au diamètre de coupure (D_{50}) seraient impactées, les autres seraient entraînées par le flux d'air. L'efficacité réelle d'un impacteur est décrite par la courbe en traits pleins. Cette courbe traduit le fait que l'efficacité de collecte évolue en réalité de manière monotone avec la taille des particules.

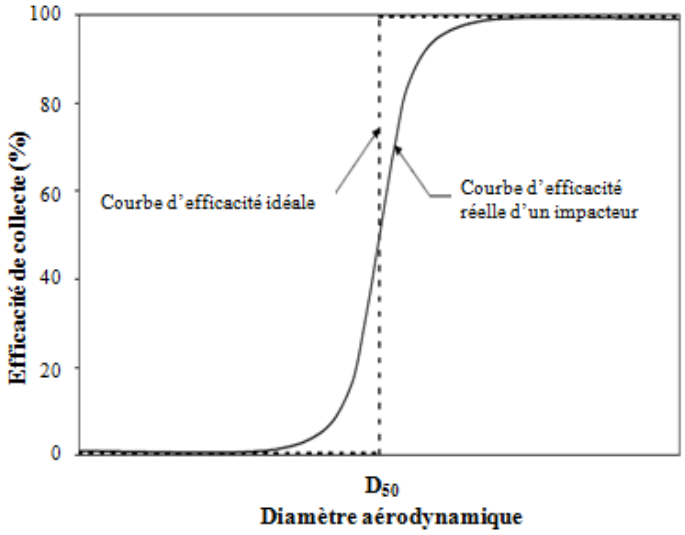


Figure 9: Courbes théorique et réelle d'efficacité de collecte d'un impacteur (adapté de Hinds, 1999).

Classiquement, les gammes dimensionnelles prélevées par impaction en cascade vont de

quelques nm à 50 µm et permettent une séparation pouvant aller, pour les impacteurs commerciaux, jusqu'à 13 gammes de taille. C'est le cas du DLPI (Dekati® Low Pressure Impactor) ou du MOUDI (Micro-orifice Uniform Deposit Impactor), conçus spécialement pour le prélèvement des PM_{10} jusqu'à des dimensions inférieures à 30 nm (MSP 2007 ; DEKATI 2010). L'efficacité réelle de l'impaction dépend des propriétés d'inertie des particules (taille, densité, vitesse) et des caractéristiques physiques de l'impacteur (géométrie, nombre et dimensions des orifices, débit d'échantillonnage, trajectoire et vitesse du flux d'air) (Nevalainen *et al.,* 1993). Pour cette technique, plusieurs supports d'impaction peuvent être utilisés pour la collecte des aérosols : en aluminium, en quartz, en téflon, en polycarbonate et en cellulose, selon l'analyse effectuée après la collecte (Sellegri, 2002).

- Le **barbotage**: le terme « **impinger »** est couramment utilisé pour désigner les préleveurs (flacon-laveur) par barbotage. Le premier modèle d'impinger est celui de Greenburg-Smith créé en 1922 (Figure 10-a), initialement développé pour la détermination de la concentration des polluants dans l'air de zones industrielles aux Etats Unis (Barner, 1936). Cette technique repose sur le principe d'impaction des particules directement dans un milieu liquide (Buttner *et al*., 1997), dont le choix dépend des composés que l'on souhaite analyser et du but de l'étude. Le tube à extrémité conique est plongé dans le liquide (Figure 10-b) et les particules, qui viennent frapper le fond du flacon, se séparent des bulles d'air et restent en suspension dans le liquide. L'efficacité de la collecte dépend de différents paramètres tels que les propriétés des particules, le volume et la nature de la solution de collecte, le débit de prélèvement et le diamètre de l'orifice d'aspiration (Grinshpun *et al.,* 1997 ; Dart et Thornburg, 2008 ; Wei *et al.,* 2010). Le premier modèle d'impinger fonctionnait à haut débit (28,3 l/min) avec un flacon assez volumineux (75 ml de liquide). Les inconvénients pratiques de ce dernier ont conduit à la mise au point de modèles plus petits (2,8 l/min et 10 ml de liquide) comme le « Midget Impinger » qui est couramment utilisé (OMS 1984), notamment pour la collection de particules biologiques.

Les barboteurs présentent divers ***inconvénients*** : un faible rendement pour les particules de diamètre inférieur à 1 µm, l'impossibilité de déterminer la concentration massique des polluants, le problème du choix d'une solution de barbotage appropriée pour les différents polluants particulaires et la solubilité variable de ces derniers dans le milieu liquide.

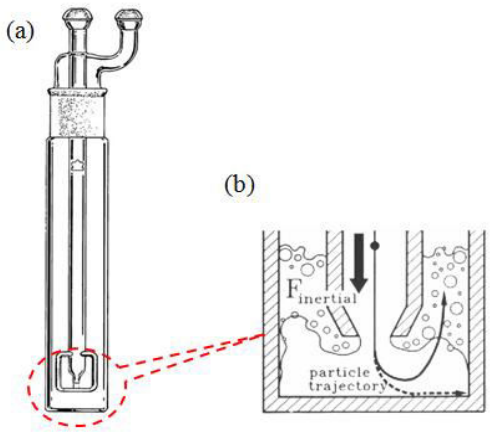


Figure 10: (a) Impinger de type Greenburg-Smith et (b) Schéma du principe du barbotage selon Buttner *et al.* (1997).

Avantages du barbotage: En mettant directement en solution les polluants contenus dans les particules, cette méthode permet de s'affranchir des artefacts associés aux prélèvements « sur filtre » (voir section 3.4), de pouvoir déterminer directement la fraction soluble des métaux particulaires et de simuler ainsi directement le comportement des particules dans le milieu biologique. Cette technique permet potentiellement de sélectionner la solution de barbotage en fonction des fractions que l'on désire déterminer (hydrosolubles, bioaccessibles pulmonaires ou gastriques, …) et des analyses à effectuer (métaux, composés organiques, …).

Synthèse

Pour les méthodes décrites précédemment (filtration et impaction), l'efficacité du prélèvement est donc influencée par plusieurs paramètres: le matériel utilisé, le débit d'échantillonnage, les conditions climatiques (température et humidité), la nature des composés présents dans les particules (Métivier *et al.,* 2006; Rimetz-Planchon, 2008). Pour les espèces volatiles, l'impaction semble être plus efficace que la filtration (Sioutas *et al.,* 1997). Concernant l'utilisation des barboteurs, les études sont moins nombreuses, notamment pour le prélèvement de particules fines en air ambiant.

3.2 Granulométrie et morphologie des particules atmosphériques

Les propriétés physiques des particules (masse, granulométrie, nombre et morphologie, etc.) dépendent des sources et des processus qui ont conduit à la formation de celles-ci. Plusieurs

techniques peuvent être employées pour la caractérisation physique (Tableau 7).

Tableau 7: Quelques techniques d'analyses physiques des aérosols.

Paramètres mesurés	Techniques	Références
	Analyses physiques	
Concentration massique Distribution granulométrique en masse et en nombre	Gravimétrie Impaction en cascade	Hitzenberger et al. (2004) Wieprecht *et al*. (2004) ; Pakkanen *et al.* (2001); Fernández Espinosa *et al.* (2002)
	ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)	Marjamäki *et al.* (2000)
	TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance)	Aujay *et al.* (2005)
	DMA (Differential Mobility Analyser) couplé à CNC (Condensation Nuclei Counter) ou AED (Aerosol Electrical Detector)	Birmili *et al,* (1999)
Morphologie	Microscopie (optique ou électronique) et MEB (microscopie électronique à balayage)	Choël *et al.,* (2006) ; Gensdarmes et Witschger, (2007) ; Buseck et Adachi (2008) ; Uzu *et al.* (2010)

La réglementation impliquant une surveillance des teneurs dans l'air ambiant (directive 2008/50/CE), ainsi que les études toxicologiques ont été essentiellement basées sur des approches massiques ou volumiques. En effet, les dispositifs et méthodes de prélèvement d'aérosols traditionnellement employés sont fondés sur une approche massique de mesure de la concentration et de la distribution granulométrique (Witschger et Fabriès, 2005) par **gravimétrie**. Cette technique consiste à collecter les particules sur des substrats (membranes ou filtres) et à déterminer la masse de matière déposée par une pesée avant et après la collecte des substrats, à l'aide d'une balance de précision à ± 1 µg (Hitzenberger *et al.,* 2004; Wieprecht *et al.,* 2004). La masse de particules collectées permet de calculer la concentration massique (en $\mu g/m^3$ d'air), connaissant le débit et la durée du prélèvement. Comme le

recommande la norme EN12341, les échantillons doivent être équilibrés avant pesée en les stockant à température et humidité contrôlées pendant 24 h (Pakkanen *et al.,* 2001; Salma *et al.,* 2005) voire 48 h (Fernández Espinosa *et al.,* 2002 ; Canepari *et al.,* 2008).

Sur la base des impacteurs en cascade déjà commercialisés, l'**ELPI** (Electrical Low Pressure Impactor) a été développé afin de déterminer la distribution granulométrique et la concentration en nombre des particules (Marjamäki *et al.,* 2000). Il est constitué d'un chargeur de particule (« corona charger » ou à effet couronne), d'un impacteur en cascade et de détecteurs électriques (électromètres). Le principe consiste à enregistrer, à l'aide des électromètres, les charges électriques induites sur chacun des étages par les particules lors de leur impaction (Marjamäki *et al.,* 2000). Le signal obtenu pour chaque étage est rapporté à une concentration en nombre à l'aide d'un programme d'acquisition.

La mesure de la taille des particules inférieure au micron est très difficile, surtout pour des dimensions inférieures à 100 nm (PUF). Le **DMA** (Differential Mobility Analyser) peut permettre de sélectionner des PUF de quelques nm (Attoui *et al.,* 1998). Le principe du DMA consiste à séparer les particules suivant leur mobilité électrique qui dépend à la fois de leur charge électrique et de leur taille. La connaissance de la mobilité électrique permet de déterminer le « diamètre de mobilité électrique » de la particule sélectionnée.

Les aérosols sont généralement de formes complexes et sont dans la plupart des cas caractérisées par un diamètre équivalent peu informatif quant à la taille réelle de la particule. La taille, la morphologie et la surface spécifique influencent largement leur réactivité et leur toxicité car les surfaces d'échange entre les particules et leur environnement dépendent de ces propriétés physiques. En effet, plus la taille des particules diminue, plus la surface spécifique augmente (Koike et Kobayashi, 2006). De même, plus la forme de la particule est irrégulière, plus les sites d'échange s'accroissent. L'analyse d'image microscopique, et en particulier la **MET** (microscopie électronique à transmission) et la **MEB** (microscopie électronique à balayage), est largement utilisée pour l'étude morphologique des particules, notamment celles résultantes de l'agglomération ou de l'agrégation de particules primaires (Choël *et al.,* 2006; Gensdarmes et Witschger, 2007; Buseck et Adachi, 2008; Uzu *et al.,* 2010).

3.3 Analyse des éléments métalliques contenus dans les particules atmosphériques

En dehors de la caractérisation physique, des analyses fines peuvent être effectuées pour

connaitre la composition chimique des particules en employant une grande diversité de techniques analytiques (Tableau 8). La connaissance précise de la composition élémentaire est en effet très importante en matière de toxicologie et de traçage de sources.

Tableau 8 : Quelques techniques d'analyses chimiques des aérosols.

Composés mesurés	**Techniques**	**Références**
Cations : Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} … ; Anions : SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, F^-, $H_2PO_4^-$…)	**CI** (Chromatographie Ionique)	Pakkanen *et al,* (2001) ; Schaap *et al.* (2004) ; Stefancová *et al.* (2010)
HAP volatils et n-alcanes HAP lourds	**GC-MS** (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) **HPLC-Fluo** (High-Performance Liquid Chromatography-Fluorescence)	Kavouras *et al.* (1999) Simon et Lemacon (1987); Goulaouic (2009); Mirivel (2009)
Eléments majeurs et traces	**ICP-MS** (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) **ICP-AES** (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) **XRF** : X-Ray Fluorescence **XRF** couplée à un détecteur **EDS** (Energy Dispersive Spectrometry) **PIXE** (Particle Induced X-ray Emission) **INAA** (Instrumental Neutron Activation Analysis)	Allen *et al,* (2001) ; Feng *et al.* (2009); Alleman *et al.* (2010) ; Niu *et al.* (2010) ; Mbengue *et al.*, (2014). Fernández Espinosa *et al.* (2002) ; Canepari *et al.* (2008) John *et al.* (1990) Niu *et al.* (2010) Horvath *et al.* (1996); Salma *et al.* (2005) Pakkanen *et al.* (2001)

Pour l'analyse des éléments métalliques, la spectrométrie de masse à ionisation par plasma à couplage inductif ou **ICP-MS** (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) a été largement utilisée (Allen *et al.,* 2001 ; Lamaison *et al.,* 2009 ; Feng *et al.,* 2009; Niu *et al.,*

2010). Cette technique de quantification élémentaire est basée sur la séparation par spectrométrie de masse (quadripôle) d'ions générés par un plasma à environ 6000-8000°C (Figure 11). Les ions ainsi produits peuvent être séparés les uns des autres par applications de champs électromagnétiques, en fonction de leurs rapports masse sur charge et de leur vitesse, permettant l'identification et la quantification de matériaux inconnus. L'**ICP-MS** offre une sensibilité extrêmement élevée pour un large éventail de métaux et métalloïdes.

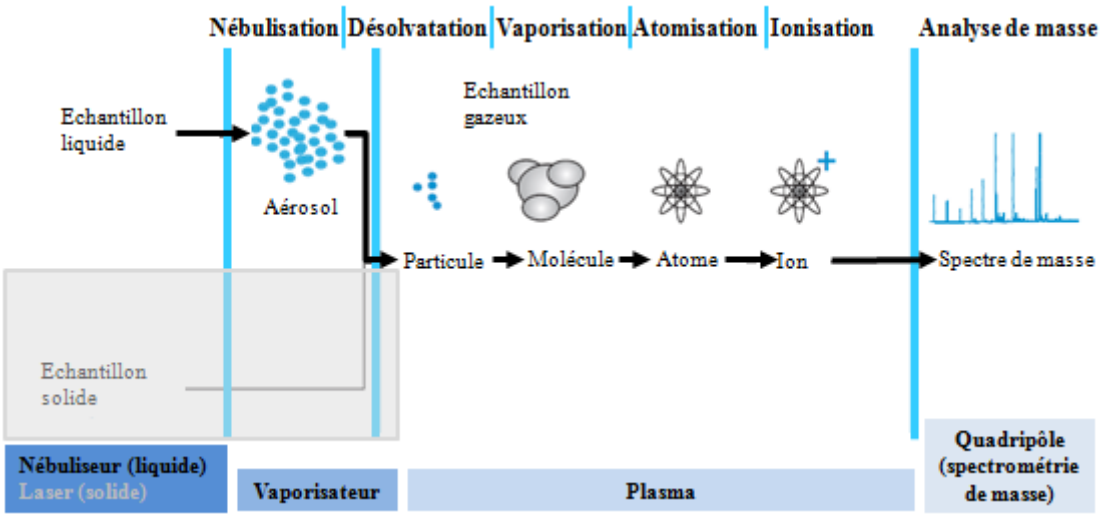


Figure 11: Représentation schématique du principe d'analyse par ICP-MS, de l'introduction de l'échantillon à l'analyse de masse des éléments (Agilent Technologies 2005).

Une des difficultés majeure de cette technique est la présence d'interférences isobariques (isotopes ayant le même m/z, exemple ^{64}Cu et ^{64}Zn) ou polyatomiques (association d'un ou plusieurs éléments de masse équivalente à un élément donné, exemple $^{40}Ar^{16}O^{+}$ et ^{56}Fe), entre les atomes contenus dans l'échantillon, ceux de la matrice aqueuse et ceux du gaz employé pour générer le plasma (argon, ou parfois hélium). Pour pallier ces problèmes, il existe des dispositifs tels que les chambres de collision ou de réaction (PerkinElmer Instruments 2000; Alleman *et al.,* 2010) et l'ICP-MS à haute résolution (Gao *et al.,* 2002 ; Milne *et al.,* 2010).

La spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif, ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) permet aussi d'analyser les métaux (Fernández Espinosa *et al.,* 2002). Cette technique repose sur le fait que les électrons des atomes excités (ionisés), lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont

l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est séparée et mesurée dans un spectromètre (un ou plusieurs monochromateurs, par un réseau polychromateur), donnant une mesure d'intensité qui peut être convertie en concentration élémentaire par comparaison avec des normes de calibrage.

Pour des concentrations très faibles (de l'ordre du ppt) en éléments traces (As, Cd, Co, Ni, Pb, Sb, Sn et Tl), des études ont montré que l'ICP-MS est plus sensible que l'ICP-AES. La méthode optique est cependant bien adaptée pour l'analyse des éléments légers (éléments majeurs) tels qu'Al, Ca, Cr, Fe, S et Si présentant des teneurs plus élevées et moins d'interférences qu'en ICP-MS (Canepari *et al.,* 2008).

De même, la Spectrométrie par fluorescence X (**XRF** : X-ray fluorescence) couplée à un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometry) a été utilisée pour l'analyse des métaux ou des espèces ioniques (Niu *et al.,* 2010). Le **PIXE** (Particle Induced X-ray Emission) de même que l'**INAA** (Instrumental Neutron Activation Analysis), nécessitant toutefois l'accès à un accélérateur de particules, peuvent aussi permettre d'analyser simultanément une large gamme d'éléments métalliques directement sur filtre et à des teneurs relativement basses (Horvath *et al.,* 1996; Pakkanen *et al.,* 2001 ; Salma *et al.,* 2005). Cependant, ces techniques restent moins sensibles que l'ICP-MS lorsque les quantités de particules disponibles sont critiques comme dans le cas des PUF.

3.4 Les problèmes de prélèvement, de conservation et d'analyse des particules

Durant les phases de prélèvement, de conservation et d'analyse des particules, des artéfacts positifs ou négatifs ou des transformations (réactions chimiques homogènes ou hétérogènes) peuvent se produire et fausser les résultats d'analyse (Vecchi *et al.,* 2009). Ces problèmes sont généralement dus à une perte de composés par volatilisation (artéfact négatif), l'adsorption de composés gazeux sur des particules collectées ou sur le filtre utilisé (artéfact positif), mais aussi à des contaminations, des erreurs de pesée, de mauvaises manipulations (Benneth et Stockburger, 1994; Rimetz-Planchon, 2008) et des contraintes de limite de détection (Canepari *et al.,* 2008).

3.4.1 Artefacts de prélèvement

Les problèmes liés aux traitements des échantillons et aux analyses sont relativement maîtrisés car on peut les estimer grâce à des mesures de contrôle qualité, des matériaux de référence certifiés (MRC) et par des inter-comparaisons avec d'autres laboratoires. Par contre, on rencontre plus de difficultés pour la détermination et la résolution des problèmes de prélèvement (Tableau 9) des particules (Goriaux, 2006).

Tableau 9: Exemples d'artéfacts de prélèvement couramment rencontrés.

Composés	Exemples de problèmes			Références
	Artefacts négatifs	**Artefacts positifs**	**Transformations**	
Inorganiques (ammonium, nitrate, sulfate et chlorure)	Evaporation de NH_3(g), HNO_3(g) et HCl(g) …	Adsorption de HNO_3(g) sur les particules collectées ou sur le filtre à particules Absorption de SO_2 par les particules collectées	A humidité relative : dissolution et réactions inter-particulaires et gaz-particules de (NH_4NO_3(s), NH4Cl(s), NH_4HSO_4 et $(NH4)_2SO_4$) …	Appel *et al.* (1984); Wang et John, (1988) ; Cheng et Tsai (1997) ; Chang *et al.* (2000) ; Pathak et Chan (2005); Schaap *et al.* (2004); Vecchi *et al.* (2009); Kumar *et al.* (2010).
Organiques (COV, COSV)	Volatilisation	Adsorption sur le filtre ou sur les particules collectées	Réaction entre HAP, NOx et O_3 … Réaction entre HAP collectés, gaz acides et l'O_3 …	Eatough *et al.* (1990) ; Benneth et Stockburger (1994) ; Gundel *et al.* (1995) ; Kavouras *et al* (1999) ; Turpin *et al.* (2000) ; Olson et Norris (2005) ; Vicchi *et al.* (2009).

La grande variabilité des valeurs obtenues selon les auteurs dépend de plusieurs facteurs : la méthode de prélèvement et le matériel utilisé, les conditions de prélèvement (débit, durée, différence de pression), les conditions météorologiques (température et humidité relative) et la nature des composés gazeux et particulaires présents (réactivité, volatilité) (Kavouras *et al.,* 1999). Par ailleurs, lors d'un prélèvement par impaction dans des conditions de faible humidité, les particules peuvent rebondir sur les surfaces d'impaction (Pakkanen *et al.,* 2001)

et être entraînées par le flux d'air vers les étages inférieurs (Canepari *et al.,* 2008). Cela peut contribuer à une mauvaise distribution en taille des particules et conduire ainsi à une sous-estimation de la masse des particules collectées sur les étages supérieurs et à une surestimation de celles collectées sur les étages inférieurs.

3.4.2 Contaminations

En termes de masse, les éléments métalliques sont présents dans l'air à l'état de traces. Or lors des manipulations de terrains, du conditionnement des échantillons et des procédures d'analyse au laboratoire, des contaminations peuvent avoir lieu. Les teneurs élémentaires mesurées peuvent être donc facilement affectées par une contamination du matériel ou par une mauvaise qualité des réactifs employés (Lamaison, 2006 ; Rimetz-Planchon, 2008). Il est donc nécessaire d'utiliser des réactifs de qualité ultrapure, en fonction des teneurs en métaux soit quelques dizaines de $\mu g.g^{-1}$ et de la quantité de particules collectées, soit quelques dizaines de µg et du matériel adapté, selon les composés que l'on souhaite analyser (par exemple, il est préférable d'utiliser du matériel en polyéthylène ou en Téflon pour les métaux).

La préparation du matériel et le traitement des échantillons doivent être effectués dans une zone préservée au maximum de toute contamination extérieure (Fernández Espinosa *et al.,* 2002 ; Coulibaly *et al.,* 2010). Ainsi, les manipulations et les dosages en laboratoire doivent se dérouler, avec port de gants et de blouse spécifique, en salle à empoussièrement contrôlé, dite « Salle Blanche », en surpression et équipée d'un système de filtration d'air. Dans ce système, l'air préalablement filtré est distribué laminairement du haut vers le bas. Ceci permet d'éviter les flux turbulents et prévient ainsi le transfert de contaminants dans la zone de travail. Le niveau de contamination peut être vérifié en effectuant des analyses répétées des concentrations des composés visés dans des blancs de réactifs, de prélèvements et d'analyses.

Synthèse

Du fait de leurs caractéristiques physico-chimiques (petite taille, réactivité, volatilité de certains composés), les aérosols atmosphériques sont très difficiles à étudier (Buseck et Adachi, 2008) et demandent donc un certain nombre de précautions. D'après les diverses études citées, on peut constater que les principales espèces affectées par les artefacts de prélèvement sont associées à des particules fines et ultrafines : nitrates, sulfates et composées organiques (Tableau 9). Les difficultés de prélèvement de ces particules, notamment les particules ultrafines, sont liées à leur petite taille et leur forte réactivité sur le substrat de collection. A notre connaissance, les études sur les artéfacts de prélèvement des PM ne se sont pas intéressé aux éléments métalliques car il a été considéré que la plupart d'entre eux étaient très peu ou pas directement affectés par des transformations à température ambiante (Morawska et Zhang 2002).

4 Impact sanitaire de l'exposition aux particules atmosphériques

4.1 Dépôt des particules dans l'appareil respiratoire

La pénétration des particules atmosphériques dans l'organisme humain peut se faire par trois voies d'exposition : l'inhalation qui constitue la voie principale, l'ingestion et la voie cutanée (OMS 1984). Les particules inhalables ou PM_{10} peuvent se déposer à différents niveaux de l'appareil respiratoire et provoquer des effets variés sur la santé (Donaldson *et al.,* 2002). Ce dépôt le long de l'appareil respiratoire dépend de plusieurs paramètres dont l'ampleur de l'exposition (concentration des particules et durée d'exposition), les conditions physiologiques (fréquence respiratoire, volume inspiré, débit respiratoire, âge, sexe, état de santé, etc.) et les propriétés physico-chimiques des particules (diamètre aérodynamique, charge électrique, pouvoir hygroscopique, etc.) (EPA 2004).

La taille des particules est un paramètre très important à prendre en considération pour les études toxicologiques des particules inhalables (Allen *et al.,* 2001 ; Zereini *et al.,* 2005 ; Buseck et Adachi, 2008). En effet, elle détermine le transfert et les sites de dépôt (Figure 12) dans les voies respiratoires (Donaldson *et al.,* 2002). L'arbre respiratoire peut être délimité en voies respiratoires supérieures ou extra-thoraciques (cavité nasale, bouche, larynx et pharynx) et en voies respiratoires inférieures ou intra-thoraciques (bronches, bronchioles et alvéoles pulmonaires). Les particules grossières se déposent le plus souvent dans la zone extra-thoracique. La petite taille des particules fines, en particulier les PUF, leur permet une grande pénétration dans les voies intra-thoraciques jusqu'aux alvéoles pulmonaires (Samara et Vousta, 2005 ; Midander *et al.,* 2006) avec une efficacité de dépôt d'environ 50 % (Donaldson *et al.,* 2002) et où leur temps de séjour sera important (Oberdörster *et al.,* 1994). Une fois dans les alvéoles, 80 % de ces particules ne peuvent être éliminées (Oberdörster *et al.,* 2005). Une part importante des PUF est susceptible de traverser la membrane cellulaire et d'atteindre les circulations sanguines et lymphatiques (Donaldson *et al.,* 1998 ; Buseck et Adachi, 2008). La taille des particules influence ou contrôle donc le transport, le dépôt et finalement la toxicité des particules (Allen *et al.,* 2001; Zereini *et al.,* 2005; Buseck et Adachi, 2008). Cependant, la toxicité d'une classe granulométrique de particules est aussi dépendante de sa composition chimique.

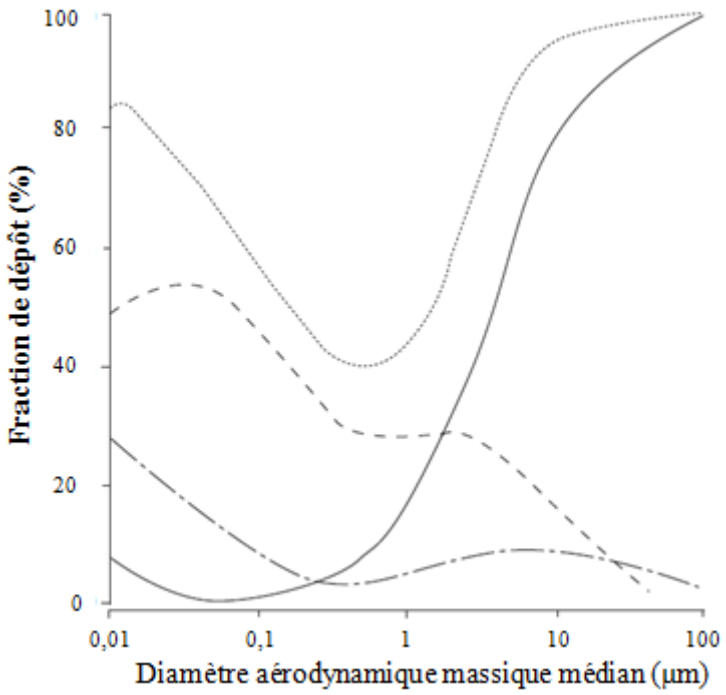


Figure 12 : Prédiction du dépôt moyen des particules en fonction de leur taille dans les différentes parties de l'appareil respiratoire.

Les résultats sont calculés pour des volumes d'air courants de 750 ml à 15 inspirations / min. *: Inhalable ; : extrathoracique ; : respirable ; : trachéo-bronchique* (Donaldson et al., 2002).

Les principaux mécanismes qui gouvernent le dépôt des particules dans les voies respiratoires sont les suivants (OMS 1984 ; Donaldson *et al*., 2002) : l'impaction, la sédimentation, la diffusion et l'interception (Figure 13).

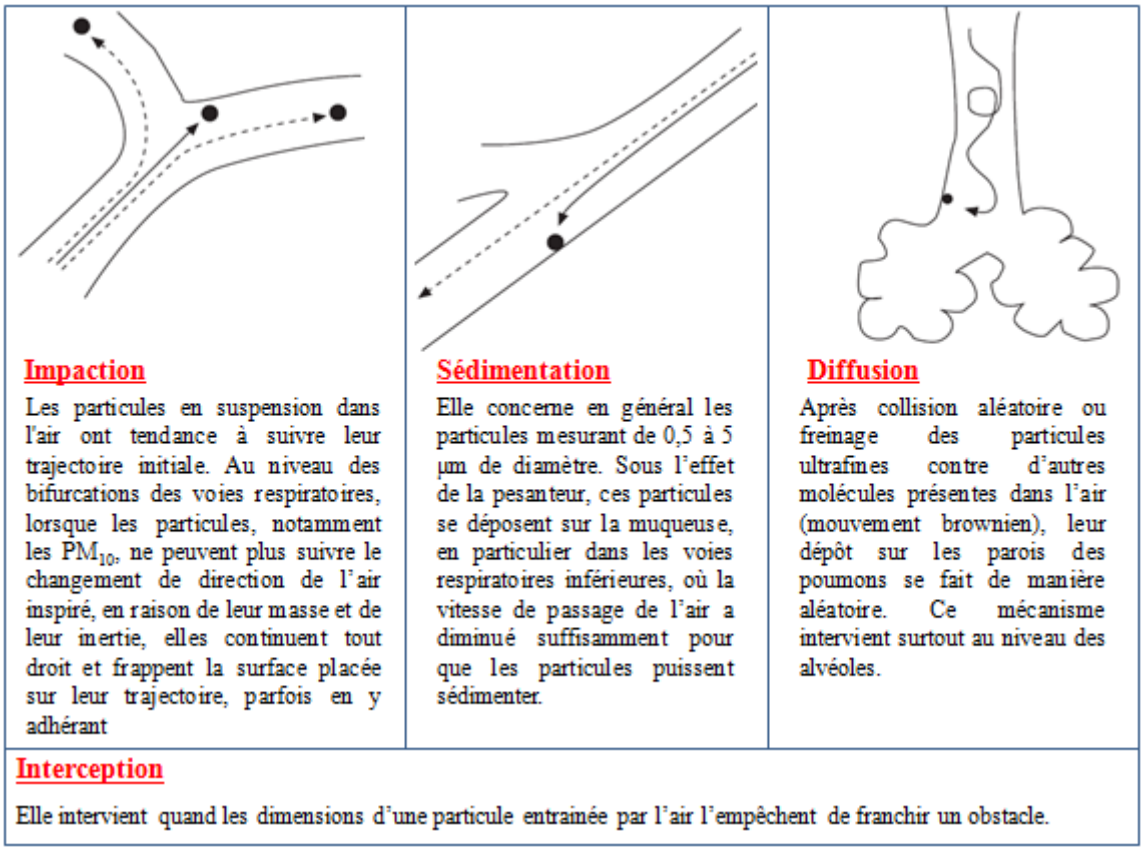


Figure 13: Principaux mécanismes de dépôt des particules dans les voies respiratoires (Adapté de : Donaldson *et al.,* 2002).

4.2 Impact sanitaire des particules

Durant ces dernières décennies, de nombreuses études ont mis en évidence la relation entre les concentrations élevées en particules dans l'air et une augmentation du taux de mortalité et de morbidité lié aux maladies respiratoires et cardiovasculaires (Dockery *et al.,* 1993 ; Chapman *et al*., 1997 ; Künzli *et al.,* 2000 ; Pope *et al.,* 2002; Brook *et al.,* 2004 ; Pope *et al.,* 2004; OMS 2005 ; Pope et Dockey, 2006 ; Valavanidis *et al.,* 2008), notamment dans les zones fortement industrialisées (Lopez-Cima *et al.,* 2011). De nombreuses lacunes subsistent cependant dans nos connaissances sur les effets potentiels de ces particules sur la santé humaine. Diverses voies physiopathologiques ou mécanistiques ont été explorées (Pope et Dockey, 2006) et aucune d'entre elles n'a définitivement démontré la voie qui relie clairement et directement l'exposition à la morbidité et à la mortalité cardio-pulmonaire. En fait, il est peu probable qu'une seule voie soit responsable de ces effets mais très certainement plusieurs voies mécanistiques avec des interactions et des interdépendances très complexes (Figure 14).

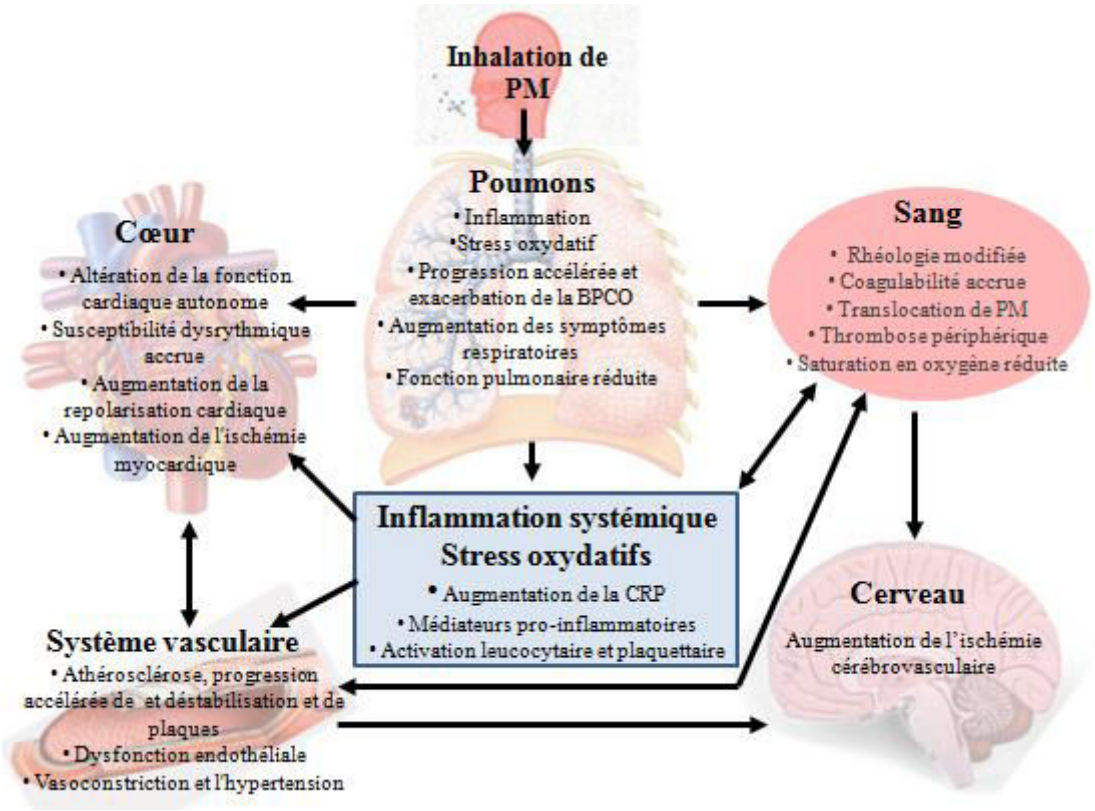


Figure 14: Voies physiopathologiques générales potentielles reliant l'exposition aux particules atmosphériques à la morbidité et à la mortalité cardio-pulmonaire (adapté de Pope et Dockey, 2006). BPCO : Broncho-pneumopathie chronique obstructive ; CRP : Protéine C-réactive.

L'étude APHEIS réalisée sur l'impact de la pollution atmosphérique sur la santé publique en Europe (Autriche, France et Suisse) a montré qu'une augmentation de 10 µg/m^3 de la concentration en PM_{10} entraine une augmentation de 6% de la mortalité totale, soit 40 000 cas attribuables par an (Künzli *et al.,* 2000). Plusieurs études ont notamment émis l'hypothèse que les particules de plus petite taille (fractions fines et ultrafines) possèdent une toxicité plus élevée que les particules grossières (Donaldson *et al.,* 2000 ; Levy *et al.,* 2000 ; Wichmann *et al.,* 2000 ; Diociaiuti *et al.,* 2001 ; Osornio-Vargaset *et al.,* 2003 ; Pope et Dockey, 2006). APHEKOM est une étude sur l'impact de la pollution atmosphérique sur la santé dans 25 villes européennes, totalisant près de 39 millions d'habitants. Selon cette étude, une diminution de l'exposition à long terme aux $PM_{2.5}$ jusqu'à 10 µg/m^3 (limite annuelle imposée par l'OMS) pourrait ajouter jusqu'à 22 mois d'espérance de vie pour les personnes âgées de 30 ans ou plus, selon la ville et son niveau moyen de pollution en $PM_{2.5}$. En Amérique, Pope *et al.* (2002) ont rapporté qu'une élévation 10 µg/m^3 des $PM_{2.5}$ était associée à une augmentation des risques de mortalité d'environ 4%, 6% et 8% liée respectivement à toutes causes, aux maladies cardio-pulmonaires et au cancer du poumon. De plus, une étude plus récente de

l'OMS (2005) montrent que pour les maladies cardiovasculaires et les cancers des poumons, les risques relatifs de mortalité peuvent s'accroitre respectivement de 12 et de 14 % pour une augmentation de 10 µg/m^3 des $PM_{2,5}$.

Synthèse

En résumé, les particules atmosphériques ont une double action liée à leur structure physique proprement dite (taille, forme, surface spécifique) et aux composés qu'elles véhiculent (métaux, hydrocarbures aromatiques, etc.) qui peuvent être oxydants, cancérigènes et mutagènes. Un grand nombre d'études évaluant l'impact sanitaire des particules atmosphériques, en particulier en zone industrielle, se sont intéressées aux PM_{10} et plus récemment aux $PM_{2,5}$. Il existe par contre relativement peu d'études sur la toxicité des PM_1 et de la fraction ultrafine. Or, nous venons de voir que ces fractions plus fines sont plus dangereuses de par leurs caractéristiques physico-chimiques. Elles peuvent pénétrer plus profondément dans l'organisme et présentent une plus grande surface d'échange avec les fluides et cellules pulmonaires (Donaldson *et al.,* 1997). Cela facilite l'absorption de substances chimiques toxiques, d'où l'importance de s'intéresser à ces fractions.

4.3 Effets toxiques des métaux particulaires (fractions fines et ultrafines)

Pour l'évaluation des risques sanitaires associés aux particules atmosphériques, il est nécessaire d'identifier les composés présents (nature chimique, dimension et forme des particules, caractéristiques de surface, etc.) et le potentiel toxique des espèces chimiques associées. Les éléments métalliques (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Zn, …) sont suspectés de participer à la toxicité des particules de par leurs capacités à générer des radicaux (radical hydroxyle) et d'induire ainsi un stress oxydant. Ils peuvent intervenir, par conséquent, dans le développement des réponses inflammatoires et des maladies respiratoires et cardiovasculaires (Carter *et al.,* 1997 ; Donaldson *et al.,* 1997 ; Dreher *et al.,* 1997 ; Smith et Aust, 1997 ; Claiborn *et al.,* 2002 ; Donaldson *et al.,* 2002 ; Osornio-Vargas *et al.,* 2003 ; Biswas et Wu 2005 ; Garçon *et al.,* 2006 ; Chen et Lippmann 2009). De plus, certains éléments comme As, Cr, Ni et Cd et Pb sont considérés comme cancérogènes et peuvent présenter de sérieuses menaces pour la santé humaine (Feng *et al.,* 2009), notamment sur une longue durée

d'exposition. Quelques uns d'entre eux (As, Cd, Ni, Pb) sont d'ailleurs soumis à la réglementation européenne dans les PM_{10} (Tableau 10).

Tableau 10: Réglementation européenne pour As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques (PM_{10}).

Directives européennes	Eléments concernés	*Valeurs limites et cibles (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 PM_{10}.

Les effets toxiques associés à l'inhalation de certains éléments métalliques ont été mis en évidence dans de nombreuses études (Donaldson *et al.,* 1997 ; Campen *et al.,* 2001 ; Lewis *et al.,* 2003 ; Osornio-Vargaset *et al.,* 2003 ; Schaumann *et al.,* 2004 ; Garçon *et al.,* 2006). Ces effets semblent être plus marqués chez les populations vivant au voisinage d'installations industrielles. Kim *et al.* (2001) ont démontré que le pourcentage d'enfants atteints d'asthme et d'hyper-réactivité bronchique était plus élevé chez les populations vivant à proximité des zones fortement industrialisées (18,8 à 25,6%), que chez celles vivant dans des zones moins polluées (9,0% à 14,2%). Selon Schaumann *et al.* (2004), les particules fines provenant d'une fonderie peuvent induire des inflammations des voies respiratoires de sujets sains. Pour ces auteurs, cette toxicité peut être liée aux concentrations plus élevées en métaux de transition dans les particules fines de cette zone industrielle. D'après Campen *et al.* (2001), la synergie des effets causés par ces métaux de transition (combustion de pétrole : V et Ni) peut être à l'origine de la toxicité de particules dont la taille moyenne est de 0,65 µm. De même, Osornio-Vargaset *et al.* (2003) rapportent que la présence d'éléments métalliques tels que Cu, Ni, Pb et Zn peut induire la toxicité de particules issues de la combustion du pétrole.

5 Bioaccessibilité des éléments métalliques associés à la matière particulaire atmosphérique

5.1 Bioaccessibilité des éléments métalliques : définitions

Dans la plupart des études qui se sont intéressées à la toxicité des métaux, seules les concentrations totales élémentaires étaient mesurées. Bien que nécessaires, ces teneurs totales des polluants dans les particules ne permettent que d'en évaluer partiellement la toxicité (Dos Santos *et al.,* 2009). La détermination des fractions solubles des métaux dans différentes solutions fournit des informations utiles sur la spéciation de ces éléments, leurs sources d'émissions, ou leur biodisponibilité potentielle, c'est-à-dire la fraction absorbable par l'organisme et qui atteint la circulation systémique (Fernandez Espinosa *et al*, 2000; Kyotani et Iwatsuki, 2002; Fernandez Espinosa *et al,* 2002).

En effet, pour l'évaluation des effets néfastes liés à l'exposition des particules, la dose initialement inhalée peut ne pas être un paramètre déterminant (Figure 15), car une part de ces particules peut être éliminée de l'appareil respiratoire par les mécanismes de défense (clairance mucociliaire et alvéolaire).

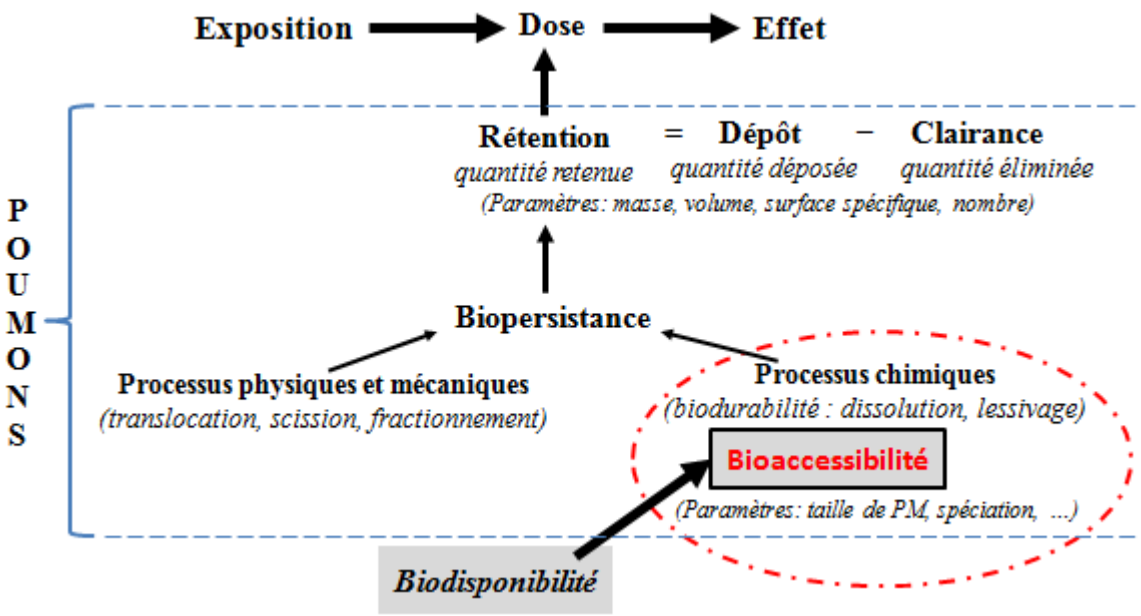


Figure 15: Bioaccessibilité pulmonaire en relation avec la dose d'exposition dans le schéma exposition-dose-effet (adapté de Oberdorster *et al.,* 1994).

La clairance mucociliaire concerne principalement les particules les plus grosses qui sont éliminées des voies respiratoires hautes par le tapis mucociliaire puis dégluties. Dans les

alvéoles, la défense contre les particules fines et ultrafines peut être assurée par les macrophages via la phagocytose. En revanche, la fraction particulaire déposée (ou piégée) dans les poumons peut être le paramètre le plus important en termes de toxicité (Oberdorster *et al.,* 1994). Cette dose déposée dans les poumons va dépendre des propriétés des particules telles que la taille, la masse, le volume, la surface spécifique et le nombre. La biopersistance pulmonaire des polluants (durée de séjour dans le poumon), associée à cette fraction, est contrôlée par différents processus physiques/mécaniques et chimiques (dont la solubilité des polluants) qui ont lieu dans l'arbre respiratoire.

Les composés associés à la fraction particulaire déposée dans les poumons peuvent se solubiliser partiellement ou totalement en entrant en contact avec les fluides physiologiques. Cette fraction soluble semble jouer un rôle très important dans les effets néfastes induits par ces particules. Des études toxicologiques suggèrent ainsi que la nuisance des particules est plus directement liée à la fraction soluble des polluants associés (bioaccessibilité) qu'aux concentrations totales (Costa et Dreher, 1997; Adamson *et al.,* 1999; Adamson *et al.,* 2000). La **bioaccessibilité** est définie comme étant la fraction d'un composé extractible par solubilisation dans les fluides physiologiques et potentiellement disponible pour l'absorption à travers les tissus (c'est-à-dire potentiellement biodisponible). Elle permettrait ainsi d'estimer correctement la biodisponibilité potentielle (Ruby *et al.,* 1996; Vousta et Samara, 2002 ; Stopford *et al.,* 2003 ; Denys *et al.,* 2006 ; Oomen *et al.,* 2006), sans avoir recours à des expériences *in-vivo*, techniquement complexes, plus coûteuses à mettre en œuvre et éthiquement délicates. Considérée comme une estimation conservative de la biodisponibilité la plupart des études se réfèrent à la mesure de ce paramètre plus facilement accessible.

Pour un composé donné, la fraction de polluants bioaccessibles peut être calculée suivant l'équation 2 (Oomen *et al.,* 2006; Uzu *et al.,* 2010) en comparant la fraction soluble de cet élément dans une solution donnée avec sa concentration totale particulaire.

Équation 2: Calcul de la bioaccessibilité

$$\textbf{Bioaccessibilité (\%)} = \frac{\textit{Concentration extraite}}{\textit{Concentration totale dans les PM}} \times 100$$

5.2 Estimation de la bioaccessibilité pulmonaire

Plusieurs méthodes d'extraction de la bioaccessibilité ont été rapportées dans la littérature (Mukhtar et Limbeck, 2013). Ces méthodes d'estimation de la bioaccessibilité peuvent être regroupées en deux catégories : les études utilisant des tests d'extraction chimique et celles utilisant des analogues physiologiques (gastro-intestinaux et pulmonaires notamment), imitant ainsi les conditions biologiques. La plupart des études de bioaccessibilité se limitent le plus souvent à la mise en œuvre d'extractions à l'eau ou à des extractions séquentielles développées pour des sols (Heal *et al.,* 2005; Gravellier, 2007 ; Dos Santos *et al.,* 2009). Il existe un nombre très limité d'études estimant la bioaccessibilité pulmonaire avec des solutions physiologiques, notamment pour des particules atmosphériques (Voutsa et Samara, 2002; Twining *et al.*, 2005). Il a pourtant été démontré qu'il était nécessaire de développer et mettre en œuvre des méthodes *in vitro* simulant le plus fidèlement possible les conditions physiologiques et biochimiques (pH, temps d'extraction, composition chimique de l'extractant, rapport solide/liquide), afin d'évaluer la bioaccessibilité pulmonaire d'éléments métalliques (Caboche *et al.,* 2011).

5.2.1 Extraction à l'eau

L'extraction à l'eau ultrapure a été employée dans plusieurs études pour évaluer la bioaccessibilité pulmonaire des métaux (Wang *et al.,* 2002; Gutierrez-Castillo *et al.,* 2005; Heal *et al.,* 2005; Karthikeyan *et al.,* 2006 ; Dos Santos *et al.,* 2009 ; Oller *et al.,* 2009). Les avantages de cette méthode sont la simplicité, la rapidité, le faible coût de l'extractant et la minimisation des interférences lors de l'analyse. Le tableau 11 présente le processus d'extraction à l'eau utilisé par Dos Santos *et al.* (2009).

Tableau 11: Processus d'extraction à l'eau selon Dos Santos *et al.* (2009).

Fractions	Réactifs	Conditions expérimentales
1. Solubles	10 ml d'eau	60 min agitation dans un bain à ultrasons. Centrifugation 5000 rpm.
2. Résiduelles	13ml de mélange de HNO_3 + HCl + $HClO_4$ (6:2:5)	4 h sur plaque chauffante à 95°C avec agitation.

Il s'agit d'une extraction en deux étapes pour séparer la fraction soluble à l'eau de la fraction résiduelle. Les métaux facilement échangeables ou solubles à l'eau sont ainsi assimilés à la fraction potentiellement bioaccessible (Dos Santos *et al.,* 2009; Oller *et al.,* 2009). Toutefois,

le manque de véracité physiologique (relative à la composition ionique, à l'absence d'enzymes, au pouvoir tampon éloigné de la réalité, à l'absence de complexants) d'une extraction à l'eau peut conduire à une sous-estimation de la bioaccessibilité des métaux contenu dans les particules (Caboche *et al.,* 2011).

5.2.2 Extraction séquentielle

La connaissance de la spéciation chimique des métaux (c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle ils se présentent au niveau moléculaire) est nécessaire pour comprendre leur effet sur la santé (Ruby *et al.,* 1996). En effet, la mobilité potentielle et les comportements chimiques des éléments traces sont dépendants de leur spéciation (Fernandez Espinosa *et al.,* 2002 ; Dos Santos *et al.,* 2009). Par exemple, des éléments fortement présents dans les fractions solubles et échangeables seront très mobiles et par conséquent biodisponibles contrairement aux éléments sous forme d'oxydes et / ou de silicates insolubles, donc plus immobiles au sein des particules. Pour estimer la bioaccessibilité pulmonaire de contaminants métalliques particulaires, des études se sont intéressées donc aux tests d'extractions séquentielles (Fernandez Espinoza *et al.,* 2002; Feng *et al.,* 2009). Il s'agit de mettre en évidence les différentes espèces métalliques en solubilisant progressivement les fractions solides dans lesquelles elles sont piégées (Tang *et al.,* 2006). Pour cela, les échantillons sont mis en contact avec des solutions appropriées, choisies pour leurs propriétés chimiques (acidité, pouvoir réducteur, pouvoir oxydant, …). La plupart des tests d'extraction séquentielle sont basés sur la méthode proposée par Tessier *et al.* (1979), bien que cette méthode ait été initialement développée pour des études de sols et de sédiments. Des modifications ont donc été apportées pour l'analyse des aérosols (Obiols, *et al.,* 1986; Fernandez Espinosa, 1998 ; Fernandez Espinosa *et al.,* 2002 ; Tang *et al.,* 2006 ; Feng *et al.,* 2009). Ainsi, les métaux peuvent être sélectivement classés en 4 fractions en utilisant des réactifs appropriés (Tableau 12). Après extraction de chacune des fractions, le mélange doit être centrifugé à 4000 ou 5000 tours/min pendant 10 à 15 mn selon les auteurs (Obiols *et al.,* 1986 ; Fernandez Espinosa *et al.,* 2002). Le surnageant ainsi obtenu est délicatement récupéré et le résidu est lavé (deux fois) avec la même solution d'extraction avant de passer à l'extraction de la fraction suivante.

Dans les différents tests d'extractions chimiques, les fractions extraites lors des deux premières étapes (solubles et échangeables, liés aux carbonates et aux oxydes et réductibles) sont considérées comme les plus bioaccessibles et donc les plus potentiellement biodisponibles (Fernandez Espinoza *et al*., 2002 ; Feng *et al.,* 2009).

Tableau 12: Processus d'extraction séquentielle selon Fernandez-Espinoza (1998).

Fractions	Réactifs	Conditions expérimentales
1. Soluble et échangeables	15 mL H_2O (pH=7,4)	3h à Température ambiante. Secouer.
2. Liés aux carbonates, oxydes et métaux réductibles	10 mL NH_2OH (0,25M) + HCl à pH = 2,0	5h à température ambiante. Secouer.
3. Lié à la matière organique, métaux oxydables et sulfurés	7,5 mL H_2O_2 30% 7,5 mL H_2O_2 30% 15mL NH4AcO (2,5), à pH = 3,0	Séchage à 95°C. Secouer. + Séchage à 95°C. Secouer. + 90 minutes à température ambiante. Secouer.
4. Résiduelles	10 mL (HNO_3 : HCl : $HClO_4$) (6 : 2 : 5)	5 h à à 95°C. Secouer.

Les schémas d'extraction séquentielle sont très variables selon les auteurs. Suivant les réactifs utilisés, il peut en résulter une surestimation ou une sous-estimation de la concentration d'un élément sous une forme chimique. Par exemple, Zatka (1992) estime que l'acétate d'ammonium (CH_3COONH_4) est un réactif adéquat pour la première étape d'extraction séquentielle, c'est-à-dire l'évaluation de la fraction soluble ou échangeable dans les poumons. Selon Luk *et al.* (2000), cette manière de procéder surestime la fraction soluble du Ni dans les fluides physiologiques. Ces auteurs suggèrent que l'eau pure est plus appropriée pour évaluer cette fraction. Ces résultats sont confirmés par les travaux d'Oller *et al.,* (2009) qui ont comparé les fractions de Ni solubles dans l'eau pure avec celles solubles dans le citrate d'ammonium et dans un fluide synthétique alvéolaire selon Stopford *et al.* (2003). Ces travaux montrent que pour les fractions les plus facilement échangeables (solubles, échangeables, carbonates et oxydes), l'acétate d'ammonium surestime la fraction soluble du Ni, alors que l'eau pure extrait les mêmes proportions de Ni que ce fluide physiologique.

Du fait du manque de réalités physiologiques (pH, composition ionique, enzyme, pouvoir tampon, température…) des méthodes d'extraction séquentielle, il est nécessaire de mettre en œuvre des protocoles *in-vitro* simulant plus finement la physiologie humaine afin d'estimer le plus précisément possible la bioaccessibilité des métaux (Oller *et al.,* 2009).

5.2.3 Extraction par des analogues physiologiques (pulmonaires)

Comme on l'a vu dans les chapitres précédents, les particules inhalées se déposent dans différentes parties de l'appareil respiratoire suivant leur taille. Selon Kauth (2001), 40 % des $PM_{0,1}$ et 20 % des PM_{1-10} (particules comprises entre 1 et 10 µm) peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires. Ainsi, leur comportement va dépendre de la zone de dépôt dans l'arbre respiratoire (Davies et Feddah, 2003). Pour évaluer la bioaccessibilité, il est donc nécessaire

d'employer des solutions d'extraction ayant des propriétés physico-chimiques (Midander *et al.,* 2006) représentatives des fluides physiologiques baignant spécifiquement la zone de dépôt.

Dans ce sens, des milieux « biologiques » synthétiques ont été utilisés pour simuler au mieux les conditions physiologiques dans les poumons (Gamble, 1942 ; Davies et Feddah, 2003 ; Roos *et al.,* 2003 ; Stopford *et al,* 2003 ; Caboche *et al.*, 2011) : solution « Gamble », ALF (Artificial Lysosomal Fluid), solution « Tampon phosphate ». La plupart des tests de mesure de la bioaccessibilité utilisant des analogues physiologiques sont réalisés à une température d'environ 37 °C (température du corps humain). Les particules pouvant demeurer plus ou moins longtemps dans les poumons, de nombreuses études de bioaccessibilité pulmonaire utilisent des temps d'extraction de 24 à 48 heures, ce qui correspond globalement au temps de résidence (par rapport à la clairance mucociliaire) de la majorité des particules dans la zone trachéo-bronchique (Kauth, 2001 ; Caboche *et al.*, 2011). Une durée minimale d'extraction de 24 h serait requise pour estimer la bioaccessibilité pulmonaire des métaux (Caboche *et al.*, 2011). La bioaccessibilité correspond ainsi à la fraction de métaux mesurée dans le surnageant qu'on peut séparer du résidu particulaire par centrifugation notamment. Une minéralisation acide au micro-onde permet d'estimer la fraction résiduelle en métaux et de faire ainsi un bilan de masse (Caboche *et al.*, 2011).

- **Solution Gamble**

Cette solution a été développée pour la première fois en 1942 pour des études *in-vitro* de la toxicité pulmonaire des polluants (Gamble, 1942). Elle a été également utilisée pour l'estimation de la solubilité des nucléotides et des fibres de synthèse (Law *et al.,* 1990 ; Roos *et al.,* 2003). C'est à l'origine une solution synthétique qui a une composition similaire à celle du fluide pulmonaire, sans ses composés organiques (Roos *et al.,* 2003).

Différentes études de bioaccessibilité pulmonaire ont été réalisées avec la solution Gamble (pH = 7,4 et ≈ 37°C) ou une adaptation de cette dernière avec apport de composés organiques (protéines, acides organiques, phospholipides) présents dans les fluides alvéolaires (Davies et Feddah, 2003 ; Herting *et al.,* 2007 ; Oller *et al.,* 2009 ; Gray *et al.,* 2010 ; Caboche *et al.,* 2011), notamment le DPPC (dipalmitoylphosphatidylcholine). Le DPPC a été identifié comme étant le principal phospholipide (65%) dans le fluide alvéolaire (Tableau 13).

Tableau 13 : Composition de la solution de Gamble (Caboche *et al.,* 2011).

Produits chimiques	Concentration (mg/l)
NaCl	6400
$CaCl_2$, $2H_2O$	255
Na_2HPO_4	150
$NaHCO_3$	2700
$C_6H_9Na_3O_9$	160
NH_4Cl	118
Glycine	190
DPPC (dipalmitolphosphatidylcholine)	0,02 (%)

Ces apports de composés organiques ont fait de la solution Gamble un analogue de référence du fluide interstitiel pulmonaire ou du fluide surfactant (Figure 16), libéré par les cellules alvéolaires (Herting *et al.,* 2007 ; Caboche *et al.,* 2011).

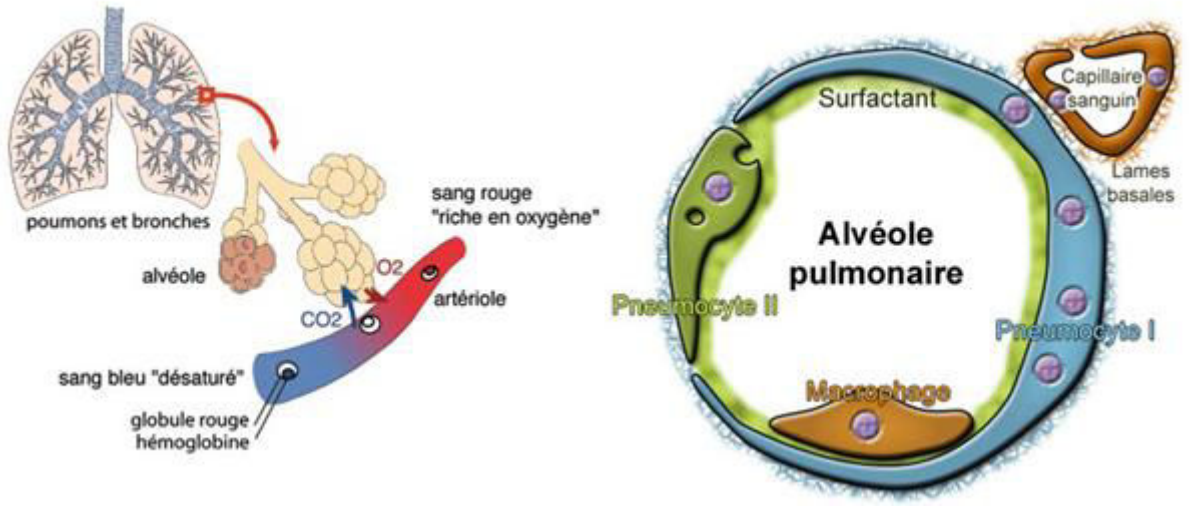


Figure 16 : Anatomie des poumons et des alvéoles pulmonaires (en vert le surfactant pulmonaire libéré par les cellules épithéliales).

Caboche *et al.* (2011) ont étudié la bioaccessibilité des métaux dans des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) de particules atmosphériques pour des extractions à l'eau et dans le « Gamble » aux mêmes pH (7,4). Cette étude montre que pour les 13 éléments métalliques testés (Ba, Cd, Ce, Co, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb and Zn), la bioaccessibilité dans la solution « Gamble » est toujours plus élevée que celle dans l'eau, soulignant ainsi l'importance d'utiliser des solutions de compositions similaires à celles des fluides physiologiques.

- **Solution lysosomale alvéolaire (ALF : Artificial Lysosomal Fluid)**

Une fois les particules (fractions insolubles dans le fluide pulmonaire) déposées à la surface des alvéoles, commence le processus de clairance alvéolaires (défense de l'organisme par élimination des particules) assuré par les macrophages alvéolaires via la phagocytose. Lors de la phagocytose, les particules sont en contact avec le fluide lysosomal contenu à l'intérieur du phagolysosome des macrophages. Pour étudier le comportement des polluants à l'intérieur des cellules macrophagiques, l'ALF (analogue du fluide lysosomal) a été synthétisé (Stopford *et al,* 2003 ; Stefaniak *et al.,* 2005 ; Midander *et al.,* 2006 ; Beeston *et al.,* 2009). Cette solution de pH 4,5 à 5,0, plus acide que la solution Gamble, est composée d'un mélange de sels inorganiques et de composés organiques (Annexe 2).

- **Solution Tampon phosphate (PBS: Phosphate-buffered saline)**

Plusieurs études ont montré que les particules ultrafines peuvent directement traverser les membranes cellulaires et être absorbées par la circulation systémique (Botta *et al.,* 1976). La solution tampon phosphate peut permettre de simuler la solubilisation des métaux dans le sang. C'est une solution isotonique (même tension osmotique) au sang humain qui est couramment utilisée en médecine. Cependant, elle a été également utilisée pour estimer la bioaccessibilité pulmonaire des éléments métalliques (Midander *et al.,* 2006). Cette solution (pH 7,2-7,4) est principalement constituée de chlorure de sodium, de phosphate disodique et de phosphate monopotassique (Annexe 3).

Synthèse

En résumé, parmi les différents analogues physiologiques synthétiques qui ont été utilisés pour évaluer la bioaccessibilité pulmonaire, la méthode Gamble (avec ajout de DPPC, à pH = 7,4 et ≈ 37 °C) est à notre avis la plus représentative du milieu pulmonaire. Cette méthode simule les conditions biochimiques des fluides baignant les poumons profonds (fluides interstitiels et surfactants pulmonaires), où les particules fines et ultrafines se déposent majoritairement. A la suite de l'extraction Gamble, on peut également déterminer les fractions résiduelles des éléments métalliques. Cependant, pour l'analyse des métaux par ICP-MS, des problèmes d'interférences peuvent se poser entre les sels contenus dans la solution Gamble et certains éléments métalliques à doser. Ainsi, pour certains métaux présentant des teneurs suffisamment élevées (au delà du microgramme par litre), l'ICP-AES, basée sur une méthode d'analyse optique moins interférée, sera préférable (Herting, 2008).

5.2.4 Paramètres influençant la bioaccessibilité

Pour évaluer la bioaccessibilité, voire la toxicité des éléments métalliques dans les particules atmosphériques, il est nécessaire d'identifier les différents paramètres contrôlant leur solubilité donc leur mobilité et leur piégeage dans la matrice (Davis *et al.,* 1996; Gravellier, 2007). Ces paramètres sont ceux influençant les processus d'adsorption/désorption et de dissolution/précipitation, les caractéristiques physicochimiques des particules (taille, morphologie, composition chimique, …) et la spéciation chimique des métaux (Annexe 4). La taille des particules et la forme chimique sont les deux principaux paramètres influençant la bioaccessibilité d'un élément (Rasmussen, 2004; Zerieni *et al.,* 2005; Niu *et al*., 2008), donc la biodisponibilité potentielle de ce dernier (Niu *et al.,* 2010). A ces paramètres s'ajoutent les propriétés de la solution d'extraction (composition chimique, pH), le temps de contact entre les particules et la solution et le rapport entre le volume de solution et la masse de particules faisant l'objet du test.

L'utilisation de solutions d'extraction ayant des compositions variées a permis de mettre en évidence l'impact de la composition chimique de l'extractant sur la solubilité des contaminants (Davies et Feddah, 2003 ; Oller *et al.,* 2009 ; Caboche *et al.,* 2011 ; Mukhtar et Limbeck, 2013). De plus, l'utilisation de différents fluides physiologiques artificiels a confirmé que la solubilisation des métaux dépend du pH, et plus précisément qu'elle augmente en milieu acide (Ruby *et al.,* 1996 ; Oomen *et al.,* 2002; Canepari *et al.,* 2006; Juhasz *et al.,* 2009).

La taille et la morphologie des particules (Annexe 4.a) sont des facteurs très importants qui gouvernent la solubilisation des métaux (Ruby *et al.,* 1996; Heal *et al.,* 2005; Feng *et al.,* 2009 ; Uzu *et al.,* 2010). Ces facteurs déterminent notamment la surface spécifique (Koike et Kobayashi, 2006). Les particules les plus petites présentent une surface d'échange plus élevée avec les fluides physiologiques. La bioaccessibilité est donc plus importante pour les particules de plus petites tailles (Heal *et al.,* 2005; Niu *et al.* 2010 ; Uzu *et al.,* 2010). Les particules de formes irrégulières comme celles issues de l'agglomération des fractions ultrafines présenteraient aussi une bioaccessibilité élevée. En effet, la morphologie de la particule détermine les sites de piégeage des métaux sur cette dernière c'est-à-dire l'état de mélange entre les métaux et les particules.

Les polluants piégés à l'intérieur des particules sont moins extractibles que ceux situés en surface qui sont facilement solubilisés (Feng *et al.,* 2009). La réactivité de surface concerne

en effet les atomes externes qui sont en proportion relativement plus abondants sur les particules les plus fines.

5.2.4.1 Influence de la spéciation chimique des métaux

Les métaux sont sous des formes plus ou moins solubles selon leur spéciation qui est largement dépendante de l'origine des contaminants (Whitford, 2006). La mobilité et la disponibilité biologique des métaux sont liées à la proportion de la fraction facilement extractible. Cette dernière est largement gouvernée par la spéciation chimique. Ainsi, pour un même élément (As par exemple, Annexe 4.a), la bioaccessibilité est variable selon la forme chimique sous laquelle il est présent dans le milieu (bioaccessibilité croissante : FeAsS < $Ca(PO_4)2(AsO_4)Cl$ < Oxyde de Mn-As < As_2O_3).

Toutefois, des études rapportent que la fraction insoluble peut également présenter un potentiel élevé à induire des tumeurs de par sa meilleure rétention dans les poumons, sa séquestration par les cellules cibles (phagocytose) et l'augmentation de la solubilisation intracellulaire (Oller *et al.,* 2009). Cette fraction insoluble peut également provoquer des réponses inflammatoires des macrophages alvéolaires (Soukup et Becker, 2001).

5.2.4.2 Le temps d'extraction

Le temps de séjour ou de transit des particules dans les différents compartiments de l'organisme humain est un paramètre à prendre en compte pour les études de bioaccessibilité des polluants. En effet, la solubilisation des métaux est largement dépendante de la cinétique d'extraction. Caboche *et al.* (2011) ont montré que la bioaccessibilité augmente avec le temps d'exposition et devient maximale après environ 1500 min (environ 24h) (Annexe 4.b). Ceci illustre l'intérêt de choisir un temps d'extraction représentatif de la durée de séjour des particules dans les différents compartiments concernés (respiratoires).

5.2.4.3 Influence du ratio solide / liquide (S / L)

La solubilisation des métaux associés aux particules dépend également du ratio solide / liquide, c'est-à-dire du rapport entre la quantité de particules mises en solution et le volume de la solution d'extraction utilisée. Pour des études réalisées sur la base d'ingestion de sol, Hamel *et al.* (1998) ont démontré que la bioaccessibilité des éléments métalliques s'accroît avec l'augmentation du volume de solution et vice versa. Ainsi, un ratio S/L trop bas ou trop élevé peut conduire à une surestimation ou à une sous-estimation de la bioaccessibilité, respectivement. Un ratio S/L bas serait cependant préférable pour estimer la bioaccessibilité des métaux (Midander *et al.,* 2006). En effet, un faible ratio S/L bas pourrait permettre

d'éviter la réagglomération des particules en solution et la saturation de la solution avec précipitation de phases secondaires au cas où les particules seraient très chargées en métaux ou autres composés solubles. Ruby *et al.* (1996) suggèrent ainsi l'utilisation d'un ratio S/L de 1/100 pour les études de bioaccessibilité sur des sols. Ce phénomène a été également mis en évidence par les travaux de Caboche *et al.* (2011) qui, en utilisant plusieurs ratios S/L (de 1/30 à 1/50000), ont comparé la bioaccessibilité des métaux (Pb, Cu, Cd, Zn, Mn, Ni, etc.) dans différents MRC (NIST 1648a, BCR 038, NIES 8 et NIST 2584), par extraction à la solution « Gamble » (Annexe 4.c). Ces auteurs ont montré qu'un ratio entre 1/500 et 1/50000 est approprié pour éviter les phénomènes de saturation et n'induit pas de différences significatives de bioaccessibilité.

5.3 Utilisation des données de bioaccessibilité dans l'évaluation des risques sanitaires

Proposée pour la première fois en 1983 aux États-Unis (AFSSET 2007; ORS 2007) par l'Académie des Sciences (National Research Council), l'évaluation quantitative des risques sanitaires (EQRS) repose sur « l'utilisation de faits scientifiques pour définir les effets sur la santé d'une exposition d'individus ou de populations à des matériaux ou à des situations dangereuses ». La démarche est conventionnellement composée de quatre étapes : (1) l'identification des dangers, (2) l'estimation de la relation dose-effet, (3) l'estimation des expositions et (4) la caractérisation des risques. Elle permet donc d'identifier et d'estimer les risques pour la santé de populations exposées à une pollution.

Les études évaluant des risques sanitaires ont été, pour la plupart, réalisées pour des cas d'ingestion de sols contaminés. Les calculs de dose d'exposition sont en général basés sur la concentration totale des composés toxiques dans l'environnement (Denys *et al.,* 2006; INVS 2009), qui n'est toutefois pas toujours totalement disponible pour une absorption complète par l'organisme. L'utilisation de la biodisponibilité permettrait d'affiner les calculs afin d'obtenir une évaluation plus réaliste des risques d'exposition aux composés toxiques (Denys *et al.,* 2006; Oomen *et al.,* 2006; Caboche, 2009). La biodisponibilité peut être définie selon deux notions : la biodisponibilité absolue et la biodisponibilité relative (Gravellier, 2007; Caboche, 2009). La première correspond à la proportion de substance absorbée, c'est-à-dire qui atteint la circulation systémique tandis que la seconde compare l'absorption d'une substance sous deux formes chimiques, ou d'une substance, sous une forme chimique donnée, mais

administrée par différentes matrices (tels que nourriture, sol et eau, etc.) (Équation 3 a et b).

Équation 3: Calcul de la biodisponibilité absolue (a) et de la biodisponibilité relative (b).

$$(a)\quad \textbf{Biodisponibilité absolue (\%)} = \frac{\text{Dose absorbée}}{\text{Dose dans la matrice}} \times 100$$

$$(b)\quad \textbf{Biodisponibilité relative (\%)} = \frac{\text{Dose absorbée}}{\text{Dose absorbée via une forme de référence}} \times 100$$

Ces dernières années, de nombreuses entités internationales comme la BARC (Bioavailability Research Canada), le BARGE (Bioavailability Research Group Europe), et l'US-SBRC (Solubility/ Bioavailability Research Consortium), ont travaillé pour l'incorporation de la bioaccessibilité / biodisponibilité dans l'évaluation des risques sanitaires. L'exposition aux composés métalliques solubles a été associée à une augmentation des risques sanitaires chez l'homme (Stopford *et al.,* 2003). Le niveau de risque augmente avec la fraction soluble de contaminant pénétrant dans l'organisme (bioaccessibilité). Un polluant facilement solubilisé possèdera *In Fine* une plus grande biodisponibilité. Selon Feng *et al.,* (2009), la fraction bioaccessible (solubles, échangeables, liés aux carbonates et aux oxydes et réductibles) permet de calculer l'index de biodisponibilité (IB) (Equation 4). Ce paramètre permettrait d'évaluer les risques liés à l'inhalation particulaire. En effet, un polluant possédant un BI élevé (> 0,7) peut être entièrement biodisponible pour l'organisme et donc les risques de toxicité liés à cet élément augmentent.

Équation 4 : Calcul de l'index de biodisponibilité (IB).

$$IB = \frac{F1 + F2}{\sum_{i=1}^{4} Fi} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \textbf{F1}\text{: fractions solubles et échangeables} \\ \textbf{F2}\text{: fractions liées aux carbonates et aux oxydes et réductibles} \\ \textbf{F3}\text{: fractions liées à la matière organique, oxydables et liées aux phosphates} \\ \textbf{F4}\text{: fraction résiduelle} \end{cases}$$

En supposant qu'une personne pesant 60 kg est exposée à l'atmosphère considérée pendant plus de 30 ans et respire 20 m^3 d'air/jour, pour une durée de vie de 70 ans, l'Apport Quotidien Chronique (AQC) peut être calculé suivant l'équation Annexe 5. Pour les éléments possédant

un IB élevé (> 0,7), l'utilisation de la biodisponibilité à la place de la concentration totale dans le calcul de l'AQC ne change pas significativement le risque de cancer lié à cet élément (Feng *et al.,* 2009). Par contre, pour les éléments à faible IB, l'utilisation de la biodisponibilité diminue considérablement le risque de cancer estimé à partir de l'AQC et des facteurs de risque de cancer. Pour un élément donné, l'obtention d'un risque supérieur à 1×10^{-5} représente un risque supplémentaire de cancer. Ces résultats montrent que pour une estimation plus précise des risques sanitaires liés à un élément toxique, il serait plus pertinent d'utiliser la biodisponibilité de l'élément plutôt que sa concentration totale.

Conclusions

Les particules métalliques ont des sources naturelles et anthropiques très variées qui influencent largement leurs propriétés physicochimiques (composition chimique et distribution granulométrique) et toxicologiques. Les activités industrielles sont parmi les principales sources émettrices de métaux-traces dans l'atmosphère et peuvent largement affecter la qualité de l'air de l'environnement proche. Les métaux représentent, en masse, une faible proportion de la matière particulaire atmosphérique et leur mesure peut être par conséquent sujette à des problèmes de contaminations lors des échantillonnages et des analyses. Nous nous intéresserons cependant à ces composés, d'une part, parce que certains d'entre eux sont très toxiques voir cancérigènes (et réglementés en Europe) et d'autre part, pour leurs propriétés de traceurs de sources. Les études sur la caractérisation des métaux particulaires, notamment les fractions fines et ultrafines émises par les industries, sont à cet égard relativement peu nombreuses. Or ces particules principalement submicroniques peuvent être plus toxiques que les particules de taille supérieure, en raison notamment de leur pénétration plus profonde dans les tissus pulmonaires. Une fois les alvéoles atteintes, des éléments toxiques tels que les métaux-traces, parfois très enrichis lorsque les particules sont émises par des activités humaines, peuvent être libérés notamment par solubilisation au sein des fluides physiologiques. La fraction soluble de ces polluants dans ces fluides pulmonaires (bioaccessibilité pulmonaire) joue un rôle très important en termes de toxicité, car elle est considérée comme potentiellement disponible pour l'absorption à travers les tissus (biodisponible). La bioaccessibilité permet ainsi d'estimer simplement la biodisponibilité sans avoir recours à des expériences *in-vivo*, techniquement complexes et plus coûteuses à mettre en œuvre.

CHAPITRE II : Présentation de la zone d’étude et description des matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous effectuerons tout d'abord un état des lieux des connaissances de la zone étudiée (l'agglomération dunkerquoise) en termes de géographie, de climatologie et de pollution atmosphérique (sources et concentrations). Nous présenterons ensuite les différents sites d'échantillonnage qui ont été retenus pour les deux campagnes de prélèvements, avec des objectifs différents :

- mesures en cheminées et en champ proche de l'industrie métallurgique pour (1) identifier les principales caractéristiques de ces émissions de métaux particulaires dans la fraction fine et ultrafine, (2) suivre l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques et de leur bioaccessibilité au voisinage immédiat du site, avant que les panaches n'atteignent les zones urbaines proches (Projet NANO-INDUS),

- mesures en milieu urbain pour évaluer l'impact relatif des émissions industrielles sur les teneurs en éléments métalliques dans les particules fines et ultrafines collectées dans une zone densément peuplée et estimation de leur impact sanitaire au travers de la bioaccessibilité de ces métaux.

Enfin, nous aborderons les différentes méthodes de prélèvement et d'analyses utilisées pour mener à bien notre étude.

1 Présentation de la zone d'étude

1.1 Contexte géographique

Situé dans le département du Nord (59) de la région Nord-Pas-de-Calais (France), Dunkerque est au cœur de l'Europe du Nord-Ouest, en bordure de la mer du Nord et à proximité de la frontière franco-belge (Figure 17). Avec une superficie de 255 km², la Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD) est composée de 18 communes et de 210 000 habitants (www.communaute-urbaine-dunkerque.fr/).

Quatrième région industrielle française après l'Ile de France, Rhône-Alpes et les Pays-de-la-Loire, le Nord-Pas-de-Calais occupe des positions solides dans de nombreux secteurs (1er pour la sidérurgie, l'industrie du verre et le ferroviaire, 2ème pour l'automobile, le papier-carton et le textile) (PSQA 2010). Dunkerque est un territoire industrialo-portuaire avec des réseaux de transport routier, autoroutier, ferroviaire et maritime très importants (à proximité de la route maritime la plus fréquentée du monde – plus de 600 navires par jour – le Détroit

du Pas-de-Calais). La zone industrielle et portuaire est localisée sur la partie ouest et nord-ouest de Dunkerque. Son port (17 km de côte) est le 3ème port français en terme de capacité (51 millions de tonnes de marchandises transportées par an) et il accueille près de 7000 navires par an. Il est également le 1er port français d'importation de minerais et de charbon (12,1 et 8,3 MT, respectivement en 2012) (www.dunkerque-port.fr/).

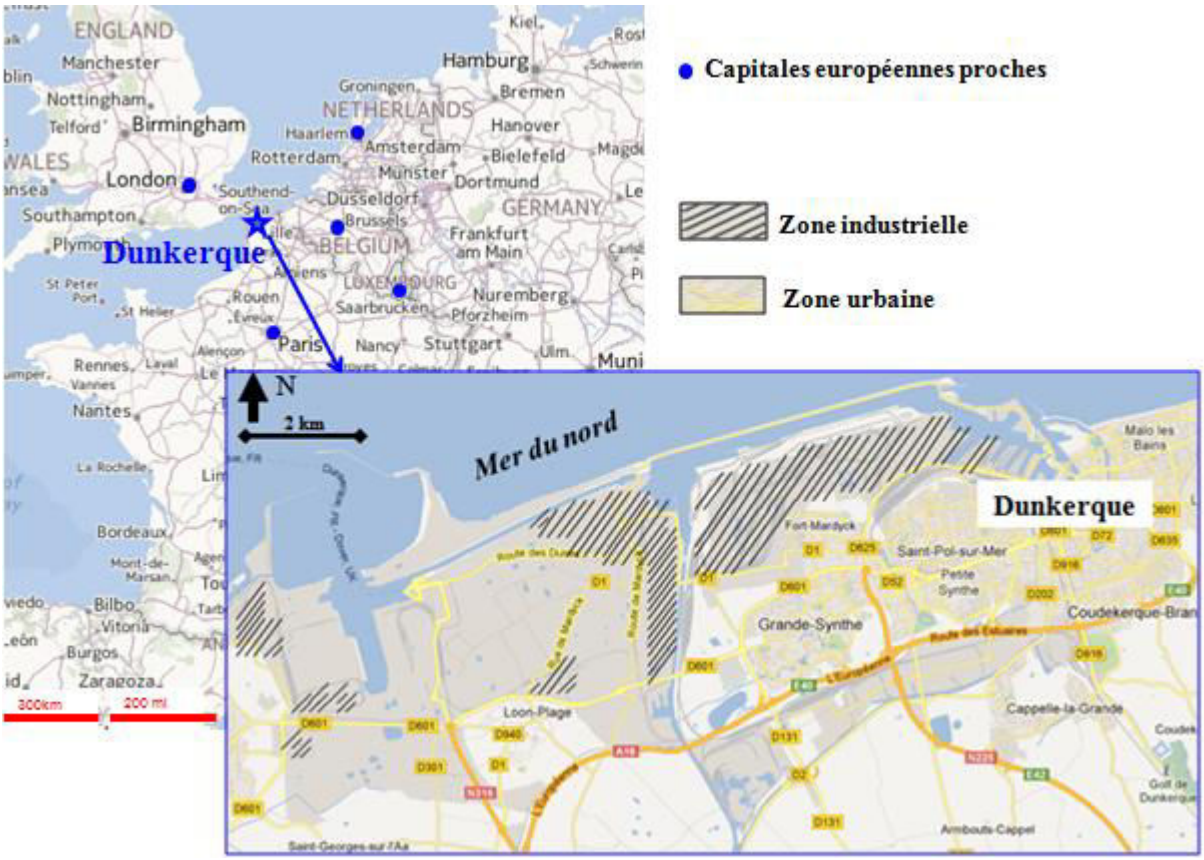


Figure 17: Localisation géographique de Dunkerque.

1.2 Contexte météorologique

Le climat du département du Nord est de type océanique tempéré avec des amplitudes thermiques faibles et un ensoleillement réduit (1900 heures/an à Dunkerque). Les températures moyennes varient entre 4 °C (en hiver) et 17 °C (en été). La hauteur des précipitations mensuelles varient de 42 à 82 mm, avec une moyenne annuelle de 650 mm à Dunkerque (Figure 18). Le nombre de jours avec pluie est d'environ 120 par an.

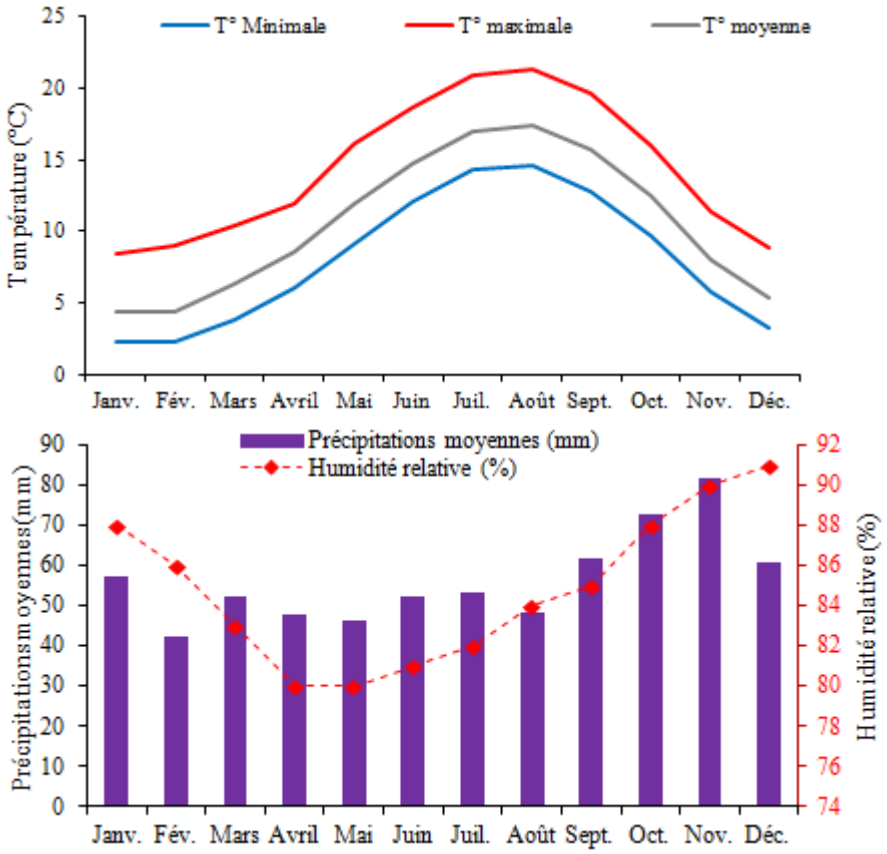


Figure 18: Moyennes mensuelles des températures, précipitations et de l'humidité relative à Dunkerque entre 1961 à 1990 (www.infoclimat.fr/).

Le climat de la région est caractérisé par la prédominance des vents provenant du secteur Sud-Ouest, mais les vents marins de secteur Nord-Est restent assez fréquents (Figure 19).

Les épisodes de brise de terre et de brise de mer (Annexe 6) se produisent assez fréquemment sur le littoral dunkerquois (Rimetz-Planchon *et al.,* 2008 ; Marris, 2012). S'il y a émissions de polluants sur le littoral, la brise de terre est généralement favorable à la dispersion des polluants vers la mer. En revanche, les « brises de mer » et les vents du secteur Nord-Est (moins fréquents) les ramènent vers la terre, entrainant souvent des épisodes de pollution dans l'agglomération urbaine. Ces phénomènes sont favorables à une accumulation de particules de différentes sources (Augustin *et al.,* 2006; Talbot *et al.,* 2007), notamment industrielles.

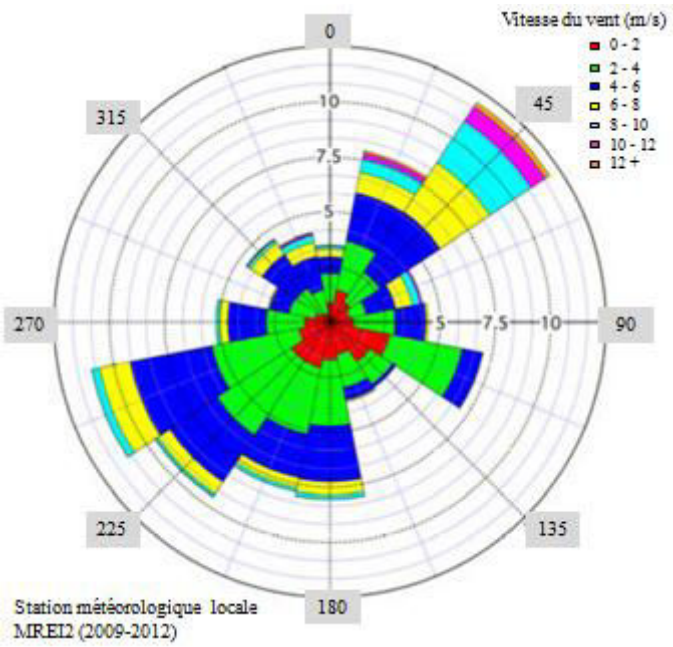


Figure 19: Rose des vents sur le littoral dunkerquois de 2009 à 2012 (Marris, 2012).

1.3 Pollution atmosphérique dans le dunkerquois

1.3.1 Impact de la pollution de l'air sur la santé publique

La Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant « la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe » a fixé des valeurs limites d'exposition à la fois pour la concentration annuelle (40 µg/m³) et la concentration journalière (50 µg/m³). Cette dernière valeur ne doit pas être dépassée plus de 35 fois au cours d'une même année civile (directive 2008/50/CE). En octobre 2010, la France a reçu une mise en demeure de la Commission européenne pour non-respect des valeurs limites de qualité de l'air applicables aux PM_{10} (en vigueur depuis 2005), qui continuent d'être dépassées dans 16 zones françaises. Plus récemment (Août 2012), le bilan annuel sur la qualité de l'air, rendu public par le ministère de l'Ecologie français, a rapporté que « près de 12 millions de Français ont vécu en 2011 dans des zones où la pollution en PM_{10} excédait les normes européennes » et que le Nord-Pas-de-Calais est l'une des régions fortement affectée par cette dégradation de la qualité de l'air.

En effet, les épisodes de pollution par les PM_{10} sont assez fréquents dans la région, entraînant le dépassement de la valeur limite journalière. Le nombre de jours de dépassement dans la région variait de 36 à Grande-Synthe à 56 à Roubaix en 2011 (Plan de Protection de

l'Atmosphère, PPA 2013).

Une surexposition aux particules fines ou poussières est par conséquent fréquemment présente dans la région (Figure 20), ce qui fait peser sur ses habitants des risques sérieux de santé publique: atteintes fonctionnelles respiratoires, affections respiratoires chroniques (notamment la bronchite chronique obstructive) et déclenchement de crises d'asthme (DREAL 2012).

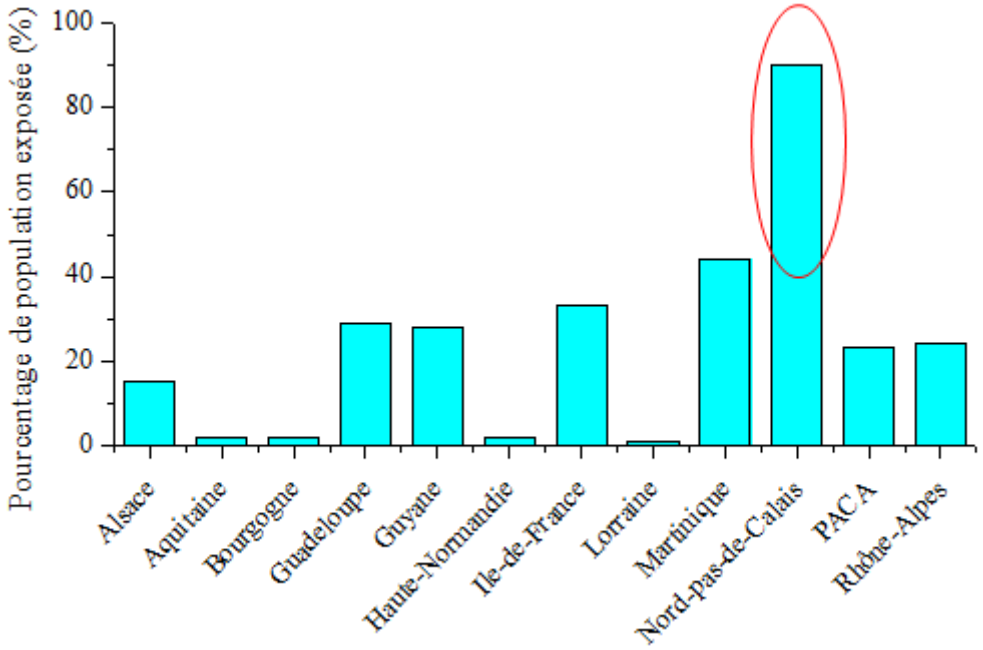


Figure 20: Estimation en pourcentage de la population en région exposée au dépassement de la valeur limite journalière des PM_{10} (plus de 35 jours par an supérieurs à 50 µg/m^3) en 2007 (Source AASQA).

Les dépassements des valeurs limites seraient, selon l'OMS, la cause de 400 000 morts prématurées par an en Europe, dont environ 42 000 en France, soit 5% des décès chaque année. Une étude antérieure réalisée dans le cadre du programme de recherche PRIMEQUAL (programme de recherche inter-organismes pour une meilleure qualité de l'air à l'échelle locale), auprès de plus de 500 personnes représentatives de la Communauté urbaine de Dunkerque (CUD), a permis d'évaluer la perception de la pollution par les dunkerquois (Bonnefoy *et al.,* 2003). Selon cette enquête, la pollution atmosphérique est reconnue généralement par les habitants comme un problème environnemental majeur de leur région. La dégradation de la qualité de l'air est notamment plus ressentie chez les populations qui habitent à proximité des installations industrielles.

1.3.2 Les émissions de particules dans le Dunkerquois

La région Nord-Pas-de-Calais (NPdC) représente 8,1 % des émissions de poussières en France (DREAL 2010). La cartographie du cadastre des émissions de particules atmosphériques dans la région est représentée sur la figure 21. Les agglomérations lilloise et dunkerquoise (zones plus foncées sur la carte) sont les plus émettrices en particules de la région, la zone dunkerquoise contribuant à environ 50% des émissions, toutes sources confondues (industrie, trafic routier, chauffage urbain) (DREAL, 2009). La pollution atmosphérique dans l'agglomération dunkerquoise est largement affectée par la forte densité d'établissements industriels et le trafic routier (Ledoux *et al.,* 2004 ; Lamaison, 2006 ; Ledoux *et al.,* 2006; Garçon *et al.,* 2006; Choël *et al.,* 2007 ; Alleman *et al*., 2010).

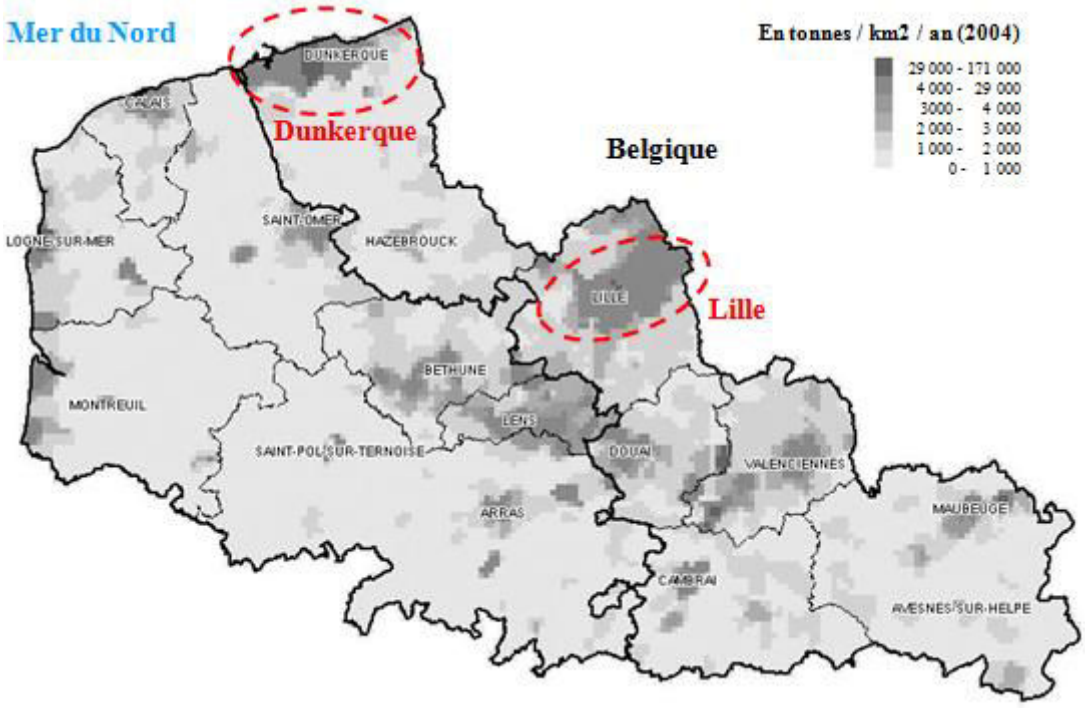


Figure 21: Les émissions de particules en suspension dans le Nord-Pas-de-Calais, toutes sources confondues (ATMO Nord-Pas-de-Calais, Cadastre des émissions de polluants atmosphériques – 2006).

1.3.2.1 Les sources industrielles

Durant ces dernières années, les rejets de poussières par les industries du NPdC sont passés de 7301 tonnes en 2004 à 4517 tonnes en 2011, soit une baisse de 39 % (Figure 22). Cette baisse peut avoir différentes causes comme l'amélioration des systèmes de filtration ou de combustion. Cette diminution peut être aussi être liée à la réduction, voire à la cessation

d'activité d'établissements tels que la Raffinerie des Flandres à Loon-Plage (DREAL 2012).

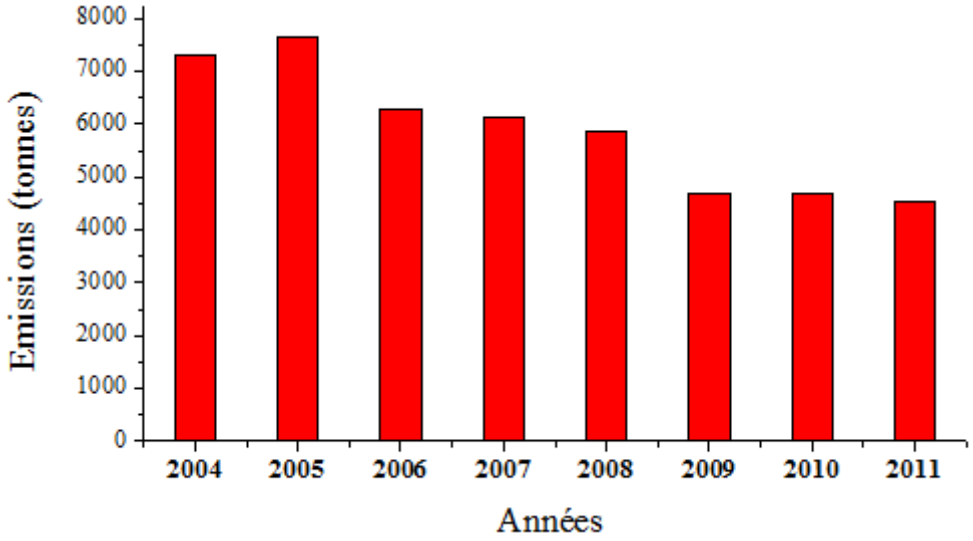


Figure 22: Rejets de poussières par les établissements industriels du Nord-Pas-de-Calais (DREAL 2011-12)

Le secteur industriel est le principal émetteur de polluants atmosphériques de la région dunkerquoise (Annexe 7), les rejets ayant lieu majoritairement dans la zone industrialo-portuaire (au Nord-Ouest de l'agglomération) et sont issus d'installations de l'industrie lourde (sidérurgie, métallurgie, production d'énergie et pétrochimie) et des activités portuaires, notamment de déchargement de minerais. Parmi les émetteurs industriels figure en particulier une importante plate-forme de sidérurgie – métallurgie (Arcelor-Mittal) qui contribue à plus de 60% des émissions de particules sur le Dunkerquois.

Le Registre français des émissions polluantes (IREP) enregistre des données déclarées chaque année par les exploitants des installations industrielles, afin de réaliser les synthèses nationales sur la qualité de l'air et de justifier du respect par la France de ses engagements internationaux en matière d'environnement. Le Tableau 14 présente les principales sources d'émissions de quelques métaux par certaines entreprises dunkerquoises en 2011. Les données manquantes du tableau indiquent que les rejets pour ces éléments n'ont pas été évalués. Les résultats montrent l'importance des sources sidérurgiques et métallurgiques de la zone dunkerquoise sur les teneurs en métaux au niveau national.

Tableau 14: Principaux émetteurs industriels de quelques métaux dans le Dunkerquois (kg/an) en 2011 (IREP: http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php)

Etablissements dunkerquois (Activité)	Emissions (Kg / an)								Poussières (tonnes / an)
	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	
Arcelor Dunkerque (Sidérurgie, métallurgie, coke)	29	223	444	1 190	3 140	72	7 330	1 610	2 850 (2011)
Ascométal (Production d'aciers spéciaux)			309	350	2 600	235	290	3 250	56,85 [a]
Comilog Dunkerque (Sidérurgie, métallurgie, coke)					2 840			489	13,33 [a]
Glencore (Production de ferromanganèse)	70	19			5 330		440	414	261 (2008)
Dk6 (Production d'électricité)	23						348		98,88 [a]
TOTAL (Région Nord - Pas-de-Calais)	1 018	280	1 744	2 075	15 084	570	6221	15 997	3 409
TOTAL – France [b]	4 200	2 200	14 600	14 000		51 000	59 300	116 000	

[a] Rapport IRE DRIRE, 2007
[b] Emissions en France métropolitaine (industrie manufacturière et transformation d'énergie) pour l'année 2011 (CITEPA 2012)

La figure 23 présente les contributions relatives aux concentrations en éléments présents dans les PM_{10} Dunkerquoises, déterminées en 2005 à partir du modèle source – récepteur PMF (Positive Matrix Factorization) (Lamaison, 2006). Cette étude a permis d'identifier et d'évaluer l'impact des sources d'émissions industrielles sur la pollution atmosphérique. Elle montre la contribution importante des sources industrielles sur les teneurs élémentaires dans les particules atmosphériques du dunkerquois. Selon le modèle, les éléments réglementés As, Cd et Pb sont majoritairement émis par l'industrie sidérurgique et métallurgique, le Ni étant lié principalement à la pétrochimie (50% des émissions). L'arsenic proviendrait à 16% de la sidérurgie et à 20% de l'usine de ferromanganèse. La sidérurgie et la production de ferromanganèse contribuerait également à 34 et 21 % du Cd, respectivement. Le plomb serait émis à plus de 40 % par l'usine sidérurgique et à près de 20 % par l'usine de ferromanganèse. L'As et Ni seraient également liés à la remise en suspension de poussières à partir de sols historiquement contaminés, à 20 et 26%, respectivement.

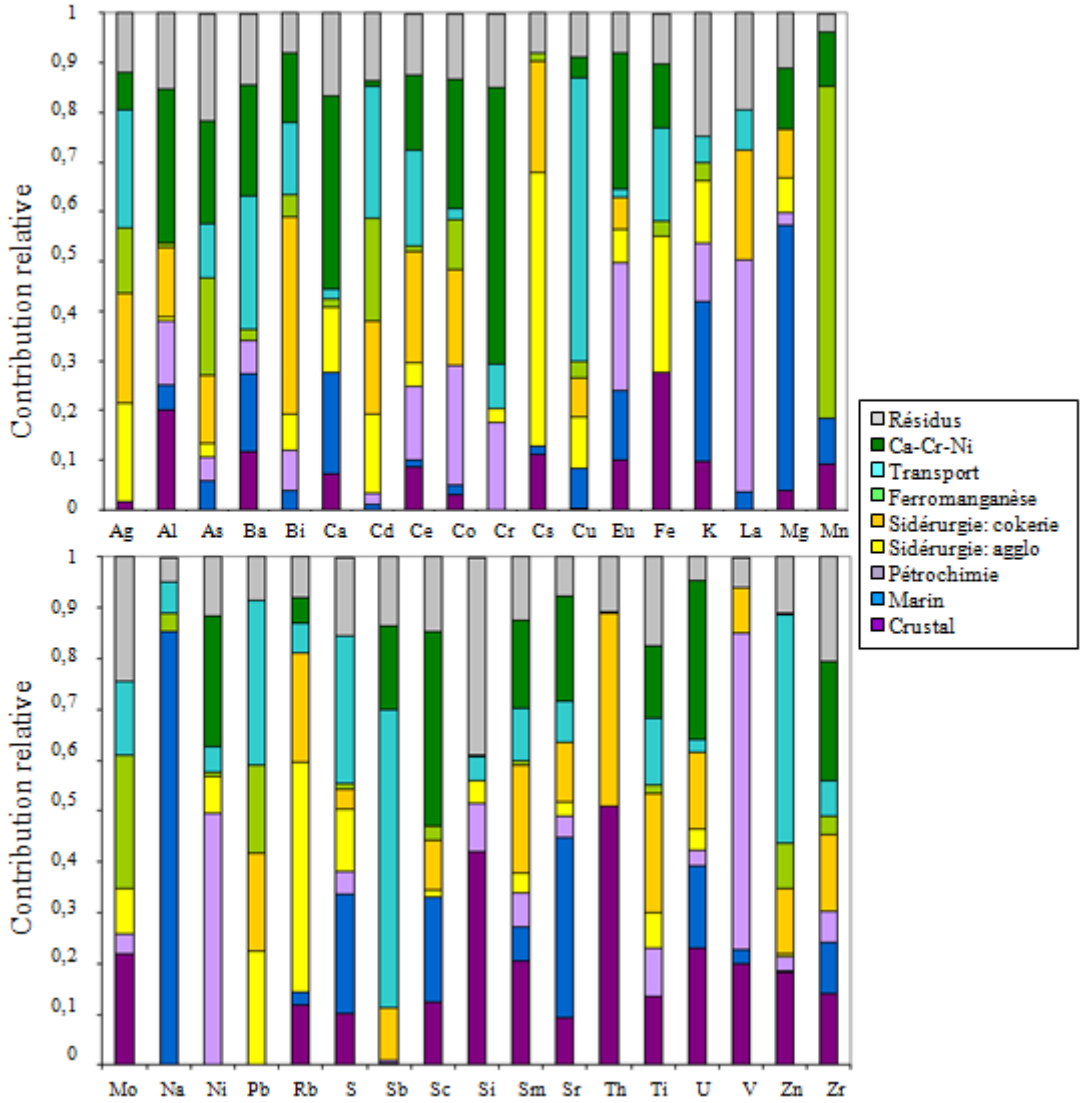


Figure 23: Contribution relative de chaque source aux concentrations en éléments présents dans les PM_{10} de Dunkerque (modèle PMF ; Lamaison, 2006). Les résidus correspondent aux parties inexpliquées par le modèle. Ca-Cr-Ni : Source non clairement identifiée de production de particules enrichies en Ni et Cr.

1.3.2.2 Les sources urbaines et le transport

En milieu urbain, les sources de polluants sont principalement liées au chauffage (sources stationnaires) et au transport (sources mobiles). Une enquête réalisée par le cabinet BASIC pour le compte de la DREAL a permis de faire un inventaire sur le parc de chauffage de la région NPdC en 2012 (DREAL/BASIC 2011). Selon cette étude (Tableau 15), la région est fortement caractérisée par l'utilisation du chauffage au gaz naturel en croissance de 60 % en 2008 à 63 % en 2012. Le recours au gaz naturel (peu émissif en particules) est très élevé dans l'agglomération Dunkerquoise (65 %). Par contre, la combustion de produits fossiles (type de

chauffage le plus émetteur en polluants) ou de bois est moins diffusé à Dunkerque (10 % au total pour le fioul et le charbon). Le chauffage a donc un poids relatif faible en termes d'émissions de particules dans le Dunkerquois et les sources mobiles seraient donc les principales sources urbaines.

Tableau 15: Energie principale utilisée pour le chauffage dans l'agglomération Dunkerquoise (DREAL/Basic 2012)

Type de chauffage	Taux de recours (%)
Chauffage urbain	6
Gaz naturel	65
Fioul	7
Electricité	17
GPL	1
Bois	3
Charbon	1
Autres	0,2
Totale	**100**

Dans la région NPdC, 99 % des polluants émis par les transports proviennent de la route (PPA 2002). En raison de ses spécificités portuaires et industrielles, qui induisent des rejets dans l'atmosphère de la part des navires et des convois ferroviaires à traction diesel, cette proportion est vraisemblablement moindre à Dunkerque. Le réseau de voirie de la CUD est très développé avec une longueur de 1050 km dont 650 km de voies communautaires. Les deux axes routiers majeurs de l'agglomération sont l'autoroute A16 (~30 000 véhicules/jour) qui permet une liaison directe entre la Belgique et le tunnel sous la Manche et la RN225 qui prolonge l'autoroute A25 Lille-Dunkerque (~40 000 véhicules/jour) (Figure 17). Les activités portuaires et industrielles sont à l'origine d'importants flux de trafic de poids lourds sur les principaux axes routiers de l'agglomération.

Une enquête réalisée en 1991 (PDU 2002), dans le cadre de la préparation du Plan de Déplacements Urbains de la Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD) fait apparaître que les dunkerquois effectuent chaque jour 731 000 déplacements correspondant à 3,6 déplacements / jour / habitant (quel que soit le mode de transport), ce qui est supérieure à la moyenne nationale (3,2). L'agglomération est caractérisée par une forte prédominance des déplacements en voitures particulières (Figure 24).

Les émissions de polluants liées aux transports sont généralement reléguées au second plan à cause de la densité industrielle de l'agglomération. La pollution due au trafic routier peut cependant être prépondérante, selon les conditions météo locales, en raison de la proximité

des grands axes routiers que nous signalions précédemment (en particulier sur l'A16 et au niveau des échangeurs) et en raison de la densité de circulation dans les artères du centre ville. L'activité portuaire de Dunkerque (et dans une moindre mesure, son activité industrielle) génère en plus d'importants flux de trafic « poids lourd » empruntant les principaux axes routiers de l'agglomération dunkerquoise. La circulation des poids lourds est responsable d'une grande part des émissions de polluants, notamment sur l'autoroute A16 (≈ 35 et 60 % des rejets). Les transports publics contribuent pour 2% aux rejets du trafic (PDU 2002).

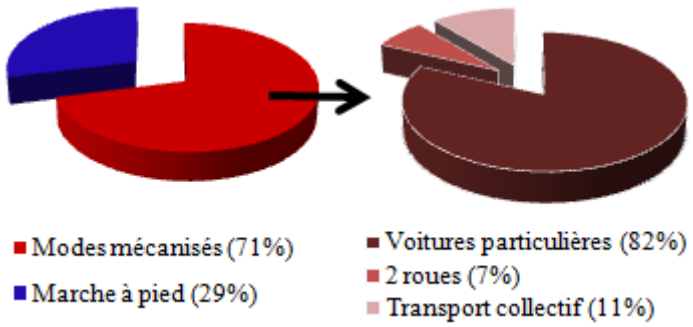


Figure 24 : Taux de déplacements selon le mode de circulation dans la CUD (PDU-Dunkerque 2002).

En termes d'éléments métalliques, la figure 24 montre que le transport contribue majoritairement aux teneurs en Cu (≈55 %) et Sb (≈70 %) dans les particules à Dunkerque (Lamaison, 2006). Un part importante du Zn (≈ 45 %), du Ba, du Pb (≈ 30 %) et du Cd (≈ 25 %) proviendrait également du transport.

Il existe relativement peu d'information sur les émissions de particules dues au trafic maritime. D'après une étude du CITEPA (CITEPA, 1997), basée sur des facteurs d'émissions, le trafic maritime serait responsable de 1,1% des rejets globaux de particules de la zone de Dunkerque (environ 60t par an).

A Dunkerque enfin, contrairement à une idée reçue, les émissions naturelles sont loin d'être négligeables. Selon Lamaison (2006) les sources naturelles contribuent à environ 20% des émissions en métaux (soit 10 % pour les aérosols marins (essentiellement riches en alcalins et alcalino-terreux) et 10% pour les poussières crustales, riches en aluminium et silicium).

Synthèse

L'agglomération dunkerquoise possède une zone industrielle dense (l'une des plus importantes de France), intégrée à la zone urbaine. Vu la part importante de l'activité industrielle dans les bilans d'émission, notamment en particules métalliques potentiellement toxiques et en dépit de rejets automobiles significatifs, cette région peut être considérée comme un site de référence pour l'étude de la pollution atmosphérique en proximité industrielle et de son impact sur la santé.

2 Description des sites d'étude

2.1 Le projet NANO-INDUS

Ce projet (convention ADEME-ULCO n° 11-81-C0089 du 29 septembre 2011) a pour objectif général d'améliorer nos connaissances sur les émissions de certains polluants industriels associés aux particules fines ($PM_{2.5}$ et nanoparticules non intentionnelles). Il s'agit plus particulièrement de fournir d'une part, une description des caractéristiques physico-chimiques des émissions (taille des particules, composition chimique, variabilité temporelle de la source,..) d'une usine métallurgique fabriquant un alliage de ferromanganèse, représentative de l'industrie lourde dans la région de Dunkerque. D'autre part, NANO-INDUS a également pour objectif d'identifier les principaux processus à l'origine de la formation et de l'évolution des particules fines, au sein des panaches émis par les principales cheminées de l'usine.

L'ampleur du Projet NANO-INDUS a nécessité le déploiement d'un panel varié d'instruments de mesure et d'analyses performantes avec plusieurs partenaires français et européens. L'ensemble des paramètres mesurés et les techniques utilisées avec leur résolution temporelle sont présentés en annexe 8.

Une collaboration avec la société Glencore Manganèse France a été établie dans le cadre du projet NANO-INDUS (2011-2013, financement ADEME). Le choix du site « Glencore » de Grande-Synthe repose sur le fait que l'usine utilise un procédé industriel suffisamment répandu dans ce secteur d'activité pour que les résultats soient aisément transposables. L'usine est de taille limitée, ne comportant qu'un seul atelier d'agglomération et un four unique, ce qui réduit le nombre d'émissions canalisées (cheminées) et simplifie donc le système d'étude par rapport à un grand complexe métallurgique.

2.2 L'usine de ferromanganèse : Glencore Manganèse France (ex VMF)

2.2.1 Présentation de l'usine

Initialement Société Européenne d'Alliage pour la Sidérurgie (SEAS) puis Rio Doce Manganèse Europe (RDME), la société a pris le nom de Vale Manganèse France (VMF) en septembre 2008. Elle devient Glencore Manganèse France en juillet 2012, après acquisition par le groupe Glencore International spécialisé dans la production et la distribution de métaux, de minéraux, de produits pétroliers et agricoles.

Glencore exploite une usine de production d'alliage de fer et de manganèse (capacité de production 150 000 tonnes/an), utilisé en aciérie afin d'améliorer la qualité mécanique de l'acier. L'unité située à Dunkerque est implantée à Grande-Synthe (depuis 1991) sur un territoire d'environ 12 ha, situé entre le bassin de Mardyck à l'ouest et le site sidérurgique ARCELOR-MITTAL à l'est (Figure 25).

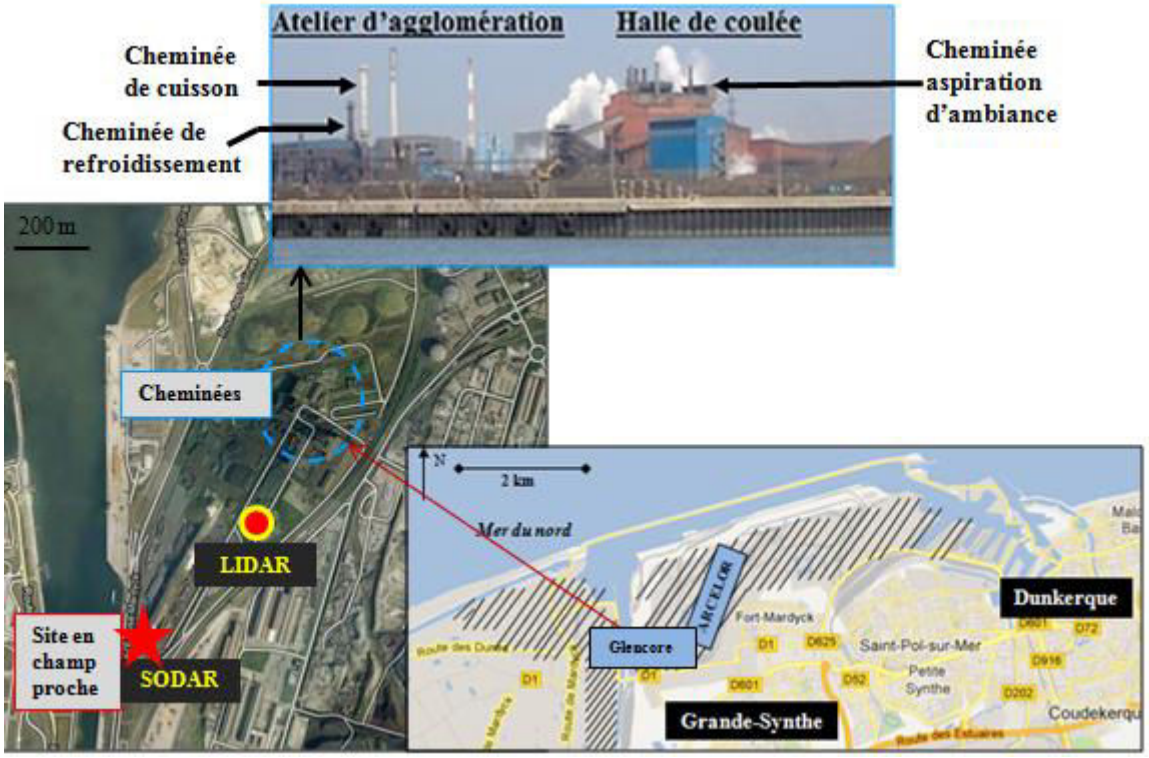


Figure 25: Localisation des sites de mesure et d'échantillonnage.

2.2.2 Procédé industriel et principales sources d'émission

Les matières premières (principalement minerais de manganèse, minerais de fer, charbon (anthracite), coke et castine ($CaCO_3$)), convoyées par bateaux puis par camions, sont stockées

sur le site au niveau du « parc matière » situé au sud des cheminées. L'usine intègre un atelier de formation d'agglomérats de minerai et de coke, suivi d'un procédé électrochimique de formation de l'alliage de fer et de manganèse (Fe-Mn) par fusion-réduction (Figure 26).

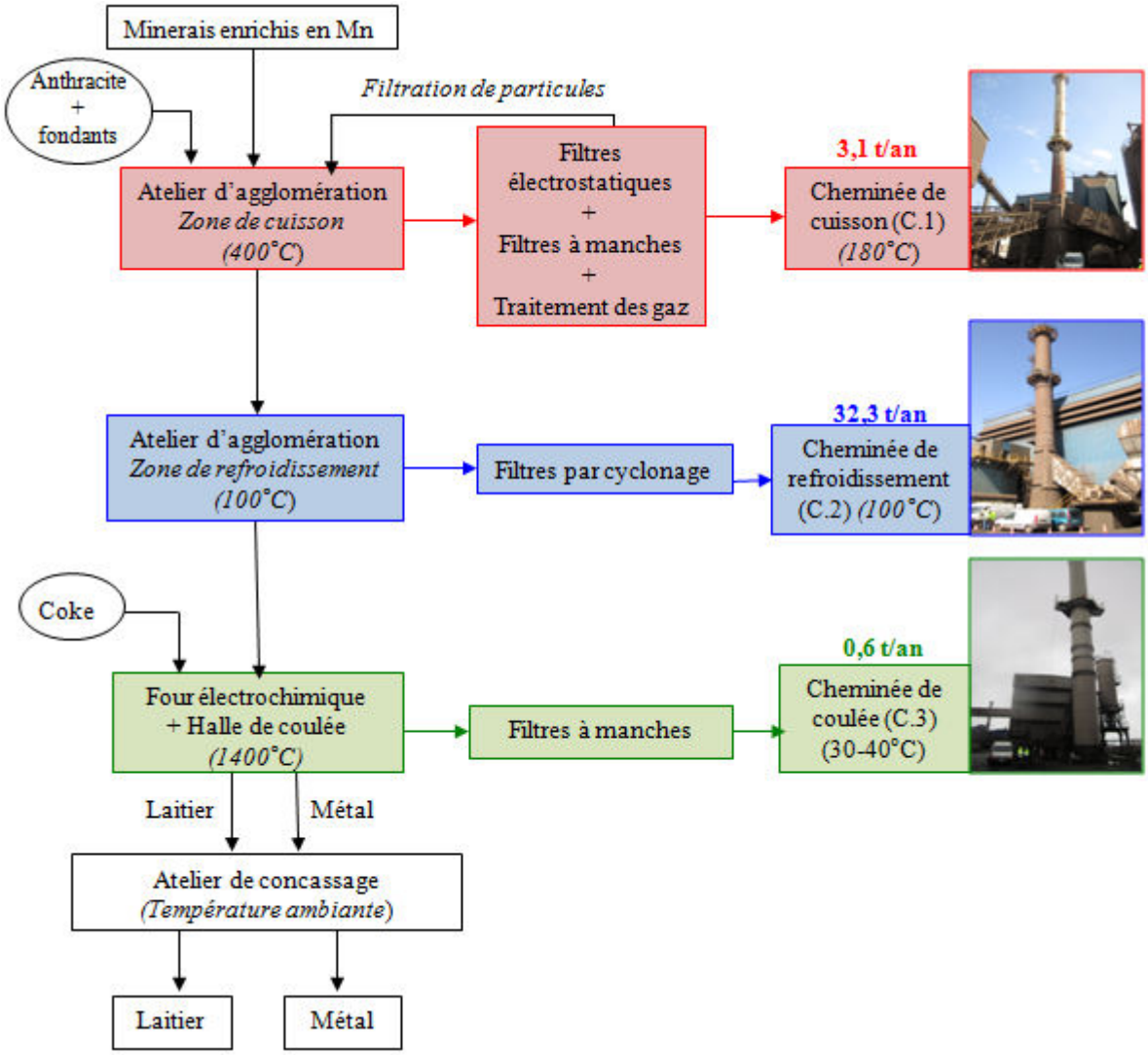


Figure 26: Procédé de fabrication de l'alliage de ferromanganèse chez Glencore Manganèse France (Marris, 2012).

L'atelier d'agglomération permet de préparer la charge du four à partir des matières premières. L'étape d'agglomération comporte une combustion du charbon pour former des boulettes de taille supérieure à 10 cm, résistantes au poids de la charge introduite dans le four électrique. Elles permettent ainsi l'écoulement du monoxyde de carbone (l'un des agents réducteurs) à leur surface, donc la réaction d'oxydo-réduction, sans formation de poches de gaz. C'est une étape de cuisson du mélange minerais - charbon (anthracite) - fondants

(essentiellement constitué de castine : $CaCO_3$), c'est à dire une opération thermique de décomposition des hydrates et carbonates métalliques en oxydes. Le four électrique, alimenté en boulettes d'aggloméré et en coke, permet d'obtenir du ferromanganèse par réduction de la charge (capacités normalisés : 400t/j de Fe-Mn et 340 t/j de laitier). Le laitier est un coproduit du procédé de réduction électrochimique. C'est la gangue du minerai contenant essentiellement des silicates, des aluminosilicates et de la chaux. La réduction électrochimique des oxydes de manganèse et de fer présents dans l'aggloméré est effectuée en apportant l'énergie nécessaire à la réaction d'oxydoréduction (Equation 5) par un arc électrique entre 3 électrodes.

Équation 5: Réaction d'oxydoréduction de l'oxyde de manganèse

$$MnO_2 + 2C \Rightarrow Mn + 2\ CO$$

Cette réaction, exothermique, conduit à la formation de monoxyde de carbone (CO), qui est l'autre réducteur participant à la formation de l'alliage. Aucune émission de particules et de gaz ne se produit durant la réaction du fait du confinement du four et du circuit. Après réduction, le produit fini (Fe-Mn) et le laitier sont coulés autour de 1400°C dans des rigoles au niveau de la halle de coulée. Le métal (une centaine de tonnes par coulée) est séparé du laitier par gravité. Le ferromanganèse produit est concassé et criblé avant d'être commercialisé (principalement pour la sidérurgie).

2.2.3 Les émissions canalisées (cheminées)

L'atelier d'agglomération émet en continu et comporte deux cheminées qui sont les plus émettrices de l'usine (Tableau 16): la cheminée dite de «cuisson» (C.1) et la cheminée dite de «refroidissement» (C.2). Une coulée quant à elle dure environ deux heures et s'effectue toutes les 6 heures. Les émissions de la halle de coulée sont donc, au contraire, discontinues.

Tableau 16: Principales caractéristiques des cheminées (Données Glencore - Marris *et al.,* 2012).

Cheminées	Température à l'émission (°C)	Débit moyen (Nm^3/h)	Rejets de Poussières (mg/Nm^3)	Emission (t/an)	Filtration*	Hauteur (m)
Cuisson (C.1)	180	160 000	2 - 3	3,1	E + M	52
Refroidissement (C.2)	100	150 000	30 - 35	32,3	C	38
Coulée (C.3)	30 - 40	400 000	0,5 - 1	0,6	M	40

* E : électrofiltres, M : filtres à manches, C : séparateur-cyclone

- **Cheminée de cuisson**

Il s'agit de la plus haute cheminée du site (52 m) qui reçoit le flux gazeux issus de l'aspiration des deux premiers tiers de la chaîne d'agglomération. Les gaz sont traités avant leur rejet par un filtre électrostatique à 3 champs, en série avec un filtre à manches. Les poussières collectées dans l'électrofiltre sont réinjectées dans le procédé avec la fraction fine de l'aggloméré. Afin de traiter les émissions de polluants gazeux (SO_2, dioxine et Hg), de l'argile et de la chaux sont directement injectées dans le flux gazeux provoquant ainsi une réaction chimique sur les manches du filtre (formation d'un gâteau). Le diamètre d'efficacité maximale de collection du système de dépoussiérage utilisé au niveau de cette cheminée étant d'environ 1 µm (Figure 27), cette cheminée émet principalement par conséquent des particules submicroniques (≤ 1µm). Les émissions de poussières à la cuisson sont estimées en moyenne à 3,1 t/an avec un débit moyen de 160 000 Nm^3/h.

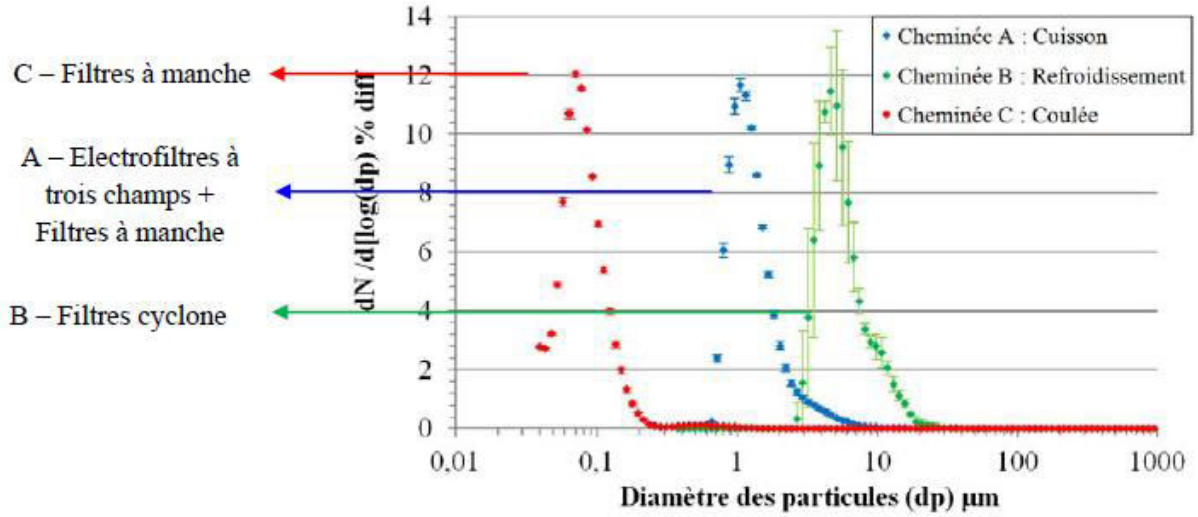


Figure 27: Distribution granulométrique des particules collectées au niveau des systèmes de filtration des conduits de cheminée de Glencore Manganèse France (Marris, 2012).

- **Cheminée de refroidissement**

Dans cette partie du procédé d'agglomération, l'aggloméré de ferromanganèse formé est refroidi dans un souci de protection thermique des équipements. L'aspiration du dernier tiers de la chaîne d'agglomération dirige donc le flux gazeux vers cette cheminée dite « de refroidissement ». Les gaz et les poussières sont traités par un filtre cyclonique avant d'être rejetés. Ce système est moins efficace que celui utilisé pour la cheminée dite de cuisson. Cette cheminée fonctionne à un débit moyen de 150 000 Nm^3/h et elle est la plus émettrice de l'usine (en moyenne 32,3 t/an). Ceci est notamment lié au diamètre d'efficacité de collection

du système de dépoussiérage relativement élevé (≈ 5 µm) au niveau de cette cheminée (Figure 27). Les particules émises à la sortie de cette cheminée contiennent donc une fraction grossière, de taille supérieure au micron.

- **Cheminée de coulée**

Les gaz issus du four transitent, lors d'une opération de vidange de celui-ci appelée « coulée », dans un dispositif de lavage des gaz (injection d'eau à haute pression), puis sont brulés au niveau d'une torchère (cheminée), étant donné leur teneur élevée en monoxyde de carbone (70% de CO, 20 % de CO_2 et 10 % de H_2 environ). Les poussières collectées dans l'eau de lavage sont séparées par floculation et décantation, puis filtrées et récupérées sous forme de boues. Du fait des températures (1400 °C) et des débits (400 000 Nm^3/h) relativement élevés lors de la coulée, les émissions diffuses générées en sortie de four sont captées par une aspiration d'ambiance. Ces émissions sont traitées en amont de la sortie de la cheminée à l'aide d'un filtre à manches. La cheminée dite « de coulée » émet en moyenne 0,6 t/an avec un débit moyen de 400 000 Nm^3/h. Avec un diamètre d'efficacité de collection du système de dépoussiérage d'environ 0,1 µm, cette cheminée émet principalement des particules ultrafines (Figure 27). Leur formation, vraisemblablement par condensation des gaz émis lors de l'opération de coulée, peut être liée à la température élevée régnant au sein du four (1400 °C) et au refroidissement brutal qui se produit lors de la coulée.

2.2.4 Les émissions diffuses

Les principales sources diffuses regroupent les émissions dues au stockage, au trafic sur le site (ré-envol de poussières) et les émissions liées aux procédés dans les ateliers (Tableau 17). Ces sources diffuses émettent principalement des particules grossières, à l'exception des émissions se produisant lors de la coulée qui s'effectue à haute température.

Tableau 17: Les principales émissions diffuses dans l'usine Glencore Manganèse France

Sources	Causes
Stockage de matières premières et d'agglomérés de manganèse	Travaux mécaniques (concassage, ...) entrainant le réenvol de poussières.
Trafic	Déplacements d'importants volumes de matière par des chargeuses vers les ateliers (réenvol de poussières)
Procédé	Manutention des matières entre ateliers et coulée du métal et du laitier.

2.3 Site à proximité industrielle : champ proche

La campagne de mesure entreprise durant le projet NANO-INDUS avait pour objectif de caractériser les fractions fines et ultrafines émises par l'usine métallurgique dans son voisinage immédiat, afin de rendre compte notamment des éventuelles évolutions physico-chimiques pouvant se dérouler au sein du panache. Pour cela, une étude préalable des paramètres météorologiques (direction du vent) de la zone ainsi que deux journées de précampagne (25 janvier et 1er février 2012), correspondant à des directions de vents favorables, ont été effectuées. Il s'agissait de définir au mieux l'implantation du site en champ proche, utilisé lors de la campagne intensive qui a eu lieu en mai-juin 2012. Des mesures effectuées lors de cette précampagne ont également permis d'identifier certaines espèces susceptibles d'être mesurées dans cet environnement en tant que traceur et d'évaluer leurs concentrations. Ces informations ont notamment permis d'ajuster la fréquence des prélèvements lors de la campagne intensive. Pour cette dernière, la plate-forme instrumentée contenant l'ensemble des capteurs mis en œuvre durant NANO-INDUS a finalement été localisée au Sud-Ouest de l'usine Glencore, à environ 700 m des cheminées (Figure 25).

Les conditions météorologiques ont été déterminées en collaboration avec nos collègues du LPCA (ULCO). Des mesures par LIDAR (mesure optique en temps réel) ont permis de suivre l'évolution spatiale et temporelle des panaches de pollution en provenance des cheminées de l'usine, afin de s'assurer qu'ils atteignent bien notre site de mesures lors de conditions météorologiques jugées favorables. Un SODAR (profileur de vent), installé en parallèle avec un anémomètre ultrasonique, placé au niveau de la station de mesures, ont permis de caractériser la dynamique de l'atmosphère par la mesure de profils verticaux des vitesses horizontales et verticales, de la direction et des paramètres turbulents du vent.

2.4 Site urbain sous influence industrielle : le site atelier de Grande-Synthe

La station de mesure est ici localisée dans la commune de Grande-Synthe (20 991 habitants en 2010), une des principales zones urbaines de Dunkerque, située immédiatement au sud de la zone industrialo-portuaire. Le dispositif d'échantillonnage est placé sur le toit du groupe scolaire Victor Hugo-Jacques Prévert (~ 6 m de haut), à environ 1 km des axes majeurs de circulation automobile (N225 à l'Est, A16 au Sud, N1 au Nord et D131 à l'Ouest) et à environ 2 km au Sud du principal complexe industriel de l'agglomération dunkerquoise, au sein duquel se trouve notamment l'usine Glencore (Figure 28).

Figure 28 : Localisation du site atelier de Grande-Synthe par rapport à la zone industrielle.

Les principaux émetteurs industriels les plus proches du site (dans un rayon de 3 km) sont la sidérurgie (ArcelorMittal, Dunkerque), l'usine d'alliage de ferro-manganèse (Glencore), le laminage de tôles fortes (ArcelorMittal, Mardyck) et la pétrochimie (localisée au NE et au NW de notre site). Ces usines sont localisées majoritairement au Nord et Nord-Ouest (Figure 28), tandis que les principales sources liées au transport routier se situent de l'Est au Sud-Ouest.

Synthèse

Les deux sites de prélèvement sélectionnés, au sein même de la zone industrielle et dans la ville de Grande-Synthe présentent des caractéristiques différentiées en termes d'émission de particules. Ces sites sont multi-influencés par des sources notamment industrielles selon les directions de vent principales. Il est donc nécessaire d'effectuer des prélèvements en fonction de ce paramètre afin de pouvoir identifier les sources potentielles de métaux particulaires.

3 Campagne d'échantillonnage des particules

Afin de collecter suffisamment de particules pour les différentes analyses souhaitées (teneurs totales, extraction de la fraction bioaccessible et extraction séquentielle), les échantillonnages des particules sur filtres ont été effectués par différents systèmes d'impaction, mis en œuvre parallèlement lors des campagnes de mesure.

3.1 Prélèvement de particules au sein des cheminées de l'usine métallurgique

Les particules collectées directement au niveau des cheminées de l'usine vont nous permettre d'établir un profil de source de l'usine de ferro-manganèse pour les métaux.

Les échantillonnages de particules dans les conduits des trois cheminées de Glencore (en aval du système de filtration) ont été effectués (Figure 29), en collaboration avec le LECES (Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique), chargé de la vérification des rejets atmosphériques de l'usine, selon les prescriptions de l'arrêté Préfectoral autorisant l'activité industrielle. Les mesures ont été réalisées par prélèvements isocinétiques suivant la norme NF EN 13284-1 ou NF X44-052.

Trois échantillonnages ont été effectués pour chacune des cheminées des ateliers de cuisson, de refroidissement et de coulée, lors de trois journées de prélèvement en juin, juillet et septembre 2012. Les particules sont collectées en fonction de leur granulométrie, sur des filtres en téflon (Mitex : 25 mm et 47 mm pour le filtre backup) équipant des impacteurs en cascade (Dekati®) 13 et 3 étages, sauf pour la cheminée de coulée. Pour cette dernière cheminée, seul le premier prélèvement a été effectué à l'aide d'un impacteur 13 étages du fait des trop faibles masses collectées sur les filtres. Afin de pouvoir collecter assez de matière, les prélèvements suivants ont été réalisés avec un impacteur 3 étages, sur une durée de prélèvement plus longue. Les débits et les diamètres de coupure des impacteurs en cascade utilisés sont indiqués dans le Tableau 18. Afin de limiter les contaminations, les filtres préalablement lavés à l'acide et séchés sont montés dans les impacteurs en salle blanche (au laboratoire) avant de se rendre sur le site.

Cheminée	Impacteurs	Durée (min)	Nombre d'échantillons	Nombre de filtres
Cuisson	13 et 3* étages	[45-60] et [10-25]*	3	51
Refroidissement		[20-35] et [5-20]*		51
Halle de coulée	13 étages	[60]	1	25
	3 étages*	[20-75]*	3	
			Total : 16	**Total : 127**

* : prélèvements par impacteur 3 étages

Figure 29: Durée des prélèvements en cheminées et nombres d'échantillons collectés.

Tableau 18: Diamètres de coupure des impacteurs en cascade utilisés pour les prélèvements en cheminées

DEKATI 13-étages (10 L/min)													
Etages	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$D_{50\%}$ (µm)	*0,03*	*0,06*	*0,10*	*0,16*	*0,27*	*0,40*	*0,63*	*0,98*	*1,64*	*2,45*	*4,08*	*6,82*	*10,11*

DEKATI 3-étages (30 L/min)						
Etages	Filtre backup		1		2		3
$D_{50\%}$ (µm)	-		*0,1*		*1*		*10*

3.2 Campagnes intensives de prélèvement de particules en champ proche de l'usine métallurgique

3.2.1 Prélèvement par impaction en cascade

Durant la campagne intensive (du 15 mai au 6 juin 2012) en champ proche, des particules ont été collectées en fonction de leur granulométrie à l'aide d'impacteurs DEKATI® 13-étages et 3 étages, fonctionnant à un débit de 30 et 12 L/min, respectivement. Des filtres en polycarbonate (Whatman) de 25 mm et de 47 mm (filtre backup) ont été utilisés. Lors de cette campagne, nous avons mis en œuvre en plus des impacteurs employés lors des prélèvements en cheminée (en configuration identique), un 2ème DEKATI® 3-étages dont les diamètres de coupures sont indiqués dans le Tableau 19.

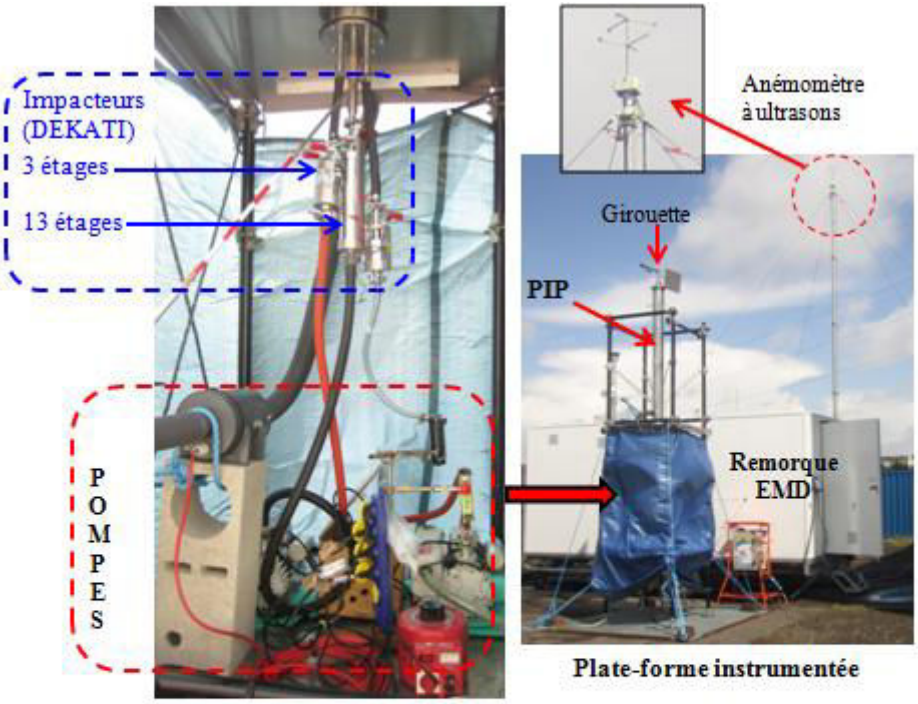
Tableau 19: Diamètres de coupures du 2ème DEKATI® 3-étage mis en œuvre lors de la campagne de mesure en champ proche.

DEKATI 3-étages (12 L/min)				
Etages	Filtre backup	1	2	3
$D_{50\%}$ (µm)	-	*1*	*2,5*	*10*

Les prélèvements ont été effectués à une hauteur de 6 m par l'intermédiaire d'un PIP (Préleveur Isocinétique de Particules), collectant, avec une efficacité › 50%, les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 4 µm (valeur calculée pour des particules sphériques minérales de masse volumique 4g.cm^{-3}). Le PIP est muni d'une girouette permettant une collection parallèle à la direction du vent local, ceci afin de limiter les pertes dues à un écoulement de l'air perpendiculaire à la tubulure d'aspiration (Figure 30).

Stratégie de prélèvement : les prélèvements ont duré 24 à 48 heures en fonction des directions des vents durant 23 jours consécutifs. L'impacteur 3-étages, équipé d'un étage coupant à 0,1 µm prélève durant 24 heures, alors que l'impacteur 13-étages et celui de 3-étages équipé d'un étage coupant à 1 µm, prélèvent durant 48 heures. Cependant, en conditions de vents favorables, c'est-à-dire lorsque le vent local s'orientait au secteur Nord-Est, où est située l'usine Glencore, les filtres des 3 impacteurs étaient remplacés de manière anticipée par de nouveaux filtres. Les 3 impacteurs étaient ainsi redémarrés simultanément

afin de prélever des particules provenant *A Priori* spécifiquement de l'usine Glencore. Le changement des filtres a été soigneusement effectué sous une hotte à flux laminaire installée à l'intérieur d'une remorque située sur le site d'échantillonnage (remorque instrumentée de l'EMD - Figure 30), pour limiter les contaminations.



Cheminée	Dédit (L/min)	Nombre d'échantillons	Nombre de filtres
13-étages	30	12	156
3-étages (0,1 µm)	12	18	72
3-étages (1 µm)		11	44
		Total : 41	Total :272

Figure 30: Plate-forme instrumentée, dispositif et nombre de prélèvements par impaction en cascade durant les 23 jours de campagne intensive.

3.2.2 Prélèvement par barbotage

Afin de réduire le risque d'évolution des polluants particulaires sur le substrat de collection (oxydation, condensation, volatilisation,…) durant l'échantillonnage dans l'air ambiant (Chang *et al.,* 2000 ; Turpin *et al.,* 2000), nous avons également testé une méthodologie de prélèvement par piégeage direct en solution. Il s'agit d'un système développé spécifiquement

pour le projet NANO-INDUS (ano-Indus de prélèvement *In Situ* des particules fines par barbotage direct au sein d'une solution physiologique (solution Gamble), simulant le fluide pulmonaire.

Comme nous l'avions souligné dans le chapitre 1, l'une des difficultés du prélèvement par barbotage est la faible efficacité de piégeages des particules les plus fines (PM_1) alors que des travaux récents (Niu *et al.,* 2010) ont montré que la bioaccessibilité des métaux augmente avec la diminution de la taille des particules. Afin de limiter ce problème, nous avons mis au point un système permettant d'augmenter le temps de contact entre les particules et la solution et d'améliorer ainsi l'efficacité de captage des particules. Cette méthode a fait l'objet d'un développement et d'une optimisation à travers des expériences de test en laboratoire et sur le terrain (Annexe 9).

3.2.2.1 Stratégie de prélèvement lors de la campagne intensive

Parallèlement à l'impaction en cascade, des prélèvements par barbotage dans une solution Gamble ont donc été effectués pour 2 périodes de vents favorables (vents NE). Le système est constitué d'une tête de prélèvement de $PM_{2,5}$ (Figure 31), suivie de 2 flacons laveurs (placés en série), contenant chacun 50 ml de solution Gamble sur un lit de billes en téflon. Deux voies en parallèle avec la même solution de barbotage (Gamble), à un débit d'air de 3 l/min durant 24 à 48 h, ont été utilisées pour s'assurer de la répétabilité des mesures. Le matériel préalablement préparé était stocké au LPCA (ULCO) et les solutions Gamble étaient toujours préparées la veille du prélèvement (voir paragraphe 5.1.1). Etant donnée la quantité de poussières présente dans la zone, les barboteurs étaient couvert de sacs en plastiques doublés pour minimiser les contaminations. Des mesures de blancs de terrains (flacons contenant la solution Gamble) furent également effectuées lors de chaque série de prélèvement.

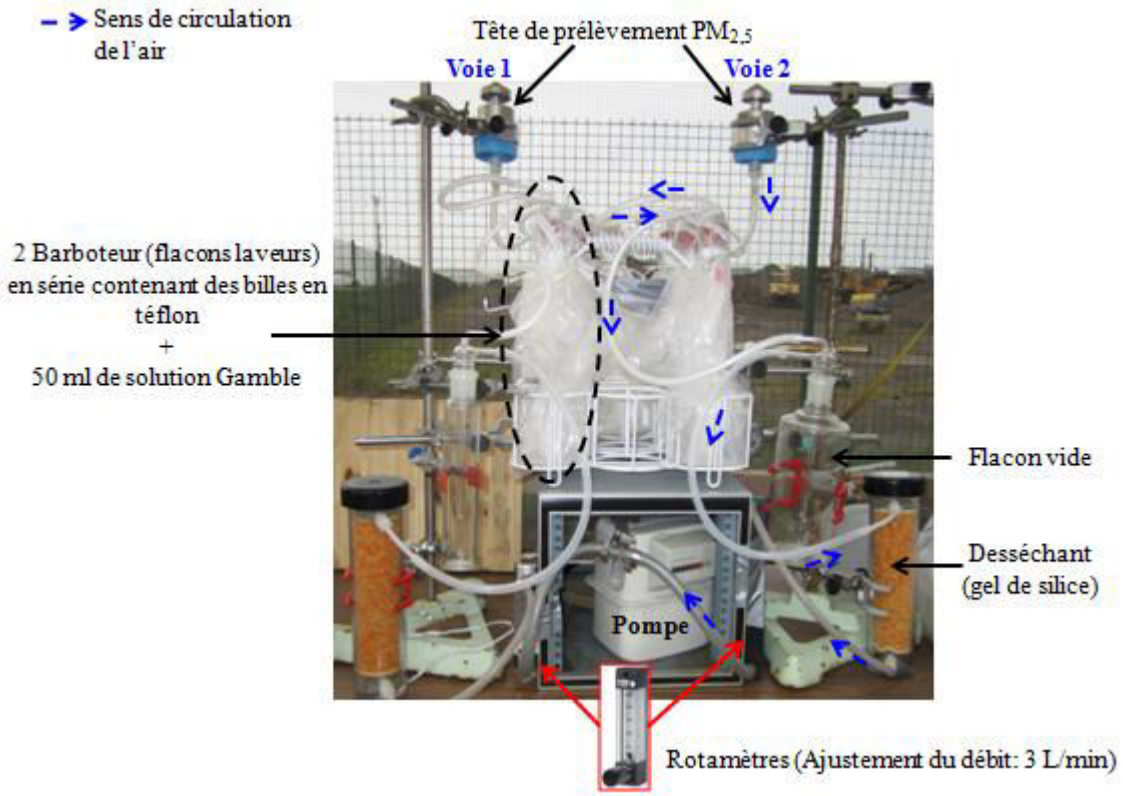


Figure 31: Dispositif de prélèvement par barbotage lors de la Campagnes intensives.

Afin de valider les résultats obtenus avec la méthode de barbotage, les données seront comparées à celles obtenues par impaction sur filtres.

3.2.2.2 Récupération de la fraction soluble des métaux

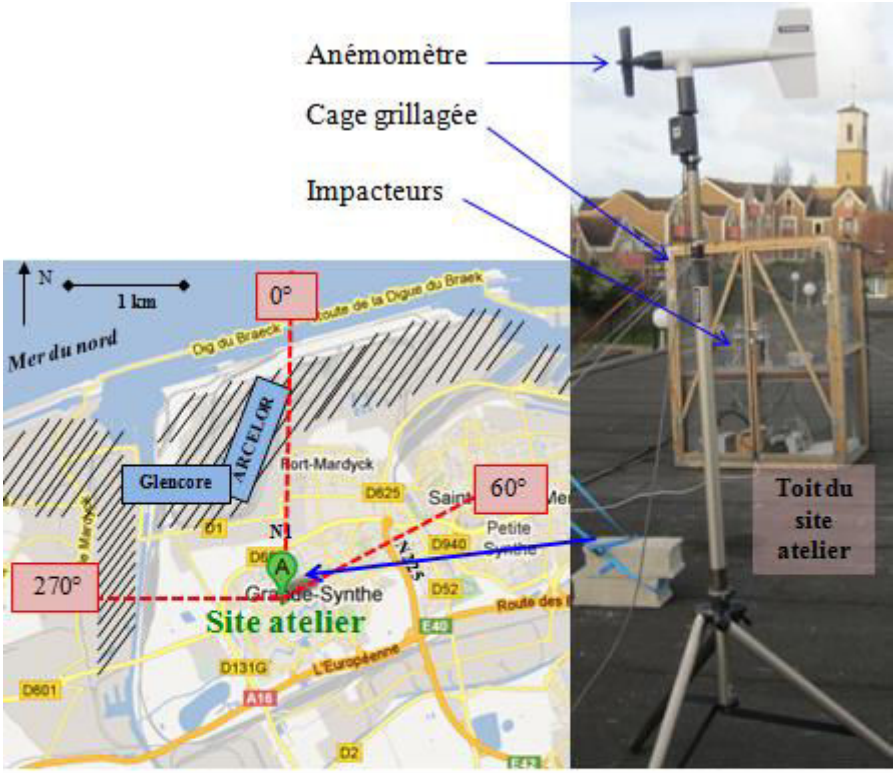
Après prélèvement, les barboteurs sont transportés au laboratoire et les solutions sont soigneusement récupérées dans des tubes à centrifuger de 50 ml. Les billes en téflon sont ensuite lavées avec un volume de 10 ml de la même solution qui sera récupérée dans le tube à centrifuger. La fraction soluble des métaux est séparée des résidus par suite d'une centrifugation (10 min à 14000 trs/min).

Les détails du programme de prélèvement durant la campagne intensive sont donnés en annexe 10.

3.3 Campagne de prélèvement sur le site atelier de Grande-Synthe

Les particules ont été collectées à l'aide d'impacteurs DEKATI® 13 et 3 étages, entre janvier et mars 2012. Les impacteurs mis en place lors de cette campagne sont identiques (avec des configurations similaires) à ceux utilisés lors de la campagne intensive en champ proche de

l'usine métallurgique (Tableaux 18 et 19), mais à un débit de 30 L/min. Par mesure de sécurité, le dispositif est placé dans une cage grillagée fixée sur le toit de la station (Figure 32).



Secteur	Impacteurs	Durée (heures)	Nombre d'échantillons	Nombre de filtres
Industriel	13 étages 3 étages	69 - 168	1 3	25
Urbain	13 étages 3 étages	47 - 238	1 3	25
			Total : 8	**Total : 50**

Figure 32: Dispositif et nombre de prélèvement de particules sur le site atelier de Grande-Synthe.

Stratégie de prélèvement : Un anémomètre placé sur toit de la station indique la direction et la vitesse du vent instantanées qui sont enregistrées sur une centrale d'acquisition. Les prélèvements ont été effectués selon les deux directions de vents dominants durant la campagne (Figure 32): ceux correspondant à l'influence potentielle des sources urbaines et liées au trafic sur les grands axes de l'agglomération dunkerquoise (60° - 270°) et ceux correspondant à l'influence potentielle des sources industrielles (270° - 60°). Pour chacun des secteurs de vent, trois échantillons ont été prélevés avec l'impacteur en cascade 3-étages et un avec l'impacteur en cascade 13-étages, faisant un total de 8 échantillons. Les durées

d'échantillonnage ont variées entre 69 et 168 heures sous l'influence industrielle et entre 47 et 238 heures pour le secteur «urbain-trafic».

4 Caractérisation physico-chimique des particules

4.1 Concentrations massiques et distribution granulométrique des particules collectées

Les filtres sont stockés dans des boîtes de transport individuelles propres (Boîte de Pétri en polystyrène hermétiques de 47 mm (Analyslide de Pall-Gelman™). Afin de minimiser les risques de contamination, les différentes étapes de manipulation des filtres se sont déroulées en salle blanche (ISO 6), à l'aide de pinces en téflon propres et avec port de gants et de blouse. Sous une hotte à un flux d'air laminaire vertical de classe ISO 4, les filtres (lavés dans une solution d'acide nitrique à 10 % dans le cas des filtres en téflon) sont disposés dans des boites de pétri, puis placés en condition de température (22°C) et d'humidité contrôlée (58 ± 2 %) pendant 24 h avant d'être pesés à trois reprises à l'aide d'une microbalance (Mettler Toledo, UMT2, précision : 0,1 µg). Les filtres sont ensuite placés sur les plaques d'impaction préalablement dépoussiérées et l'impacteur est soigneusement monté (Figure 33). Après échantillonnage des particules, les filtres replacés dans les mêmes conditions de température et d'humidité contrôlées ont été à nouveau pesés afin de déterminer les masses de particules collectées.

Figure 33 : Schéma du montage d'impaction en cascade - Dékati 13 étages (étapes 1 à 5), filtre chargé de particules (en entier et coupé).

Pour effectuer le nombre d'analyses souhaitées (teneur totale et bioaccessibilité), les filtres chargés de particules sont coupés en deux. Une nouvelle pesée permet de déterminer la quantité de particules sur chaque portion de filtre.

4.2 Analyses élémentaires

L'ensemble des procédures analytiques effectuées sont en accord avec les méthodes de référence européennes pour l'analyse des métaux réglementés dans les PM_{10} (norme EN14902 : 2005).

4.2.1 Nettoyage du matériel de laboratoire

Il est nécessaire, avant d'utiliser la verrerie (tube en polyéthylène ou polycarbonate, réacteur de minéralisation en téflon), de la nettoyer soigneusement afin d'éviter tout problème de contamination. Cette étape est effectuée selon la procédure suivante :

- Tremper la vaisselle dans un bain d'acide nitrique à 10 % pendant au moins 24 heures.
- Rincer trois fois à l'aide d'une solution d'acide nitrique diluée.
- Rincer trois fois à l'eau déminéralisée.

Après nettoyage et séchage, le matériel est conservé dans un espace protégé de la poussière en salle blanche.

4.2.2 Minéralisation

L'analyse élémentaire nécessite une étape préalable de mise en solution des éléments contenus dans les particules : la minéralisation acide au four à micro-ondes est préconisée par la norme EN14902. Afin de limiter les interférences pouvant être causées par les chlorures, les sulfures, les phosphates et les composés organiques lors de l'analyse par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), l'acide nitrique et/ou l'acide fluorhydrique sont préférables pour la digestion de la fraction solide. Ces réactifs doivent être suffisamment purs pour ne pas entraîner de contamination des échantillons. Pour que la sonde de température plongée dans un des réacteurs soit immergée par la solution d'attaque, un volume d'acide minimal de 8 ml est préconisé pour notre four ETHOS (Milestone).

Les filtres d'impaction chargés de particules, placés dans les réacteurs en téflon, sont ainsi attaqués avec des réactifs ultrapurs (8 ml d'HNO_3 (65 %), 2 ml d'H_2O_2 (30 %) et 0,5 ml d'HF (30 %)). Les réacteurs sont placés dans le four micro-ondes pour une minéralisation de 45 min à une température maximale de 200 °C (Figure 34). Après refroidissement (1 à 2 h), les minéralisats sont transférés dans des tubes en polycarbonate préalablement lavés à l'acide (HNO_3) et ajustés à 50 ml avec de l'eau ultra pure (18 MΩ).

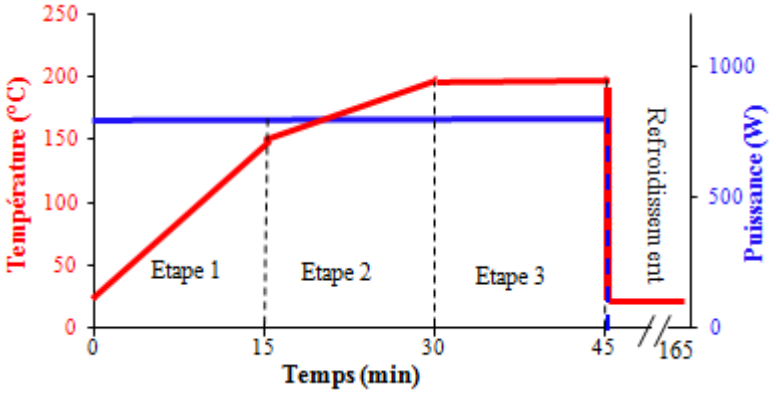


Figure 34: Programme de minéralisation au four micro-ondes (Milestone ETHOS)

La ***validation de la méthode incluant le protocole de minéralisation et l'analyse*** a été effectuée par :

- des mesures de concentrations en métaux dans des blancs d'attaque (8 ml d'HNO_3, 2 ml d'H_2O_2 et 0,5 ml d'HF de qualité ultrapure), avec ou sans filtres vierges en polycarbonate ou en téflon, lors de chaque série d'attaque, pour vérifier l'origine et le niveau de la contamination pendant la minéralisation. Ces blancs ont également servi à déterminer les limites de quantification de la méthode.

- un calcul du taux de recouvrement (Equation 6) pour des attaques acides sur un matériel de référence certifié (MRC) de particules urbaines (NIST SRM 1648a), accrédité par l'organisme NIST (National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA), sous forme de poudres stockées dans des flacons. Ceci permet de vérifier l'efficacité de la digestion acide au four micro-onde sur de petites quantités de particules (1 à 3 mg). Le taux de recouvrement (R en %) correspond au rapport entre la concentration déterminée par la méthode et celle certifiée dans le MRC.

Équation 6: Calcul du taux de recouvrement.

$$R\,(\%) = \frac{quantité\ mesurée}{quantité\ certifiée} \times 100$$

Les taux de recouvrement pour les 23 éléments analysés sur les MRC (n = 29) varient entre 61 ± 9 % pour Cr et 116 ± 8 % avec une moyenne de 100 ± 13 % (Annexe 11.a)

4.2.3 Analyse par ICP-AES et ICP-MS

Les concentrations de six éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg et Na) et de dix-sept éléments en traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn) dans les différentes fractions granulométriques ont été analysées par voie humide respectivement par ICP-AES (IRIS Intrepid, Thermo-scientific®) et ICP-MS (ELAN 6100 DRC, Perkin Elmer®).

Validation de la méthode analytique

A chaque analyse, un étalonnage externe est réalisé dans la même matrice aqueuse que les échantillons à partir de solutions standards mono-élémentaires (1000 ppm) rattachées dans la chaîne d'étalonnage au NIST. La gamme d'étalonnage va de 100 $ng.L^{-1}$ à 2000 $ng.L^{-1}$ pour l'ICP-MS et de 100 $\mu g.L^{-1}$ à 1000 $\mu g.L^{-1}$ pour l'ICP-AES (Tableau 20).

Tableau 20 : Gammes d'étalonnagepour l'analyse par ICP.

	Blancs	Solutions étalons						Eléments
		1	2	3	4	5	6	
ICP-MS ($ng.L^{-1}$)	0	100	300	500	1000	2000	5000*	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn
ICP-AES ($\mu g.L^{-1}$)	0	100	200	300	400	500*	1000 *	Al, Ca, Fe K, Mg et Na

* Etalons uniquement pour les échantillons les plus chargés (ex: échantillons collectés dans les cheminées industrielles)

Des mesures répétées de blancs analytiques et de solutions standards multi-élémentaires de contrôle qualité (QC_4 : 26 éléments et QC_{33} : 33 éléments, SCP-Science), à 400 $ng.L^{-1}$ et à 100 $\mu g.L^{-1}$ pour l'ICP-MS et l'ICP-AES, respectivement, sont effectuées afin de vérifier les problèmes de contamination et d'estimer la justesse de l'analyse (aptitude des instruments à donner des indications exemptes d'erreur systématique). Des standards internes (1 $\mu g.L^{-1}$) sont ajoutés dans chacune des solutions (étalons, blancs, QC et échantillons) analysées par l'ICP-MS. Ceci permet de contrôler et/ou de corriger les variations de signal dues à l'instabilité du plasma et aux interférences pendant l'analyse. Du fait de leur présence en faibles concentrations dans l'atmosphère et leur sensibilité en ICP, l'^{115}In et le ^{103}Rh ont été choisis comme étalons internes.

Les limites de détection analytique (LD_a) sont déterminées à partir des blancs d'analyse. Les limites de détection méthodologique (LQm) sont déterminées à partir de blancs de laboratoire (filtres vierges en polycarbonate ou téflon pour les impacteurs) (Equation 7). La justesse de la

méthode d'analyse par ICP est déterminée à partir de la moyenne des taux de recouvrement pour les solutions de type « QC ».

Équation 7: Détermination des limites de détection (LD) et de quantification (LQ).

$$\textit{Limite de quantification (LQ)} = 3 \times LD$$

$$\text{où } LD \text{ (limite de détection)} = S_{blancs} \times t$$

avec S_{blancs} *: ecartype sur la moyenne des blancs et* t *: le coefficient de Student correspondant à* $n - 1$ *où* n *: le nombre de blancs*

Les limites de quantification méthodologiques varient entre 0,12 ng/filtre pour La et 50 µg/filtre pour Na (Annexe 11.b). Le taux de recouvrement pour les solutions de type « QC » varient entre 93 ± 11 % et 109 ± 9 % pour le QC_4 et 95 ± 5 % et 104 ± 13 % pour QC_{33} (Annexe 11.c).

4.2.4 Estimation d'incertitude sur les mesures

4.2.4.1 Définitions

- L'***incertitude*** de mesure est un paramètre, associé au résultat du mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande (EURACHEM/CITAC 2000).

- Le ***mesurande*** est la grandeur que l'on veut mesurer.

- Le ***mesurage*** (mesure) est l'ensemble des opérations permettant de déterminer expérimentalement une ou plusieurs valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à une grandeur

- La ***fidélité*** d'un instrument de mesure est son aptitude à donner des indications très voisines lors de l'application répétée du même mesurande dans les mêmes conditions. Elle est donc déterminée par l'étude de répétabilité ou de reproductibilité des mesures exprimées par les coefficients de variation (CV en %) pour les mesurandes.

- La ***répétabilité*** est l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesure d'un mesurande si on répète l'expérience dans des conditions identiques et dans un court intervalle de temps.

- La ***reproductibilité*** est l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesure d'un mesurande si on répète l'expérience dans des conditions différentes et à des époques différentes.

4.2.4.2 Calcul de l'incertitude

L'incertitude des mesures peut avoir plusieurs sources : l'échantillonnage, les effets de matrice et interférences, les conditions environnementales, les imprécisions des appareils de mesures, de prélèvements ou de pesées, l'étape de mise en solution, l'opérateur … (EURACHEM/CITAC 2000). Dans l'estimation de l'incertitude globale, il peut être nécessaire de considérer chaque source d'incertitude et de la traiter séparément pour obtenir la contribution de cette source. Chacune des contributions à l'incertitude prise séparément est appelée composante de l'incertitude. La figure 35 est un diagramme d'Ishikawa (5M) simplifié des causes et des effets, dit « en arêtes de poisson » dressant et présentant une liste des sources d'incertitude. Ce diagramme fait apparaître, en plus des incertitudes associées aux éléments, des performances globales de la méthode comme la fidélité et la justesse (EURACHEM/CITAC 2000), l'incertitude associée au volume d'échantillonnage et celle liée à la contamination.

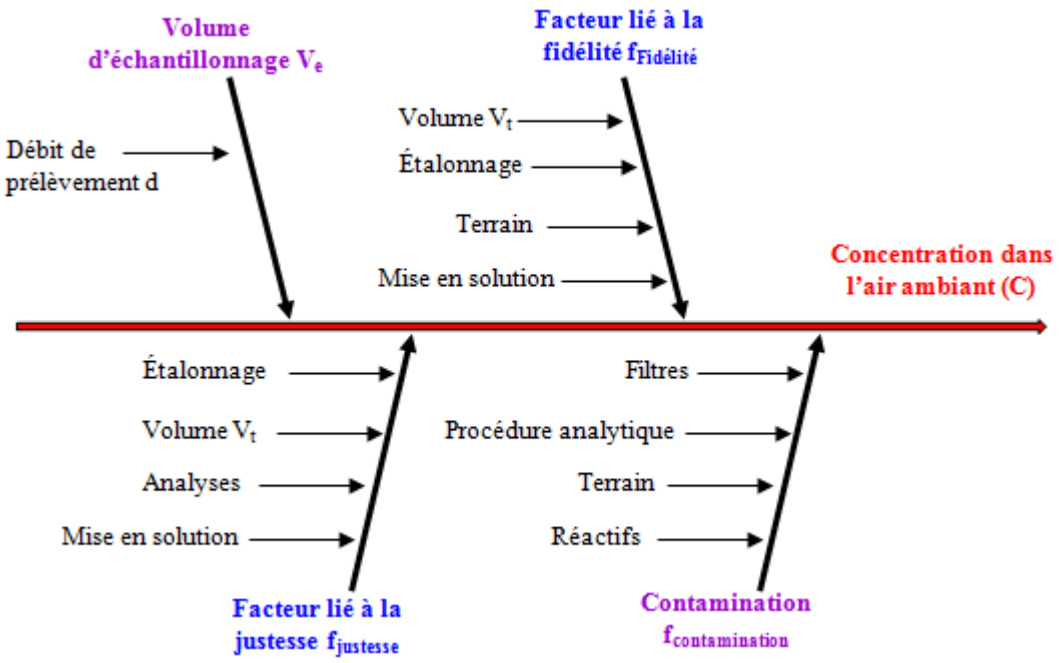


Figure 35: Diagramme des causes et des effets simplifié, faisant apparaître les facteurs liés à la justesse et à la fidélité pour la mesure de polluants dans la matière particulaire atmosphérique (Lamaison, 2006).

Lorsque les sources de variabilité de la mesure sont multiples, on estime l'incertitude type pour chacune d'entre elles (justesse, fidélité, volume d'échantillonnage et contamination) et on fait un bilan global pour construire une incertitude-type composée (Lamaison, 2006).

La justesse de la méthode est estimée à partir de l'analyse répétée d'un MRC, en suivant la

procédure complète d'analyse. L'incertitude-type liée à la justesse est calculée selon l'équation 8 :

Équation 8 : Calcul de l'incertitude-type liée à la justesse

$$u_{justesse} = \sqrt{u_{MRC}^2 + u_{biais}^2} = \sqrt{u_{MRC}^2 + \frac{s_{biais}^2}{n_{biais}}}$$

Où $\boldsymbol{u_{MRC}}$ *: l'incertitude associée à la valeur de référence,* $\boldsymbol{u_{biais}}$ *: l'incertitude-type associée à la moyenne des résultats pour la grandeur mesurée,* $\boldsymbol{n_{biais}}$ *est le nombre de mesures et* $\boldsymbol{S_{biais}}$ *l'écart-type de la moyenne de ces n mesures.*

L'incertitude-type liée à la fidélité (Equation 9) est calculée en divisant l'écart-type sur les différentes mesures $S_{reproductibilité}$ par la racine carrée du nombre de mesures $n_{reproductibilité}$:

Équation 9 : Calcul de l'incertitude-type liée à la fidélité.

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

Le volume d'échantillonnage (*Ve*) s'exprime en fonction du débit (*d*) d'air et du temps de prélèvement. L'incertitude associée au temps de prélèvement étant négligée et une dérive maximale de 5% étant tolérée pour le débit, l'incertitude sur le volume de prélèvement ou sur le débit s'exprime selon l'équation 10 :

Équation 10 : Calcul de l'incertitude-type liée au volume d'échantillonnage.

$$u_d = u(V_e) = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{d \times 5}{100}$$

Pour des débits d'échantillonnage de 30 et 12 L/min, u (Ve) est estimée à 0,87 et 0,35 L/min, respectivement.

L'incertitude liée à la contamination des filtres est déterminée à partir de la médiane des résultats obtenus sur les blancs de terrain (Equation 11).

Équation 11 : Calcul de l'incertitude-type liée à la contamination

$$u_{contamination} = \left(\frac{c_{FT}}{2} \right)$$

Où $u_{contamination}$ est l'incertitude absolue liée à la contamination, en $ng.m^{-3}$ et C_{FT} la concentration médiane des blancs de terrain analysés, en $ng.m^{-3}$.

Finalement, pour le résultat ***y*** d'une mesure, l'incertitude totale appelée incertitude type composée $u_{(C)}$ est calculé selon l'équation 12:

Équation 12 : Calcul de l'incertitude type composée

$$u(C) = C\sqrt{u_{r,MCR}^2 + \frac{s_{biais}^2}{n_{biais}} + \frac{s_{reproductibilité}^2}{n_{reproductibilité}} + u_r^2(V) + \frac{u_{Contamination}^2}{C^2}}$$

Pour la plupart des applications en chimie analytique une incertitude élargie (*U)* devrait être utilisée (EURACHEM/CITAC 2000). L'incertitude élargie définit un intervalle dans lequel on estime que la valeur du mesurande est située avec un niveau plus élevé de confiance. U est obtenu en multipliant $u_{(C)}$ de ***y***, l'incertitude type composée, par un facteur d'élargissement ***k*** (Equation 13). Le choix du facteur k dépend du niveau de confiance désiré. Pour un niveau de confiance approximatif de 95 %, k est pris égal à 2 (EURACHEM/CITAC 2000), l'incertitude élargie est alors calculé selon l'équation 13 :

Équation 13 : Calcul de l'incertitude élargie.

$$U = k \times u(C) \text{ avec k=2}$$

Les incertitudes des mesures sont fournies en annexe 12. Elles varient entre 4 % pour le Rb et 21 % pour le Zn.

5 Méthode d'estimation de la bioaccessibilité pulmonaire

5.1 Extraction de la fraction bioaccessible

5.1.1 Préparation de la solution Gamble

La solution Gamble est préparée en salle blanche, la veille de l'extraction, avec des produits chimiques de qualité analytique supérieure, telle que celle correspondant à la qualité « Suprapur » (Merck, Darmstadt) (Tableau 13, chapitre 1). Les produits, pesés à l'aide d'une balance de précision (Sartorius CP2250, 0,1-0,01 mg), sont dissous successivement dans un flacon HDPE d'un litre rempli à moitié d'eau de qualité ultrapure (résistivité à +25°C = 18,2 MΩ.cm). Le DPPC est introduit à la fin dans le mélange après avoir été dissous séparément dans un tube de 50 ml à l'aide d'une agitation rapide aux ultrasons. La solution est ensuite ajustée à un litre avec de l'eau ultrapure, puis agitée à la main pour être homogénéisée.

5.1.2 Procédure d'extraction

La méthode *In-vitro* d'estimation de la bioaccessibilité a été optimisée au laboratoire du département Chimie et Environnement de l'EMD par Caboche *et al.* (2011) par l'intermédiaire d'extractions sur différents MRC représentatifs de particules atmosphériques.

Avant de démarrer l'extraction, le pH de la solution est vérifié à l'aide d'un pH-mètre et ajusté si nécessaire à 7,4 ± 0,2 (pH de la région alvéolaire humaine), avec HNO_3 ou NaOH. Le filtre chargé de particules est introduit dans un tube à centrifuger en téflon de 30 ml avec 10 ml de solution Gamble (Figure 36). Le mélange est ensuite soumis aux ultrasons (5 × 6 secondes) pour faciliter le décrochement des particules du filtre. Le mélange est agité pendant 24 heures dans un bain-marie préalablement réglé à 37 ± 0,5°C (température de l'organisme humain). Après 24 heures d'extraction, la solution est centrifugée à 14 000 tours/min pendant 10 min pour séparer les fractions solubles et résiduelles. La fraction soluble est récupérée dans un tube de 15 ml et acidifiée à 2 % avec HNO_3 concentré, avant d'être stocké à 4°C en attendant l'analyse. Celle-ci est généralement effectuée le lendemain après une dilution par 5 (le stockage de la solution ne devant pas dépasser 1 semaine pour des questions de stabilité). Pour cette matrice de composition très complexe, le ^{103}Rh est plus approprié comme standard interne et a donc été choisi à cet effet pour résoudre les problèmes de dérive analytique.

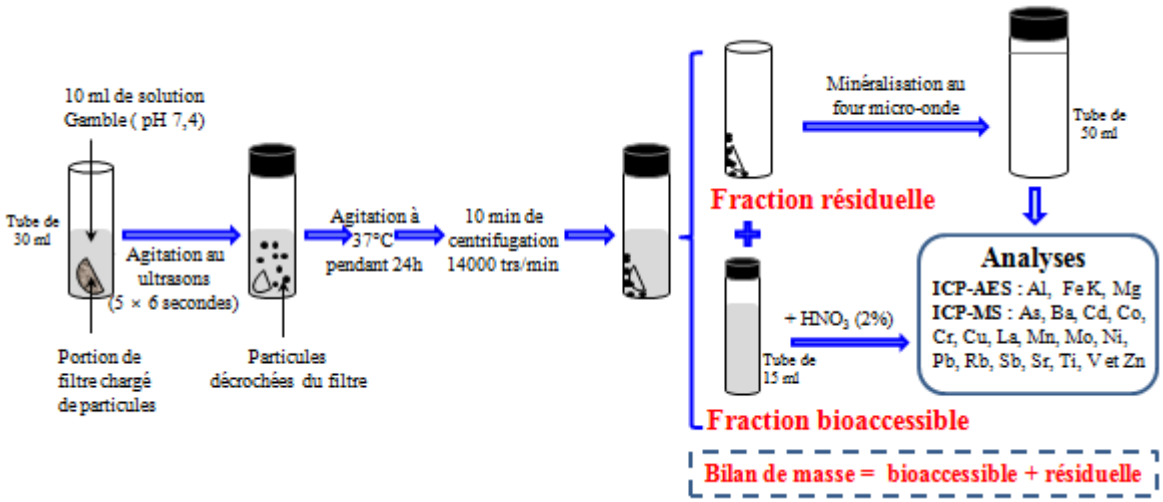


Figure 36: Schéma d'extraction des fractions bioaccessibles et de la fraction résiduelle (Selon Caboche *et al.*, 2011).

La détermination de la fraction résiduelle est effectuée après une minéralisation acide selon la norme EN14902 : 2005 (voir paragraphe 4.2.2).

5.1.3 Validation de la méthode d'extraction de la fraction bioaccessible

La méthode d'extraction dans la solution Gamble (Caboche *et al.* (2011) a d'abord été appliquée sur des MRC (Particules urbaines - NIST 1648a – 12 essais) afin de la tester sur un maximum d'éléments métalliques. Pour valider la méthode, un bilan de masse a été effectué en combinant la fraction bioaccessible à la fraction résiduelle, pour chacun des éléments analysés (Equation 14).

Équation 14 : Bilan de masse pour la validation de la méthode d'extraction de la fraction bioaccessible.

$$Concentration\ totale = fraction\ bioaccessible + fraction\ résiduelle$$

Sur les 23 éléments analysés par ICP-AES et ICP-MS, 16 ont pu être validés (Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Ti et Zn) après l'extraction dans la solution Gamble, car certifiés dans le NIST 1648a. La figure 37 montre le taux de recouvrement moyen obtenu pour ces éléments dans 12 échantillons de MRC.

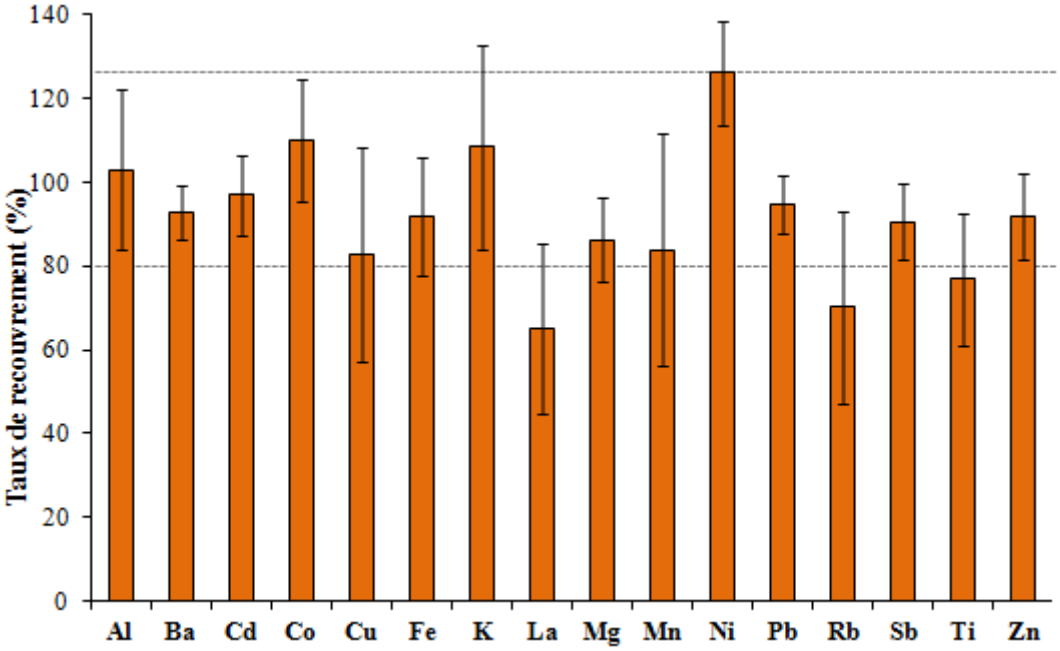


Figure 37 : Taux de recouvrement moyen obtenu pour les 16 éléments validés dans le NIST 1648a (n= 12).

La plupart des éléments analysés (Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, et Zn) sont validés avec un taux de recouvrement compris entre 80 et 125 % en moyenne. Seuls La, Rb et Ti obtiennent des taux de recouvrement inférieurs, lié notamment à leurs faibles teneurs dans le MRC utilisé. Ces résultats sont jugés satisfaisants au vu la complexité de la solution et le nombre de manipulations mises en œuvre (contaminations, perte de matière, artefacts analytiques…). Non certifié dans le NIST 1648a, la validation du Mo a tout de même été effectuée par un bilan de masse sur les particules réelles impactées sur filtres (selon l'équation 14) permettant de démontrer l'absence d'erreur systématique.

Les éléments tels qu'As, Ca, Cr, Na, Sr et V n'ont pas pu être validés pour les raisons suivantes :

- Présence d'interférences liées à la matrice trop importantes lors de l'analyse par ICP-MS (voir Chapitre 1): As, Cr, Sr et V;

- Eléments faisant partie intégrante de la solution Gamble (voir Chapitre 2): Ca ($CaCl_2$) et Na (NaCl, Na_2HPO_4, $NaHCO_3$ et Na-Citrate)

Les limites de quantification et les niveaux des blancs sont présentés en annexes 13. Les limites de quantification méthodologiques varient entre 0,2 ng/filtre pour Cd et Sb et 22 µg/filtre pour K. Les valeurs des blancs sont inférieurs aux LQm à l'exception du Ni dont la

moyenne des blancs représente 19 % de la moyenne des filtres chargés.

5.2 Extraction séquentielle

Pour une connaissance plus précise de la spéciation chimique des métaux, nous avons employé un schéma d'extraction séquentielle (en 4 étapes) adapté de celui établi par Fernandez-Espinoza (1998). Il a été appliqué sur les échantillons collectés lors de la campagne en champ proche et sur les prélèvements en milieu urbain.

5.2.1 Les étapes de l'extraction séquentielle

Etape 1 : le filtre chargé de particules est introduit dans un tube à centrifuger avec 15 mL d'eau ultrapure à pH ≈ 7,4 (Figure 38) et le mélange est agité aux ultrasons (5 × 6 secondes) pour faciliter le décrochement des particules du filtre. Le mélange est laissé ensuite à température ambiante pendant 3 heures. Après 10 min de centrifugation à 14 000 tours/min, le surnageant (F1 : fractions solubles et échangeables) est transféré dans un tube propre. Avant de passer à l'extraction de la fraction suivante, le résidu est rincé une fois avec 10 ml de la même solution d'extraction, ajouté au surnageant précédent puis acidifié à 2 % avec HNO_3 concentré, pour être stocké à 4°C en attendant l'analyse.

Etape 2 : les résidus de cette première étape (R_1) sont mélangés avec 10 ml d'hydroxylamine (NH_2OH : 0,25M) à pH ≈ 7,4. Ce mélange est agité manuellement puis stocké à température ambiante pendant 5 heures. Les fractions (F_2) des métaux réductibles, principalement liés aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, ainsi qu'aux carbonates, sont récupérées par centrifugation puis la solution est acidifiée (2 % de HNO_3).

Etape 3 : La phase résiduelle (R_2) est transférée avec 7,5 ml H_2O_2 (30 %) dans un tube en téflon à base plate et le mélange est évaporé sur une plaque chauffante (120 °C). Cette étape est renouvelée une deuxième fois puis le produit est traité par 15 ml d'acétate d'ammonium (NH_4CH_3COOH : 2,5 M à pH = 3,0) et laissé à température ambiante pendant 90 min. Les fractions (F_3) des métaux liés à la matière organique, oxydables ou présents sous forme de sulfures ou de phosphates sont ainsi récupérées par centrifugation.

Etape 4 : Les résidus R_3 issus de la dernière étape correspondent à la fraction résiduelle particulaire (F_4) qui est déterminée par minéralisation au four micro-ondes, selon la procédure décrite précédemment (voir paragraphe 3.2.2). Cette fraction est formée essentiellement par des minéraux silicatés dont la structure cristalline peut contenir des métaux traces (principalement substitués dans les argiles).

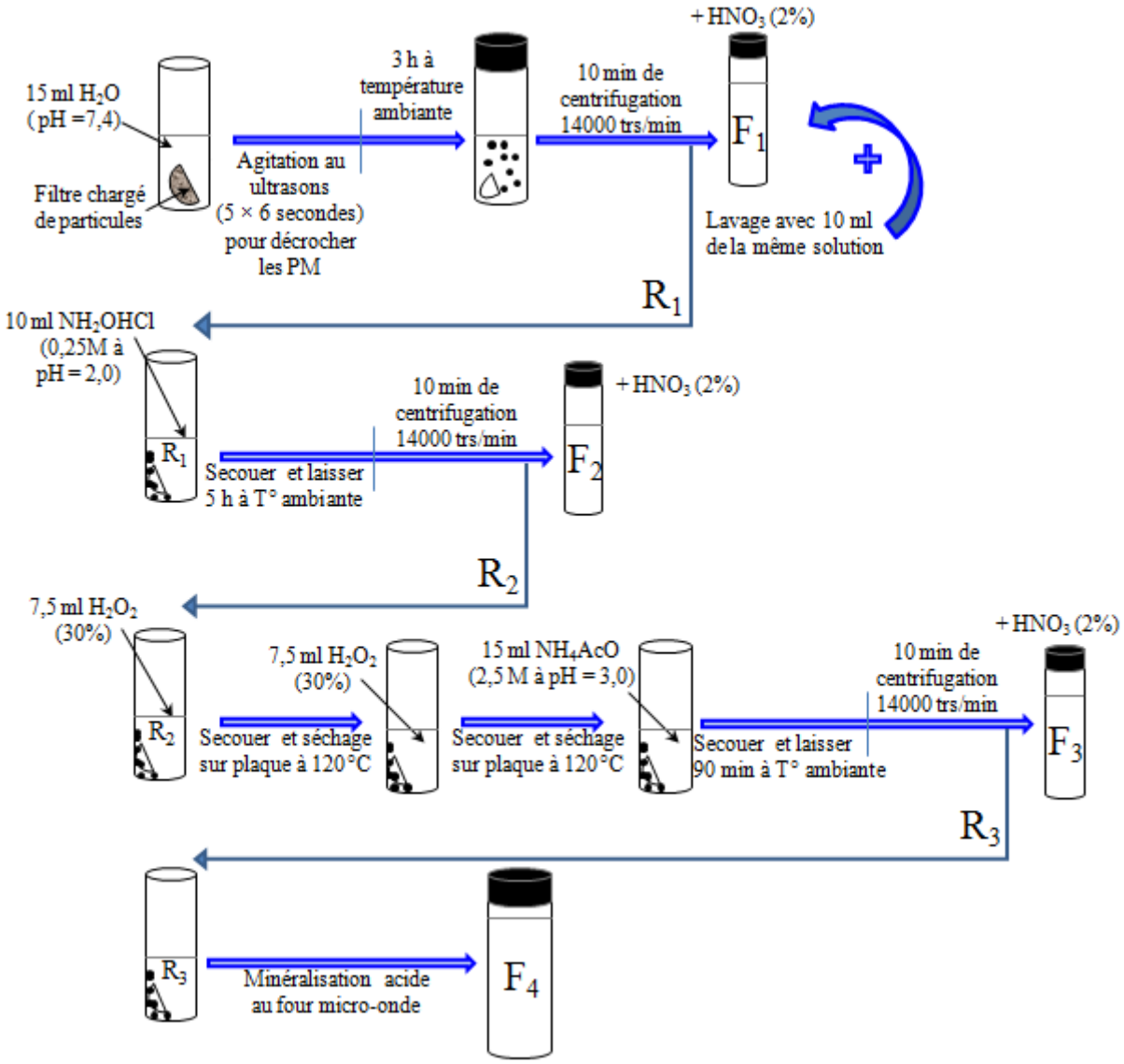


Figure 38: Schémas d'extraction séquentielle (adapté de Fernandez-Espinoza, 1998).

5.2.2 Validation de la méthode d'extraction séquentielle

La méthode d'extraction séquentielle employée a été préalablement validée à partir d'un matériau de référence (NIST 1648a) en effectuant un bilan de masse pour chaque élément certifié (Annexe 14). Cette méthode d'extraction a ensuite été appliquée aux échantillons de particules collectées lors de la campagne en champ proche et en milieu urbain, à l'aide des impacteurs 3 étages (Tableau 21) qui ont permis de cumuler suffisamment de matière particulaire.

Certains éléments analysé dans la solution « Gamble » (Ba, Cu, K, La, Ni et Zn) n'ont pas pu être validés en raison de la présence d'interférences lors de l'analyse par ICP-MS. De trop

faibles concentrations obtenues à certaines étapes de la procédure, notamment pour des fractions granulométriques contenant de faibles masses de particules (quelques µg seulement) ont également nuit à l'analyse de ces éléments.

Tableau 21 : Echantillons de particules analysés et éléments validés.

Echantillons		Taille de PM	Eléments analysés par ICP		
Sites	Secteurs (n)		Validés	Non validés	Raisons de la non-validation
Champ proche	NE-E (4) N-NW (3) S-SW (3)	PM_4 $PM_{2,5}$ PM_1	Al, Cd, Co, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Rb, Sb et Ti.	As, Ba, Cr, Cu, K, La, Ni, Sr, V et Zn.	Présence d'interférences analytiques (ICP-MS) ou concentration relativement faible.
Site atelier Grande-Synthe	Indus. (3) Urb-traf. (3)	PM_{10} $PM_{2,5}$ PM_1	Les mêmes excepté Mo.	Les mêmes + Mo.	

6 Analyse statistique multivariée

Ce travail est l'un des premiers s'intéressant aux sources d'éléments métalliques dans les particules fines et ultrafines d'une zone industrielle en champ proche, c'est-à-dire avec comme objectif notamment de caractériser et d'estimer l'évolution des particules émises au sein même des panaches et ce plus particulièrement dans le but d'améliorer la représentativité des tests de bioaccessibilité qui seront présentés dans le dernier chapitre de ce mémoire. En effet, alors que les différentes sources d'éléments métalliques pour les PM_{10} sont relativement bien établis sur la zone dunkerquoise (Lamaison, 2006 ; Alleman *et al.,* 2010), aucun profil de sources pour les fractions les plus fines n'a encore été publié. L'analyse statistique multivariée, qui ne nécessite aucune connaissance a priori du nombre de sources ou des profils chimiques des sources (Hosiokangas *et al.,* 1999 ; Schauer *et al.,* 2006 ; Viana *et al.,* 2008 ; Khodeir *et al.,* 2012), nous parait donc un choix raisonnable si l'on considère notre jeu de données relativement limité pour ce type d'exercice. Afin d'identifier plus précisément les sources de métaux et surtout d'estimer leurs contributions relatives dans cette zone, nous avons appliqué une analyse en composantes principales (ACP), avant de procéder à une analyse par régression linéaire multiple (RLM). Ces méthodes sont basées sur des méthodes statistiques traditionnelles et sont simples à utiliser, avec l'aide de nombreux logiciels statistiques courants.

Pour cette étude, l'analyse a été réalisée avec le logiciel *STATGRAPHICS* (Centurion XV).

6.1 Analyse en composantes principales (ACP)

Pour identifier les plus importantes sources de métaux dans les particules fines collectées en champ proche, nous avons appliqué une analyse en composantes principales (ACP). Le but de cette analyse est d'expliquer la plus grande portion de la variance totale observée dans la base de données. Pour cela, on va réduire le nombre de variables (ici, en l'occurrence les 23 éléments analysés), en utilisant des variables de substitution ou facteurs ou composantes principales, représentant un certain nombre des variables d'origine, tout en conservant la variance qui était présente danscelles-ci.

Chaque composante principale ou facteur (C) est une combinaison linéaire des variables d'origine selon l'équation 15.

Équation 15 : Combinaison linéaire entre composante principale et variables d'origine.

$$C^1 = a_1^1 X^1 + a_1^2 X^2 + \cdots + a_1^p X^p$$
$$C^2 = a_2^1 X^1 + a_2^2 X^2 + \cdots + a_2^p X^p$$
$$\cdots$$

Où X : variable d'origine ; a : coefficients de combinaisons linéaires ; p : nombre de variables.

Les composantes C^1 et C^2 doivent être non corrélées pour que l'information apportée par C^2 soit complètement nouvelle par rapport à l'information contenue dans C^1.

Les coefficients de combinaisons linéaires, appelés en anglais « factor loadings », représentent les degrés de corrélation entre variables et facteurs. Par conséquent, les éléments chimiques contribuant le plus à un facteur donné peuvent être interprétés comme la signature d'une source spécifique. Il s'agit donc d'associer un élément ou un groupe d'éléments à des facteurs ou composantes principales liés à la composition chimique d'une source d'émission que l'on peut identifier à l'aide de ses traceurs.

Cependant les facteurs ne sont pas toujours facilement interprétables tels quels car il n'y a pas assez de variables indépendantes corrélées à ces composantes. Il est donc nécessaire d'appliquer une rotation de la matrice qui a pour effet de maximiser ou minimiser certains « factor loadings ». Une rotation VARIMAX (procédé de transformation orthogonale) est couramment mise en œuvre pour simplifier l'explication des facteurs dans des études environnementales (Oravisjarvi *et al.,* 2003 ; Senaratne et Shooter, 2004 ; Almeida *et al.,*

2005-2006 ; Song *et al.,* 2006, Ny et Lee, 2011).

Une ACP permet d'obtenir autant de facteurs que de variables d'origine. Pourtant, seuls certains d'entre eux ont une signification physique et expliquent une grande partie de la variabilité des données originales. Les facteurs à conserver sont ceux dont les valeurs propres sont supérieures ou égales à 1 (Almeida *et al.,* 2005 ;2006 ; Khodeir *et al.,* 2012).

6.2 Régression linéaire multiple (RLM)

Cette méthode a été largement utilisée dans les études environnementales pour l'estimation des contributions de sources de polluants atmosphériques (Hosiokangas *et al.,* 1999 ; Oravisjarvi *et al.,* 2003 ; Senaratne and Shooter, 2004 ; Almeida *et al.,* 2005-2006 ; Song *et al.,* 2006, Khdeir *et al.,* 2012).

Le but de cette méthode est de rechercher le degré d'association entre un ensemble de variables indépendantes (variables explicatives) et une variable dépendante (variable à expliquer). Il s'agit d'expliquer une variable dépendante (VD) par des variables indépendantes (VI), pour ensuite estimer les contributions uniques de chaque VI à la prédiction de la VD.

Pour estimer les contributions de chacune des sources identifiées par l'ACP à la concentration totale des 23 éléments métalliques analysés, nous avons appliqué une régression linéaire multiple en utilisant la concentration cumulée des 23 éléments (µg/m^3) dans les $PM_{2.5}$ comme variable à expliquer et la concentration de chaque traceur de source choisi comme variable explicative selon l'équation 16:

Équation 16 : Régression linéaire.

$$Y = \sum_{i=1}^{p} Ri \,.\, Xi + C$$

Où Y : concentration totale des 23 éléments (µg/m^3) dans les $PM_{2.5}$; Xi : concentration de chaque traceur de source ; Ri : coefficient de régression de chaque traceur ; p: nombre de traceurs de sources ; C : constante (proportion non identifiée).

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et identification des sources de particules fines et ultrafines en milieu urbain sous influence industrielle

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent la campagne de mesures et de prélèvements effectuée à Grande-Synthe entre janvier et mars 2012. Ces données ont fait l'objet d'une publication scientifique parue dans Atmospheric Research (Mbengue *et al.,* 2014) (Annexe 18).

1 Caractérisation des particules sur le site atelier de Grande-Synthe

1.1 Données météorologiques

Les données météorologiques telles que la température, l'humidité relative (HR), la pluviosité, la vitesse et la direction du vent durant toute la campagne sont fournies par la station de *METEO-FRANCE* située à environ 5 km au Nord-Est de notre site d'étude. La température et l'humidité relative étaient relativement comparables (moyenne ± écart-type) pour les deux secteurs de vents dominants (Tableau 22). La période de prélèvement pour le secteur industriel présente une pluviosité plus importante que pour le secteur « urbain-trafic ». La vitesse de vent moyenne était aussi plus élevée pour le secteur industriel.

Tableau 22 : Température, humidité relative (HR), vitesse de vents et pluviosité durant la campagne à Grande-Synthe.

Secteur de vents	Température (°C)	HR (%)	Vitesse de vents (m/s)	Pluviosité (mm)
Industriel	7 ± 2	82 ± 6	7,4 ± 1,4	31,0
Urbain-trafic	8 ± 1	85 ± 6	5,2 ± 0,9	6,4

La figure 39 présente les directions des vents dominants durant la campagne pour les deux secteurs de vent considérés. Les vents dominants observés durant la campagne étaient de directions Nord-Ouest et Ouest-Sud-Ouest, que l'on a associés aux secteurs industriels et « urbain-trafic », respectivement.

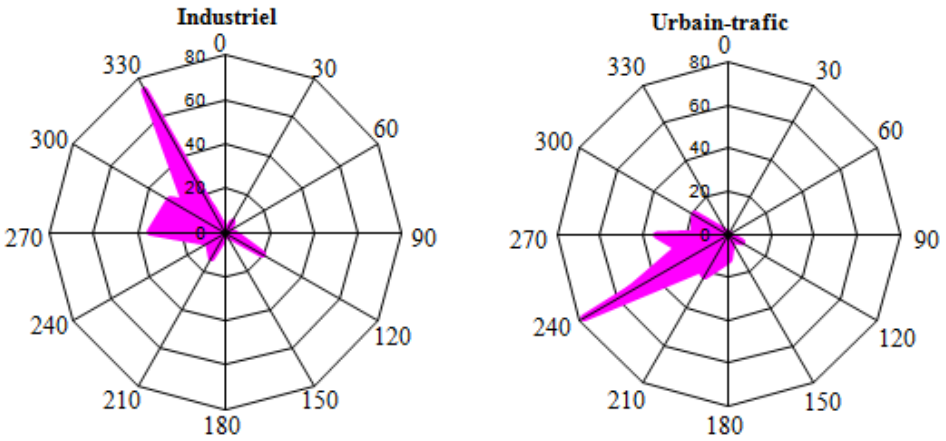


Figure 39 : Roses des vents dominants observés durant la campagne.

1.2 Concentration en masse des particules

1.2.1 Prélèvements à Grande-Synthe (janvier à mars 2012)

Les concentrations moyennes des PM_{10}, PM_1 et $PM_{0,29}$, calculées en combinant les 4 échantillons de chacun des deux secteurs sont données dans le Tableau 23. Les concentrations sont légèrement plus élevées pour le secteur « urbain-trafic » que pour le secteur industriel. Ce résultat peut paraitre inattendu si l'on considère l'intensité des sources de PM_{10} présentes dans le secteur industriel (voir chapitre 2). Comme nous allons le voir, cette différence, faible mais significative ($p > 0,05$), pourrait en partie s'expliquer par la pluviosité qui était plus abondante et plus fréquente pour le secteur industriel.

Tableau 23 : Concentrations moyennes des PM_{10}, PM_1 et $PM_{0.29}$ pour les secteurs industriel et urbain-trafic

Secteurs de vents	Concentrations (µg/m³)		
	PM_{10}	PM_1	$PM_{0.29}$
Industriel	23.6 ± 6.0	10.1 ± 4.1	2.4 ± 1.1
Urbain-trafic	29.8 ± 4.1	16.6 ± 3.9	5.8 ± 2.1

La figure 40 montre à cet égard les concentrations en PM_{10} et la pluviosité pour chacun des 8 échantillons collectés durant toute la campagne.

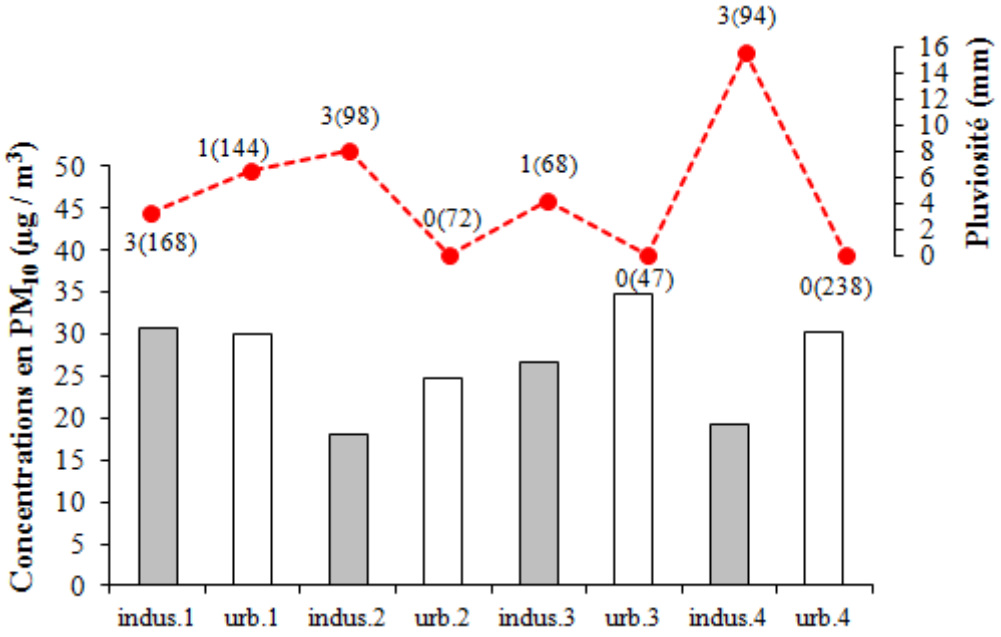


Figure 40 : Concentrations en PM_{10} (µg/m^3) et précipitations enregistrées (mm) durant la campagne. Le nombre d'événements pluvieux au cours de chaque prélèvement et la durée d'échantillonnage (entre parenthèses, en heures) sont rapportés au-dessus de chaque barre du graphique.

Les concentrations en PM_{10} sont plus faibles pour les échantillons indus.2 et indus.4 qui présentent une pluviosité plus abondante (8,0 et 15,6 mm, respectivement) et plus fréquente (3 événements pluvieux durant 98 et 94 heures, respectivement). On sait que les précipitations tendent à éliminer la matière particulaire présente dans l'air ambiant (voir chapitre 1), par dépôt humide (Hieu et Lee, 2010), ce qui entraine donc une diminution de la concentration en particules. C'est sans doute le facteur prépondérant qui explique les différences constatées entre secteurs urbain-trafic et industriel.

Les concentrations en PM_{10} obtenues durant notre campagne sont similaires à celles (29,3 ± 12,9 µg/m^3) observées à Grande-Synthe par le réseau de surveillance et d'information de la qualité de l'air (station Atmo 10034, dans la zone industrielle à ≈ 1500 m de notre site) en Nord-Pas de Calais (NPdC : "Atmo Nord - Pas de Calais" / www.atmo-npdc.fr), durant la même période. Bien que la région NPdC soit en contentieux avec l'Europe au niveau du nombre de dépassements des teneurs en PM_{10} en moyenne annuelle (plus de 35 jours au dessus de 50 µg/m^3), les concentrations durant notre étude étaient inférieures aux valeurs limites annuelles établies par la commission européenne (40 µg/m^3) et l'US EPA (50 µg/m^3). Elles étaient par contre plus élevées que la valeur de référence de 20 µg/m^3 de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

1.2.2 Comparaison avec la littérature

Nous avons souhaité comparer les concentrations en masse de particules obtenues dans cette étude à celles antérieurement obtenues dans la zone dunkerquoise, ainsi que dans plusieurs pays à travers le monde (Tableau 24).

Les concentrations en PM_{10} obtenues dans notre étude sont assez comparables aux concentrations moyennes annuelles (de 23 ± 10 à 29 ± 1 µg/m^3) observées par Rimetz-Planchon *et al.* (2008) dans la région. Selon ces auteurs, la variabilité observée est due aux émissions transitoires de panaches industriels. Plus récemment, Tran *et al.* (2012) ont rapporté des concentrations en PM_{10} de 29,1 et 55,7 µg/m^3 en moyenne, au cours de deux courtes campagnes d'échantillonnage (une semaine chacune). Ces derniers résultats sont cependant potentiellement affectés par les activités des enfants, en raison de l'emplacement de la station de mesure (cour d'une école).

A Paris (France), Ramgolam *et al.,* (2008) ont observé des concentrations en PM_{10} variant entre 12 et 42 µg/m^3, typiques de celles enregistrées sur les sites de fond urbains européens (13 à 98 µg/m^3) (Querol *et al.,* 2009).

Les concentrations en PM_{10} et PM_1 observées durant notre étude sont d'ailleurs, d'une manière générale, assez comparables à celles précédemment obtenues dans plusieurs régions urbaines et industrielles en Europe et aux USA. Elles sont par contre beaucoup plus faibles que celles observées en Turquie (Cetin *et al.,* 2007) et dans certains pays industriels d'Asie (Zhang *et al.,* 2004 ; Karar et Gupta, 2007; Hieu et Lee, 2010 ; Lim *et al.,* 2010).

Tableau 24 : Comparaison des concentrations en masse de particules obtenues dans notre étude à celles de la littérature.

Localisations	Environnements	Concentrations totales (µg/m³)			Études
		PM_{10}	PM_1	$PM_{ultrafines}$	
Dunkerque	Secteur industriel	19,4 [a] 25,1 ± 6,4 [b]	10,0 [a] 10,2 ± 5,0 [b]	($PM_{0,1}$) 0,8 [a] ($PM_{0,29}$) 2,5 ± 1,3 [b]	**Cette étude**
	Secteur urbain-trafic	29,8 [a] 29,8 ± 5,1 [b]	16,8 [a] 16,5 ± 4,8 [b]	($PM_{0,1}$) 0,5 [a] ($PM_{0,29}$) 6,7 ± 1,4 [b]	
Dunkerque	Urbain-industriel	23 ± 10 - 29 ±1 29,1 – 55,7			Rimetz-Planchon *et al.*, 2008 Tr an *et al.*, 2012
Italie	Urbain	41 ± 13	22 ± 6		Ariola *et al.*, 2006
Californie (USA)	Urbain-industriel			($PM_{0,1}$) 0,6 - 1,2	Cass *et al.*, 2000 [c]
Turquie	Industriel Urbain	87 ± 36 52 ± 5			Cetin *et al.*, 2007
Allemagne	Urbain-industriel	27.3 ± 14.3			Gladtke *et al.*, 2009
Brésil	Urbain	20 – 27			Godoy *et al.*, 2009
Taiwan	Urbain-industriel	39,5 ± 11,6		($PM_{0,1}$) 1,4 ± 0,6	Gugamsetty *et al.*, 2012 [c]
Corée	Urbain-industriel	50,5	18,5		Hieu et Lee 2010
Inde	Industriel Urbain	197 ± 88 140 ± 43			Karar et Gupta, 2007
Corée	Urbain-industriel Industriel	87,2 ± 25,1 73,9 ± 21,6 88,4 ± 26,4			Lim *et al.*, 2010
Californie (USA)	Urbain			($PM_{0,18}$) 2,6 - 7,3	Ning *et al.*, 2007 [c]
Californie (USA)	Urbain-trafic	21	11	($PM_{0,18}$) 2,6± 0,5	Ntziachristos *et al.*, 2007 [c]
Finlande	Urbain-Industriel	16,5			Oravisjarvi *et al.*, 2003
Finlande	Urbain			($PM_{0,1}$) 0,5	Pakkanem *et al.*, 2001 [c]
Espagne	Fond urbain	45	19		Perez *et al.*, 2008
Espagne	Fond urbain régional Urbain-industriel Fond urbain Routier Routier à trafic intense	13 - 19 37 - 56 25 - 33 33 - 42 40 - 46			Querol *et al.*, 2004
Europe	Fond urbain européen	13 - 98	9 - 14		Querol *et al.*, 2009
France (Paris)	Fond urbain	12 - 42			Ramgolam *et al.*, 2008
Espagne	Urbain-industriel	29, 33 et 37			Sanchez de la Campa *et al.*, 2007
Italie	Urbain-industriel		11,5 ± 5,4 - 48,8 ± 22,9		Vecchi *et al.*, 2008
Chine	Urbain (influence industrielle)	70 - 220			Zhang *et al.*, 2004

[a] : avec impacteur en cascade 13 étages ; [b] : avec impacteur en cascade 3 étages; [c] : particules ultrafines collectées avec impacteur en cascade

La variabilité des niveaux de concentration en particules dans ces différentes études peut être liée à différentes influences ou proximité de sources d'émissions anthropiques (trafic routier, procédés industriels, production d'énergie, combustion de la biomasse, etc.) et naturelles (poussières de déserts africain ou asiatique remises en suspension par le vent, embruns marins, incendies de forêt, particules biologiques primaires, composés organiques secondaires biogènes), ainsi qu'aux facteurs orographiques et climatiques (température, humidité relative, ensoleillement, précipitation, vitesse et direction du vent, hauteur de la couche mélange). En raison du développement économique et urbain (demande en énergie et production industrielle) très rapide dans certaines villes d'Asie, notamment en Chine, la pollution due à l'activité humaine s'est étendue à l'échelle régionale (Zhang *et al.,* 2004). De même, le système de contrôle des émissions moins efficace jusqu'à présent en Asie pourrait expliquer les concentrations en particules plus élevées qu'en Europe et en Amérique du Nord.

Synthèse

En résumé, on peut donc considérer que les concentrations obtenues durant notre étude, qu'il s'agisse des échantillonnages effectués sous influence industrielle ou de ceux réalisés sous influence urbaine, sont représentatives d'un niveau moyen particulaire européen. Cela nous autorisera donc, par la suite, à une tentative de généralisation de nos conclusions en matière d'impact relatif des différentes fractions granulométriques sur les teneurs en métaux-lourds dans l'air ambiant.

1.3 Distribution granulométrique des particules

La distribution granulométrique en masse des particules obtenues pour les deux échantillons collectés par impacteurs 13 étages (Figure 41) est trimodale pour le secteur "industriel" et bimodale pour le secteur « urbain-trafic ». La fraction ultrafine ($PM_{0,1}$) ne présente pas de différences significatives pour les deux secteurs. Cependant, le secteur « urbain-trafic » montre des concentrations plus élevées dans le mode d'accumulation (0,1-1 µm). Pour les deux secteurs, les pics de concentration maximale sont centrées sur 0,5 et 2,5 µm. Le troisième mode observé pour le secteur industriel est centré sur 8 µm. On peut donc affirmer que le pourcentage massique de particules supérieures au micron (supermicroniques) est plus élevé lorsque les échantillonnages sont réalisés sous influence industrielle.

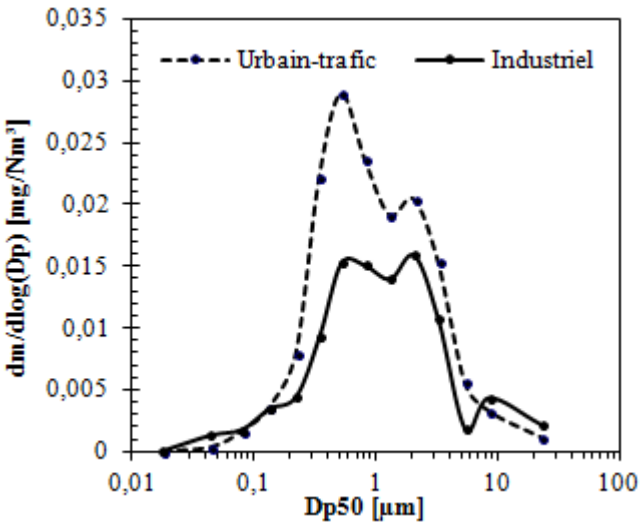


Figure 41 : Distribution granulométrique en masse des particules obtenues avec les impacteurs 13 étages pour les deux secteurs (industriel et urbain-trafic).

Les concentrations en $PM_{0,1}$ obtenues pour les deux échantillons collectés avec les impacteurs 13 étages (Tableau 24) sont similaires à celles habituellement observées dans des études antérieures (Cass *et al.,* 2000 ; Pakkanem *et al.,* 2001 ; Gugamsetty *et al.,* 2012), réalisées en milieu urbain et sous influences industrielles. Cependant, les concentrations de la fraction ultrafine collectée par les impacteurs 3 étages (seuil de coupure recalculé à 0,29 µm) sont plus élevées que les concentrations en $PM_{0,1}$ et sont cohérentes avec celles rapportés par Ning *et al.* (2007) et Ntziachristos *et al*. (2007) pour la fraction $PM_{0,18}$ (Tableau 24), associées au trafic automobile par ces auteurs. Nous pouvons logiquement attribuer cette augmentation par

rapport aux $PM_{0,1}$ à l'intégration d'une partie des particules issues du mode d'accumulation.

Les distributions granulométriques moyennes en masse de particules, obtenues par la combinaison des 4 échantillons pour, respectivement, les secteurs industriel et « urbain-trafic » sont très différentes (Figure 42) : les fractions PM_1 et $PM_{0,29}$, notamment, représentent respectivement environ 41,8 ± 10,8% et 9,8 ± 2,4% des PM_{10} pour le secteur industriel et 56,8 ± 16,2% et 20,2 ± 9,3% des PM_{10} pour le secteur « urbain-trafic ».

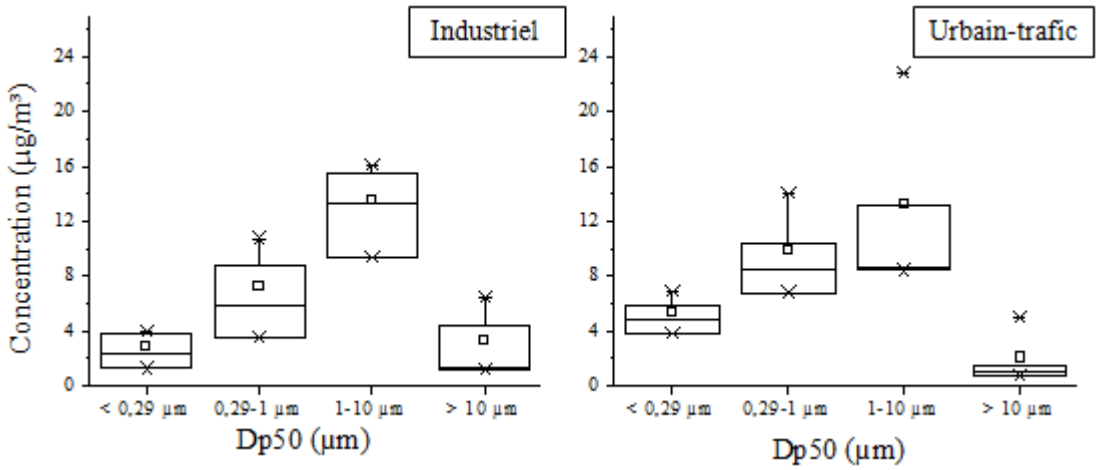


Figure 42 : Distributions granulométriques moyenne en masse de particules pour les secteurs industriel et urbain-trafic.

Le secteur industriel présente donc, comme nous l'avons déjà indiqué, des concentrations massiques plus élevées pour la fraction grossière (PM_{1-10}), tandis que le secteur « urbain-trafic » montre des concentrations plus élevées pour les fractions submicroniques et ultrafines. Ces différences entre les deux secteurs pourraient être liées en partie aux vitesses de vent. En effet, les vitesses de vent plus élevées pour le secteur industriel (7,4 m/s) sont favorables à la remise en suspension de la poussière du sol et de la route (particules grossières). A faible vitesse de vent, les particules submicroniques pourraient rester plus facilement en suspension dans l'air (Kim *et al.,* 1997). Hussein *et al.,* (2005) montrent d'autre part que les faibles concentrations en particules ultrafines observées avec des vents de l'ordre de 5 à 10 m/s sont liées à un taux de coagulation plus élevé, à un meilleur mélange des masse d'air et à des pertes plus importantes de particules dues aux dépôts sec et humide.

Par ailleurs, les usines métallurgiques situées dans la zone portuaire de Dunkerque (2 km)

sont des sources potentielles de particules grossières, associées au transport et au stockage des minerais (12,1 MT en 2012) (www.dunkerque-port.fr/). De plus, les activités métallurgiques font appel à des processus mécaniques pour ces matières premières (excavation, broyage, frittage et criblage) qui sont également à l'origine d'émissions de particules supermicroniques.

En milieu urbain, les processus de combustion liés au chauffage domestique et le trafic automobile sont des sources connues de particules submicroniques et ultrafines (Fernández-Camacho *et al.,* 2012; Hitchins *et al.,* 2000), ce qui peut également expliquer la part plus importante de particules fines sous influence urbaine. Selon Knibbs et Morawska (2012), l'abondance de particules fines et ultrafines près des axes routiers est en grande partie due à la proximité des émissions des moteurs d'automobiles (combustion incomplète de diesel, d'essence et d'autres combustibles). En effet, les particules ultrafines peuvent être soit des particules primaires qui sont alors principalement observées à proximité de leurs sources d'émission, soit des particules secondaires dispersées de façon plus homogène sur une zone urbaine (Sioutas *et al.,* 2005). Par conséquent, la plus grande proportion de $PM_{0,29}$ obtenue pour le secteur urbain serait notamment due à la grande proximité de notre site d'échantillonnage vis-à-vis de ce type de sources.

Durant notre campagne qui s'est déroulée en période hivernale, le chauffage domestique peut constituer également une source additionnelle de particules submicroniques urbaines (Vecchi *et al.,* 2004). Cette source contribue à l'émission de particules primaires fines, ainsi qu'à la production d'aérosols secondaires, en raison de son potentiel élevé d'émission de précurseurs gazeux. Les températures froides augmentent considérablement la formation de particules ultrafines (Bukowiecki *et al.,* 2003). Elles favorisent la phase particulaire par rapport à la phase gazeuse par la formation de particules secondaires et la stabilité d'espèces semi-volatiles (non mesurées dans cette étude), comme les nitrates et les espèces organiques (Putaud *et al.,* 2004).

La fraction PM_1 pourrait donc inclure des particules ultrafines plus ou moins âgées qui ont grossi à partir des phénomènes de condensation et d'agrégation. Selon Fernandez-Camacho *et al.,* (2012), plus de 90% de la masse des particules fines est constituée de particules du mode d'accumulation (0,1 à 1 µm) qui pourraient être liées au vieillissement/grossissement de particules ultrafines.

Synthèse

La distribution granulométrique des échantillons collectés sous influence industrielle indique la présence de sources de particules plus grossières alors que les échantillons issus du secteur « urbain-trafic » reflètent des sources importantes de particules ultrafines en lien avec la combustion automobile notamment. Toutefois, l'impact météorologique (vitesse de vent) et les processus de condensation/agglomération peuvent également être évoqués pour expliquer ces observations.

1.4 Composition élémentaire des particules

La figure 43 montre les concentrations moyennes en éléments métalliques dans les PM_{10} collectées à Grande-Synthe selon les deux secteurs de vents dominants. Les concentrations élémentaires dans les PM_{10} sont du même ordre de grandeur que de celles précédemment observées dans la région de Dunkerque (Garçon *et al.,* 2006; Ledoux *et al.,* 2009 ; Alleman *et al.,* 2010). Comme pour les concentrations pondérales discutées précédemment, ces résultats traduisent donc une certaine stabilité des niveaux de concentrations métalliques en milieu industrialo-urbain et permettent également d'appuyer notre discussion sur des chiffres représentatifs des degrés de contamination actuels. Les concentrations en éléments métalliques réglementés sont inférieures aux valeurs cibles ou limites (6, 5, 20 et 500 ng/m^3 respectivement pour As, Cd, Ni et Pb), mises en place par l'Union européenne.

Les concentrations moyennes en éléments majeurs varient entre de 2,1 ± 1,5 µg/m^3 pour Na à 0,22 ± 0,07 µg/m^3 pour Al pour le secteur industriel et entre 1,4 ± 0,6 µg/m^3 pour Na à 0,09 ± 0,02 µg/m^3 pour Mg pour le secteur « urbain-trafic ». Pour les métaux traces, les plus abondants sont Mn (60 ± 23 ng/m^3), suivi par Zn (50 ± 43 ng/m^3), Pb (17 ± 10 ng/m^3) et Cr (13 ± 5 ng/m^3) pour le secteur industriel et Zn (25 ± 23 ng/m^3) et Mn (19 ± 15 ng/m^3) pour le secteur « urbain-trafic ».

Les autres éléments présentent des concentrations inférieures à 10 ng/m^3 pour les deux secteurs de vent.

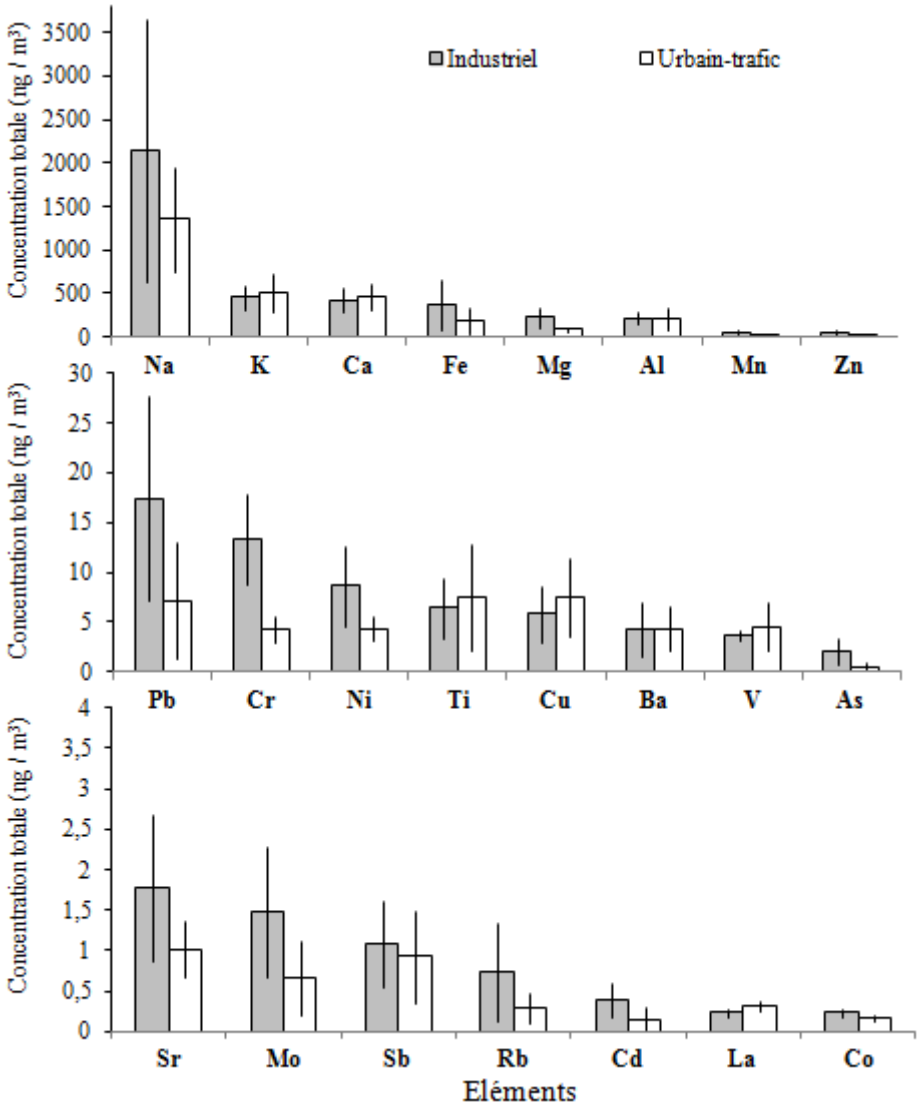


Figure 43 : Concentrations moyennes en éléments métalliques dans les PM_{10} collectées à Grande-Synthe

Les concentrations en As, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr et Zn, sont plus élevées pour le secteur de vent industriel. Les éléments tels que Cu, K et V présentent quant à eux des concentrations légèrement plus élevés pour le secteur « urbain-trafic », tandis qu'Al, Ba, Ca, La, Sb et Ti ont des concentrations similaires pour les deux secteurs. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans d'autres études en milieu urbano-industriel (Voutsa et Samara, 2002; Lim *et al.,* 2010). Par exemple, Lim *et al.* (2010) ont rapporté des concentrations de métaux toxiques tels que As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb et Zn dans les PM_{10} généralement plus élevées en zone industrielle qu'en zone résidentielle, en Corée du Sud. Selon Voutsa et Samara (2002), les concentrations plus élevées en Cd, Mn, Ni et Zn dans les $PM_{7,2}$ en milieu industriel qu'en zone urbaine peuvent être attribuées aux procédés

pyrométallurgiques (fonderies de Pb/Zn, industries des métaux non ferreux, etc.), ainsi qu'à la présence d'une usine de transformation de minerais de manganèse à proximité du site d'échantillonnage en zone industrielle (Grèce).

1.5 Distribution granulométrique élémentaire

La Figure 44 présente les concentrations relatives (en pourcentage) des 23 éléments analysés dans les différentes fractions granulométriques de particules ($PM_{0,29}$, $PM_{0,29-1}$ et PM_{1-10}), collectées durant notre campagne. Les concentrations élémentaires relatives dans les $PM_{0,29}$ collectées sous secteur de vent « urbain-trafic » sont supérieures pour Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V et Zn ou égales pour Al, As, Cu, K, La et Sb à celles collectées sous secteur de vent industriel.

Pour cette fraction ultrafine ($PM_{0,29}$), les concentrations plus élevées, aussi bien en terme de masse de particules qu'en teneurs en éléments métalliques, pour le secteur « urbain-trafic » suggèrent l'existence localement de sources conséquentes pour ces éléments, telles que les émissions d'échappements des véhicules et le chauffage domestique, au voisinage immédiat de notre site d'échantillonnage. Selon Pakkanen *et al.* (2001), en milieu urbain la présence de certains éléments dans le mode d'Aitken (10 - 100 nm) peut être attribuée aux émissions locales du trafic automobile (Ba, Ca, Mg et Sr) et à la combustion de fioul (Co, Fe, Mo et Ni). Ntziachristos *et al.* (2007) ont rapporté que le trafic routier en milieu urbain contribue à l'enrichissement de la fraction ultrafine ($PM_{0,18}$) des particules en Ba, Ca, Cu, Fe, Mo et Sb, ce qui correspond assez bien aux concentrations relatives rencontrés ici. Pour ces auteurs, les émissions des véhicules peuvent également affecter les concentrations en Al, Pb, Ti et Zn dans la fraction ultrafine, là aussi en bon accord avec les teneurs relatives que nous avons enregistrées.

Il est largement reconnu que les éléments émis par les procédés anthropiques / à haute température sont préférentiellement accumulés dans les fractions fines et ultrafines. En revanche, les processus naturels et mécaniques émettent principalement des particules métalliques dans la fraction grossière (Fernandez Espinosa *et al.,* 2001; Kyotani et Iwatsuki, 2002 ; Manoli *et al.,* 2002; Vousta et Samara, 2002 ; Hieu et Lee, 2010; Ny et Lee, 2011).

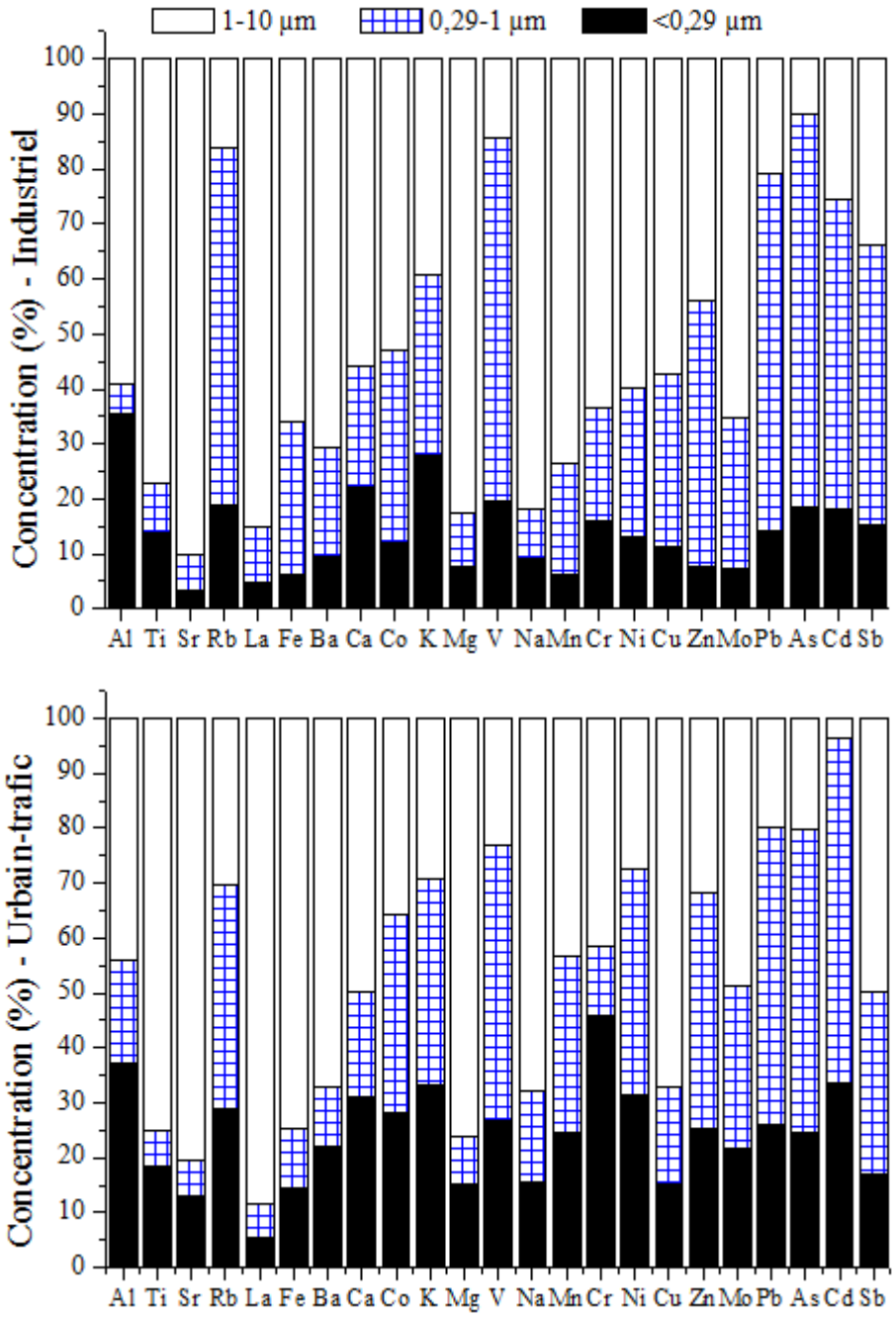


Figure 44 : Distribution granulométrique relative (%) des 23 éléments analysés dans la matière particulaire collectée à Grande-Synthe.

Comme nous venons de le voir, la distribution des éléments dans les fractions $PM_{0,29-1}$ et PM_{1-10} varie selon les éléments considérés. Globalement, des éléments tels qu'As, Cd, K, Pb, Rb, Sb, V et Zn, la plupart d'entre eux étant généralement associée à des sources anthropiques, sont présents dans la fraction submicronique (PM_1), à des proportions supérieures ou égales à 50% pour l'ensemble des secteurs. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Fernandez

Espinosa *et al.* (2001) qui ont trouvé une prédominance (> 50%) des métaux Cd, Pb et V dans les particules submicroniques. Des éléments tels que Ba, Cu, Fe, La, Mg, Na, Sr et Ti, le plus souvent émis par des sources naturelles ou à partir des procédés mécaniques, sont plus abondants (> 50%) dans la fraction supermicronique (PM_{1-10}). C'est le cas pour les deux secteurs de vent, mais en particulier lorsque les échantillons sont collectés sous l'influence des émissions industrielles. Les éléments Al, Ca, Co, Cr, Mn, Mo et Ni présentent également plus de 50% de leurs concentrations relatives dans la fraction supermicronique (Figure 44), mais seulement pour le secteur industriel. Ceci est cohérent avec les concentrations en masse de particules plus élevées pour la fraction PM_{1-10} pour ce secteur et indique que des procédés mécaniques industriels tels que l'excavation, le broyage, le frittage ou encore le criblage des minerais représenteraient une source importante pour ces éléments.

Synthèse

Ainsi, la composition chimique en éléments majeurs et traces des particules collectées durant la campagne confirme l'origine industrielle et urbain-trafic des particules selon les secteurs de vent considérés. Le lien étroit entre certains éléments, leur distribution en taille dans les particules et les processus d'émissions vont nous permettre d'identifier plus précisément certaines sources qui en sont à l'origine.

2 Identification des sources de particules

2.1 Facteur d'enrichissement

2.1.1 Facteur d'enrichissement dans la fraction PM_{10}

L'aluminium, principalement d'origine crustale, a été largement utilisé dans la littérature, comme élément de référence pour le calcul des facteurs d'enrichissement par rapport à la croûte terrestre ($FE_{croûte}$) (Gao *et al.,* 2002, Senaratne et Shooter, 2004 ; Fang *et al.,* 2006; Alleman *et al.,* 2010; Hieu, and Lee, 2010).

Dans notre zone d'étude, une usine de fabrication d'alliage aluminium représente une source anthropique potentielle d'Al, mais elle utilise un procédé électrolytique avec bauxite et cryolithe à des températures > 1300 °K qui, selon les inventaires de la DREAL, ne constitue pas un émissaire de poussières notoire. Cette usine n'émet donc pas de quantités significatives

d'Al dans l'atmosphère.

De plus, en utilisant Ti (un autre traceur crustal), comme élément de référence, nous avons calculé des valeurs de $FE_{croûte}$ assez similaires de celles obtenues avec Al, pour tous les métaux étudiés. Ces résultats sont également cohérents avec ceux précédemment rapportés par Alleman *et al*. (2010) avec Th (pas analysé dans notre étude), comme élément de référence pour les particules terrigènes, dans la même zone d'étude. Sur la base de toutes ces considérations, nous avons choisi l'aluminium comme élément de référence pour les calculs de $FE_{croûte}$.

La Figure 45 présente le $FE_{croûte}$ calculé sur la base des concentrations moyennes en éléments dans les PM_{10} pour les secteurs « industriel » et « urbain-trafic ».

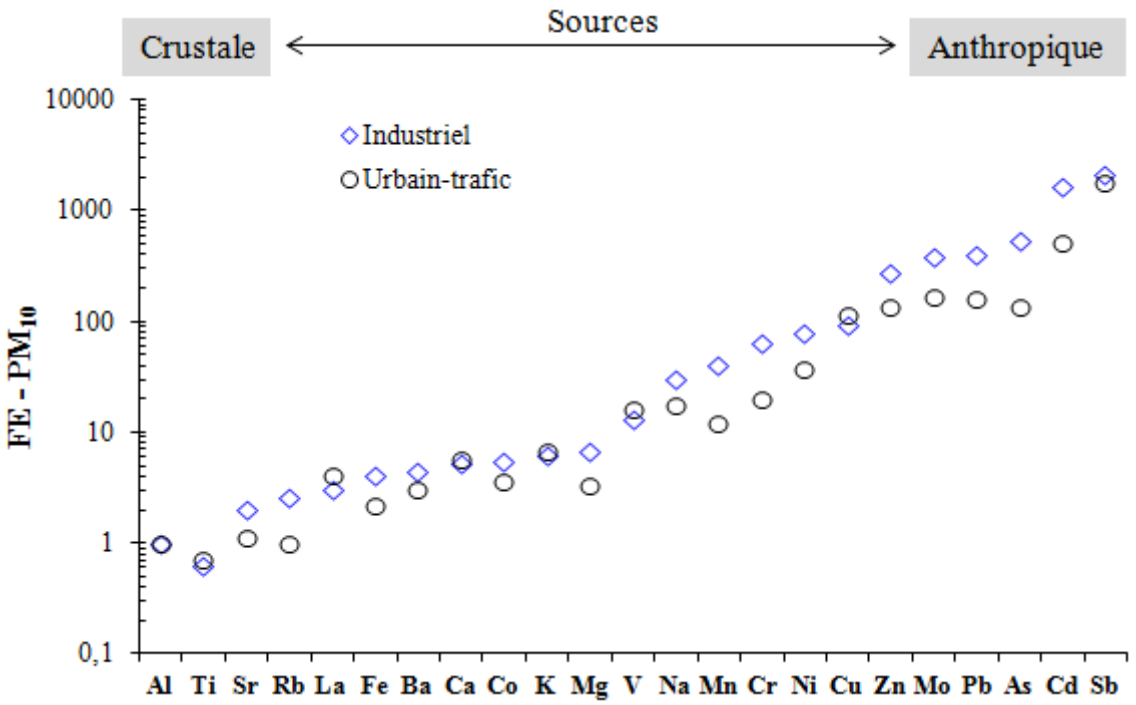


Figure 45 : Facteurs d'enrichissement par rapport à la croûte terrestre ($FE_{croûte}$) avec Al comme élément de référence.

Dans les PM_{10}, les $FE_{croûte}$ les plus élevés (> 10) sont obtenues, dans l'ordre décroissant, pour le Sb, Cd, As, Pb, Mo, Zn, Cu, Ni, Cr, Mn et V, indiquant que ces éléments sont majoritairement d'origine anthropique dans nos échantillons. Les valeurs de $FE_{croûte}$ proches de

1 pour Al, Ti, Sr, Rb, La, Fe, Co, Ca, K, Ba et Mg indiquent que les sources naturelles ou la manipulation de matériaux naturels, tels que les minerais ou les charbons, par l'industrie présente sur la zone dunkerquoise, jouent un rôle important dans les teneurs en ces éléments dans les PM_{10} (Gao *et al.,* 2002 ; Senaratne et Shooter, 2004 ; Fang *et al.,* 2006; Alleman *et al.,* 2010 ; Hieu, and Lee, 2010). A noter que le fort $FE_{croûte}$ du Na est uniquement lié à la proximité du littoral et aux embruns marins.

Toutefois, la plupart des éléments (As, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr et Zn) ont un $FE_{croûte}$ dans les PM_{10} plus élevé pour le secteur industriel que pour le secteur urbain-trafic, ce qui suggère effectivement une plus grande contribution des émissions industrielles, qu'il s'agisse de procédés mécaniques ou thermiques, dans l'enrichissement des particules en éléments métalliques.

Plusieurs études antérieures réalisées au voisinage d'activités industrielles ont montré que les particules sont souvent enrichies en divers éléments métalliques (Gao *et al.,* 2002; Jang *et al.,* 2007 ; Fernandez-Camacho *et al.,* 2012). Les éléments As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr et Zn peuvent être liés à la métallurgie, à la combustion du pétrole et du charbon ou encore aux émissions des cimenteries (Pacyna et Pacyna, 2001 ; Morawska et Zhang, 2002; Voutsa et Samara, 2002; Wu *et al.,* 2007, Alleman *et al.,* 2010; Lim *et al.*, 2010).

Le vanadium ainsi que le lanthane, antérieurement associés au raffinage du pétrole (le vanadium étant également présent dans le fioul industriel, ainsi que dans celui employé dans la propulsion des navires), dans la zone étudiée (Alleman *et al.*, 2010), ont des $FE_{croûte}$ relativement similaires pour les deux secteurs de vent. Ce résultat pourrait être lié à la multiplicité des sources (2 raffineries dont une ayant récemment fermé, une usine de craquage d'hydrocarbure et le trafic maritime dans le Détroit du Pas de Calais), réparties à proximité du site de Grande-Synthe. La remise en suspension de particules préalablement déposées au sol pourrait également expliquer ces enrichissements semblables pour les deux secteurs de vent.

Les éléments Ca, K et Ti, généralement associés à des sources naturelles (Kyotani et Iwatsuki, 2002 ; Wu *et al.,* 2007 ; Hieu et Lee, 2010 ; Lim *et al*., 2010), présentent des $FE_{croûte}$ relativement faibles et comparables pour les deux secteurs de vent. Cela pourrait être lié également à la remise en suspension de sols et de poussières présentes sur les routes. Il s'agit là de sources minérales ubiquistes présentes sur toute la zone.

2.1.2 Facteur d'enrichissement dans les différentes fractions de particules

Les ratios FE_{Indus} / $FE_{Urb\text{-}traf}$ permettent de comparer l'enrichissement relatif de chacun des éléments dans les différentes fractions granulométriques ($PM_{0,29}$, $PM_{0,29\text{-}1}$, et $PM_{1\text{-}10}$), pour les deux secteurs de vent (Figure 46). Un ratio FE_{Indus} / $FE_{Urb\text{-}traf}$ > 1 indique que, pour la fraction concernée, l'élément est relativement plus enrichi pour le secteur industriel et vice-versa. Un ratio FE_{Indus} / $FE_{Urb\text{-}traf}$ très proche de 1 indique qu'il n'y a pas d'enrichissement préférentiel pour un secteur donné.

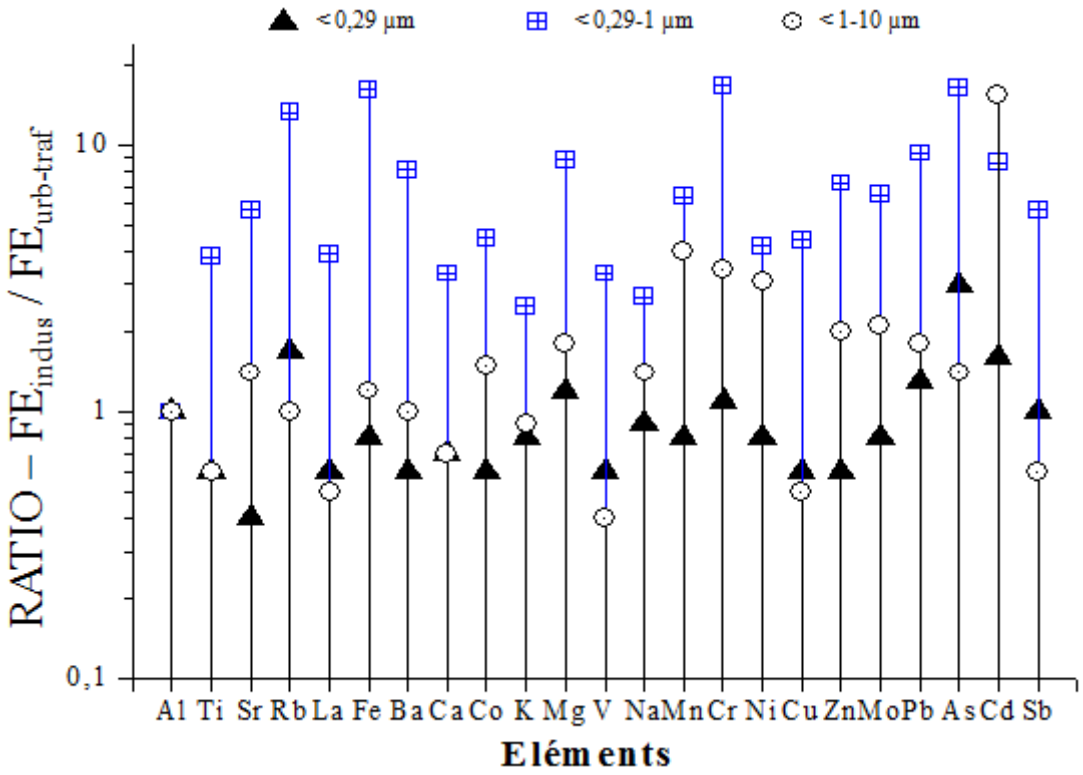


Figure 46 : Ratios FE_{Indus} / $FE_{Urb\text{-}traf}$ calculés pour chacun des éléments dans les différentes fractions granulométriques.

- Pour les $PM_{0,29}$, la plupart des éléments présentent des ratios FE_{Indus} / $FE_{Urb\text{-}traf}$ toujours inférieurs et/ou proches de 1 (sauf pour As, Cd, Pb et Rb). Nous pouvons donc affirmer que, quel que soit le secteur de vent, il n'y a pas d'enrichissement préférentiel dans cette fraction granulométrique, pour la plupart des éléments (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sb, Sr, Ti, V et Zn). Comme mentionné précédemment dans la ***section 1.5***, ces résultats semblent confirmer que la composition chimique de cette fraction de

particules serait surtout liée à des sources locales de combustion telles que le trafic (principalement) et le chauffage domestique (Pakkanen *et al.,* 2001 ; Ntziachristos *et al.,* 2007). Selon Wang *et al.* (2003), les teneurs en Al, Ca, Fe, Mg, Si représentent 82% de la teneur totale en éléments métalliques dans le carburant diesel, qui contient également des éléments traces tels que Ag, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, Zn, Co, Pb, et V. Par conséquent, ces éléments peuvent se retrouver dans les particules ultrafines issues des émissions de carburant.

Les ratios FE_{Indus} / $FE_{Urb\text{-}traf}$ > 1 pour As, Cd, Pb et Rb indiquent que, pour ces éléments, les sources industrielles peuvent contribuer préférentiellement à leur enrichissement dans les $PM_{0,29}$ par rapport au secteur urbain. Ces quatre éléments sont connus pour être associés aux procédés métallurgiques existant dans la zone industrielle de Dunkerque (Alleman *et al.,* 2010). Ceci a été mis en évidence par Fernández-Camacho *et al.,* (2012), à Huelva (SW Espagne) où de fortes concentrations en métaux et métalloïdes (As, Cu, Cd, Zn et Pb) dans les particules ultrafines ont été associées à des épisodes de pollution dus aux panaches industriels fraîchement émis.

Contrairement à la fraction $PM_{0,29}$, les ratios FE_{Indus} / $FE_{Urb\text{-}traf}$ de la fraction $PM_{0,29\text{-}1}$ sont toujours > 2. Des particules submicroniques primaires enrichies en métaux-lourds peuvent d'ailleurs être émises directement par des procédés industriels, comme l'ont montré Marris *et al.* (2012) à proximité de l'usine de ferromanganèse dunkerquoise « Glencore ».
Les particules submicroniques collectées sous les vents venant de la zone industrielle sont donc relativement plus enrichies en métaux que celles du secteur urbain-trafic. As, Cd, Fe, Mn, Mo, Pb, Rb et Zn, associés, comme nous venons de le voir, aux procédés métallurgiques, mais également, dans notre zone d'étude, au raffinage du pétrole, même si cette activité a considérablement décru à Dunkerque, avec la fermeture en 2011 de la raffinerie TOTAL (Choël *et al.,* 2006; Ledoux *et al.,* 2009 ; Alleman *et al.,* 2010), présentent des ratios très élevés (> 6) dans cette fraction granulométrique. Le fer et le manganèse peuvent être liés à l'usine de production d'alliages de ferromanganèse « Glencore » et/ou aux émissions de l'usine sidérurgique « Arcelor-Mittal », toutes deux localisées dans le complexe industriel de Dunkerque (voir Figure 28 chapitre 2).

L'ensemble de ces résultats impliquent que les émissions industrielles peuvent présenter une contribution importante à l'enrichissement en métaux dans la fraction submicronique ($PM_{0,29\text{-}1}$). Au centre-ville de Dunkerque (à quelques kilomètres de notre site récepteur), Ledoux *et al.,* (2009) ont également mis en évidence l'influence de ces émissions industrielles sur la

composition chimique des PM_1.

- Concernant la fraction grossière (PM_{1-10}), les ratios FE_{Indus} / $FE_{Urb-traf}$ pour As, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr et Zn sont toujours > 1. Ceci indique que les sources industrielles pourraient également contribuer à l'enrichissement en métaux dans les particules grossières. Ces particules peuvent être émises directement dans l'air ou se former par coagulation des particules préexistantes dans le mode d'accumulation (Sioutas *et al.,* 2005). A proximité d'une fonderie de plomb, Choël *et al.,* (2006) ont ainsi mis en évidence l'évolution rapide (en quelques minutes) de particules riches en métaux (Pb et Zn) associées à des sels marins (Mg et Na), durant le transport du panache de pollution jusqu'à la zone résidentielle voisine (à environ 2 km). Dans notre étude, la présence de Na dans cette fraction supermicronique est très probablement liée à la source marine distante de quelques kilomètres seulement (Alleman *et al.,* 2010).

Les ratios FE_{Indus} / $FE_{Urb-traf}$ dans les PM_{1-10} sont inférieurs ou très proches de 1 pour les éléments naturels tels que Ba, Ca, K, La, Rb et Ti ($FE_{croûte}$ <10), le vanadium et les éléments liés au trafic automobile tels que Cu et Sb (Weckwerth, 2001 ; Sternbeck *et al.,* 2002). Cet enrichissement relatif pour le secteur « urbain-trafic » traduit sans aucun doute la prépondérance de la source automobile, qu'il s'agisse de la circulation proprement dite (émissions du moteur), de la remise en suspension de la poussière des routes, ou de l'abrasion des dispositifs de freinage, ces deux dernières sources émettant préférentiellement des particules grossières. Comme évoqué précédemment, V et La pourraient être associés, dans cette fraction, à la remise en suspension de particules présentes sur des sols ou des routes historiquement contaminés par la présence d'une raffinerie. Mais, comme nous allons le voir, le vanadium est également présent dans les émissions liées à la combustion du fioul industriel (ou fioul « lourd »). Cu et Sb présentent des ratios FE_{Indus} / $FE_{Urb-traf}$ très faibles, confirmant ainsi leur origine nettement automobile. En effet, ces éléments sont présents en abondance en tant que conducteur thermique et retardateur de flamme (5 à 20 % en masse pour Cu et 1 à 5 % en masse pour Sb) dans les garnitures de frein des véhicules (Weckwerth, 2001).

2.2 Ratios élémentaires

Afin d'identifier les sources individuelles d'éléments métalliques dans les particules PM_{10}, nous avons également calculé des ratios élémentaires que nous avons comparé avec des valeurs issues de la littérature (Tableau 25).

Le ratio Na / Mg, obtenus dans le cadre de cette étude, varie entre 9,0 à 11,4 pour les deux secteurs de vent, ce qui est assez proche de celui déterminé pour l'eau de mer (8,4 : Millero, 1974). Ceci est très probablement lié aux masses d'air marines qui arrivent fréquemment sur notre site d'échantillonnage.

Les ratios Fe / Ca calculés dans notre cas sont toujours < 1 et assez comparable aux profils de la littérature concernant les sols et les poussières des routes urbaines (McLennan, 2001; Querol *et al.,* 2001; Varrica *et al.,* 2003). Malgré la proximité de l'activité métallurgique, ces ratios sont en revanche assez faibles par rapport à ceux calculés par Prati *et al.* (2000) à proximité d'une aciérie (entre 2,5 et 4) à Gênes (Italie).

Les ratios V / Ni de la littérature (0,5 à 1,9), pour la combustion de fioul industriel et la pétrochimie (Chow *et al.,* 2004; Foltescu *et al.,* 1996; Querol *et al.,* 2009; Swietlicki *et al.,* 1996) sont similaires à ceux calculés dans le cadre cette étude (0,3 à 1,4) pour les deux secteurs de vent. Cela implique que ces éléments (V, Ni) proviennent très certainement en majorité des émissions pétrochimiques, la raffinerie la plus proche de notre site d'échantillonnage ayant cessé son activité comme nous l'avons déjà signalé (NB : une seconde raffinerie, plus éloignée, subsiste néanmoins dans l'agglomération dunkerquoise). Le fioul étant notamment employé pour la propulsion des navires, il est possible que la présence de ces éléments dans les aérosols soit également liée au trafic maritime intense qui existe dans le Détroit du Pas de Calais, tout proche.

Les ratios Zn / Pb calculés dans cette étude (1,7 à 3,7) sont assez comparables à ceux calculées par Oravisjarvi *et al.* (2003) pour tracer une source sidérurgique (≈ 3.5) en Finlande. Ils sont par contre différents de ceux observés par Prati *et al.* (2000) pour la source de trafic automobile (≤ 1) et par Varrica *et al.,* (2003) pour les poussières de routes en milieu urbain (0,6 ± 0,1). Il se confirme donc que ces deux éléments ont essentiellement une origine industrielle, ce qui ne saurait surprendre concernant Pb, depuis la suppression des additifs au plomb dans les carburants automobiles.

Tableau 25 : Ratios élémentaires calculés dans cette étude comparés aux profils de la littérature.

Sources	Taille de PM	Cu/Sb	Zn/Pb	Pb/Cd	V/Ni	Fe/Ca	Na/Mg	Localisations	Etudes
Dunkerque (France)									
Industriel + urbain-trafic	PM_{10}	5,4 – 8,1	1,7 – 3,7	22 - 67	0,3 – 1,4	< 1	9,0 – 11,4		**Cette étude**
Urbain-trafic	PM_{10}	5,5							Alleman *et al.*, 2010
Urbain-trafic	PM_{10}	6,6							Tran *et al.*, 2012
Autres régions du monde									
Industriel									
Craquage catalytique (pétrochimie)	$PM_{2,5}$				0,5			Texas (USA)	Chow *et al.*, 2004
Raffineries, pétrochimie	$PM_{2,5}$				0,5 – 1,9			Säby - Lista (Scandinavie)	Foltescu *et al.*, 1996
Sidérurgie	PM_{10}					2,5 – 4		Gênes (Italie)	Prati *et al.*, 2000
Sidérurgie	$PM_{2,5}$		3,5	34				Raahe (Finlande)	Oravisjarvi *et al.*, 2003
Combustion fioul - pétrole	PM_{10}, $PM_{2,5}$, PM_1				0,8			Barcelone (Espagne)	Querol *et al.*, 2009
Incinération de déchets		1,3±0,4						Göteborg (Suède)	Sternbeck *et al.*, 2002
Combustion de pétrole					1,5 – 1,9			Beskides Monts (République tchèque)	Swietlicki *et al.*, 1996
Urban - traffic									
Urbain-trafic	PM_{10}	4,9						Palerme (Italie)	Dongarrà *et al.*, 2009
Urbain, côtier	$PM_{2,5}$	7,9±0,4						New York – New Jersey (USA)	Gao *et al.*, 2002
Trafic	$PM_{2,5}$		≤ 1					Gênes (Italie)	Prati *et al.*, 2000
Poussières urbaines	$PM_{2,5}$, PM_{10}					0,47		Barcelone (Espagne)	Querol *et al.*, 2001
Tunnel routier	PM_{10}	4.6±2.3						Göteborg (Suède)	Sternbeck *et al.*, 2002
Poussière de routes	Millimétriques	20±13	0,6±0,1	630±230		0,16±0,02	0,10±0,04	Palerme (Italie)	Varrica *et al.*, 2003
Urbain-trafic	$PM_{2,5-10}$	4,9±1,7						Cologne (Allemagne)	Weckwerth, 2001
Natural									
Végétation		14 - 16						Palerme (Italie)	Dongarrà *et al.*, 2009
Croute continentale		125		173		< 1			McLennan, 2001
Eau de mer							8,4		Millero, 1974

Les ratios Pb / Cd (également utilisés pour identifier la source sidérurgique) sont du même ordre de grandeur (22-67) que ceux rapportés antérieurement (24) par Lamaison (2006) pour l'usine sidérurgique dans la même zone et (≈ 34) par Oravisjarvi *et al.,* (2003) en Finlande. Ces ratios Pb / Cd sont inférieurs à ceux calculés pour la croûte continentale (≈ 173) et les poussières de la route en milieu urbain (630 ± 230) (McLennan, 2001; Varrica *et al.,* 2003), confirmant une nouvelle fois que ces éléments sont principalement émis par des procédés industriels.

Les ratios Cu / Sb calculés dans ce travail (5,4 à 8,1) sont similaires à ceux antérieurement mesurés pour les PM_{10} dans la même région (5,5 à 6,6), respectivement par Alleman *et al.* (2010) et Tran *et al.* (2012). Dongarra *et al.* (2009), Sternbeck *et al.,* (2002) et Weckwerth (2001) ont rapporté des valeurs similaires (4,9, 4,6 ± 2,3 et 4,9 ± 1,7, respectivement) dans d'autres villes européennes. Ces ratios Cu / Sb, caractéristiques de l'abrasion des freins de véhicules sont significativement différents par exemple, de ceux caractéristiques des cendres volantes industrielles (incinération des déchets: ≈ 1,3 ± 0,4 - Sternbeck *et al.,* 2002) ou de la croûte terrestre (≈ 125 - McLennan, 2001).

Etrangement, Cu et Sb sont plus enrichis dans la fraction submicronique ($PM_{0,29-1}$) collectée sous influence industrielle (× 4 par rapport au secteur urbain-trafic), sans un changement significatif du ratio Cu / Sb (≈ 3.3). Le trafic intense des camions ou des engins de travaux utilisés notamment pour le transport des minerais, dans ce secteur fortement industrialisé, pourrait constituer une source de particules présentant une signature automobile similaire.

Toutefois, les procédés pyrométallurgiques et la combustion de charbons (Pacyna et Pacyna, 2001), présents dans la zone, pourraient également être des sources importantes de Cu et de Sb dans cette fraction granulométrique. Par conséquent, dans cette zone d'activités industrielles faisant intervenir des processus à haute température, l'utilisation des ratios Cu / Sb pour tracer les émissions automobiles de particules submicroniques n'est sans doute pas pertinente.

Conclusions

Ce chapitre a permis de comparer la distribution granulométrique en masse et la composition chimique de particules atmosphériques collectées, pendant une période hivernale, selon deux directions de vents dominants (secteur industriel et secteur urbain possédant une circulation automobile de proximité), sur un site récepteur situé à Grande Synthe dans la banlieue de Dunkerque, troisième port français.

Sur ce site, les concentrations massiques des particules submicroniques (PM_1) et ultrafines ($PM_{0,29}$) se sont révélées plus faibles sous l'influence des sources industrielles que des sources urbaines. Concernant les teneurs en métaux, pour la plupart des éléments traces étudiés, les concentrations dans la fraction ultrafine ($PM_{0,29}$) sont plus élevées sous l'influence des émissions urbaines. Ceci suggère fortement que, même pour cet environnement urbain potentiellement influencé par les activités industrielles situées à proximité, le trafic routier urbain et le chauffage domestique peuvent largement favoriser la présence de particules ultrafines enrichies en éléments métalliques dans l'atmosphère.

Les particules du mode d'accumulation ($PM_{0,29-1}$), collectées sous l'influence de vents provenant de la zone industrielle, bien que représentant des concentrations plus faibles en masse, sont plus enrichies en métaux, ce qui implique que les processus industriels affectent de manière significative la qualité de l'air de la zone urbaine voisine. L'activité métallurgique est l'une des principales activités industrielles émettrices de particules enrichies en métaux-traces dans l'atmosphère (As, Cd, Fe, Mn, Mo, Pb, Rb et Zn). D'autres sources telles que la combustion du charbon (Cr et Co) ou la pétrochimie et la combustion de fiouls lourds (V, Ni), sont également responsables de rejets en métaux particulaires. En revanche, les concentrations de Cu et Sb semblent être davantage liées au trafic automobile.

Cette partie montre clairement l'importance de mener des études sur sites industriels que ce soit aux cheminées ou à proximité, pour améliorer notre compréhension du devenir des particules émises par les activités industrielles, notamment leur transfert vers l'homme, compte tenu de leur importance avérée en milieu urbain. Ces travaux doivent notamment se concentrer sur l'évolution des propriétés physiques et chimiques de ces particules dans les premières centaines de mètres des émissions industrielles, avant qu'elles n'atteignent les espaces résidentiels, afin d'obtenir une caractérisation fine du matériau particulaire susceptible d'être inhalé ou ingéré. C'est ce qui sera réalisée dans les deux parties suivantes de ce travail, ou nous nous attacherons à démontrer que ces caractéristiques évoluent après

émission, au sein des panaches industriels.

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et identification des sources de particules fines et ultrafines collectées sur site industriel : projet NANO-INDUS.

1 Caractérisation des particules en cheminées de l'usine métallurgique « Glencore Manganèse France »

1.1 Concentration en masse des particules et distribution granulométrique

Comme on l'a évoqué précédemment dans le chapitre 2 (paragraphe 2.2.11), l'usine Glencore comporte trois cheminées : les cheminées dites de « Cuisson » (C1) et de « Refroidissement » (C2) de l'atelier d'agglomération et la cheminée d'aspiration d'ambiance de la halle de coulée (C3). La Figure 47 montre les concentrations moyennes en masse totale des PM_{10} collectées dans les différentes conduites de cheminée de l'usine Glencore, en aval des systèmes de filtration, lors de 3 journées de prélèvements en juin, juillet et septembre 2012.

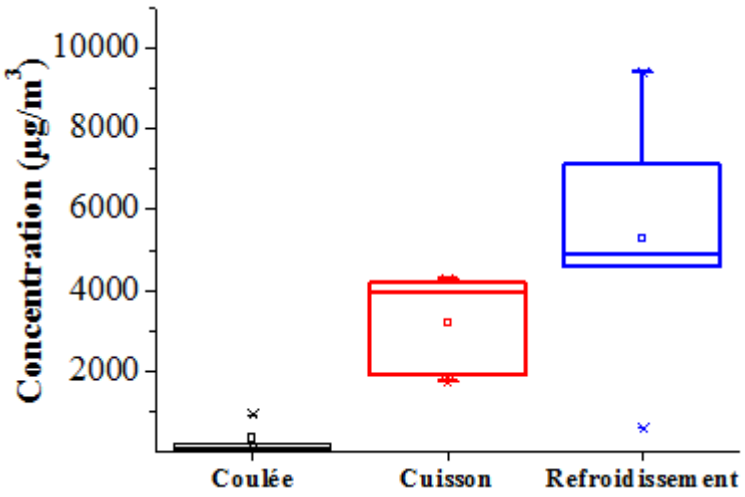


Figure 47 : Gamme des concentrations en masse des PM_{10} collectées dans les différentes conduites de cheminée de l'usine Glencore en 2012.

Les concentrations totales en PM_{10} sont très variables d'une cheminée à l'autre mais également au niveau d'une même cheminée. Les cheminées de cuisson (C1) et de refroidissement (C2) sont les plus émettrices avec des concentrations moyennes respectives 10 fois (C1) et plus de 15 fois (C2) plus élevées que celles obtenues au niveau de la cheminée de coulée (C3). Du fait des concentrations en particules très faibles dans cette dernière, son impact sur l'environnement immédiat de l'usine est probablement très limité. Nous nous focaliserons donc particulièrement sur les cheminées C1 et C2 par la suite.

Le Tableau 26 présente les concentrations en masse ainsi que la distribution granulométrique (en pourcentages) des $PM_{2,5}$ collectées par des impacteurs 13-étages dans les deux principales cheminées (C1 et C2) de l'usine, situées dans l'atelier d'agglomération.

Les concentrations totales en $PM_{2,5}$ sont là encore très variables pour les deux cheminées. La cheminée C2 est la plus émettrice en particules fines (4,4 ± 2,3 mg/m^3). Les PM_1 représentent 81 ± 10 % et 75 ± 16 % des $PM_{2,5}$ pour les cheminée C1 et C2, respectivement. La cheminée C1 émet donc, en pourcentage relatif, plus de particules submicroniques et ultrafines, alors que la cheminée C2 émet plus de particules supermicroniques. On peut cependant considérer que la distribution granulométrique dans la fraction submicronique est assez homogène pour chacune des deux cheminées (Coefficient de Variation (CV) = 12 % pour C1 et CV = 21 % pour C2), contrairement aux $PM_{0,1}$ qui présentent une très grande variabilité (CV : 52 % pour C1 et 66 % pour C2).

Tableau 26 : Concentrations en masse (µg/m^3) et distribution granulométrique (%) des particules fines ($PM_{2,5}$) collectées par impacteurs 13-étages dans les cheminées de cuisson et de refroidissement de Glencore.

Cheminées	$PM_{2,5}$	PM_1		$PM_{0,1}$	
	µg/m³	µg/m³	[%] (CV)	µg/m³	[%] (CV)
Cuisson (C1)	1135 ± 718	925 ± 576	81 ± 10 (12)	773 ± 655	62 ± 32 (52)
Refroidissement (C2)	4352 ± 2281	3372 ± 2236	75 ± 16 (21)	2603 ± 2537	53 ± 35 (66)

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Marris (2012) (voir figure 27, Chapitre 2) et pourraient être liés, d'une part, à une plus grande efficacité des systèmes de filtrations pour la zone de cuisson (filtres électrostatiques à 3 champs + filtres à manches) vis-à-vis de la cheminée de refroidissement (filtres cycloniques) (Section 2.2.11, Chapitre 2). D'autre part, cette variabilité pourrait également s'expliquer par différents processus de formation des particules liés surtout aux différentes températures du procédé (400 °C pour la cuisson et 100 °C pour refroidissement). En effet, les procédés à haute température émettent proportionnellement plus de particules fines et ultrafines (Fernandez Espinosa *et al.,* 2001 ; Manoli *et al.,* 2002).

Selon le LECES, organisme ayant en charge l'autosurveillance de l'industriel, la variabilité temporelle des émissions de l'atelier de refroidissement d'une campagne à l'autre pourrait être due à une évolution des températures du procédé au niveau de la chaine d'agglomération et à une étape de cuisson parfois incomplète qui se poursuivrait dans la zone dite de refroidissement.

1.2 Composition élémentaire des particules

Les concentrations élémentaires dans les $PM_{2,5}$ collectées en aval des systèmes de filtration des cheminées de cuisson et de refroidissement sont présentées sur la figure 48.

Comme pour les concentrations massiques, les concentrations en éléments métalliques dans les $PM_{2,5}$ sont très variables d'une cheminée à l'autre et d'un prélèvement à l'autre (CV ≥ 48 % pour tous les éléments, excepté le Fe pour C1 : CV = 20 %). Cette variabilité inter-prélèvements des concentrations élémentaires associés à la matière particulaire avait déjà été constatée par le passé par Marris *et al.* (2012). La cheminée de refroidissement, principale source d'émission de particules fines de l'usine, est également la plus émettrice en éléments métalliques. A contrario, les résultats obtenus en termes de gaz, notamment en CO, NOx et SO_2, sont, selon les mesures effectuées lors de la campagne, plus abondants dans les émissions de la cheminée de « cuisson ».

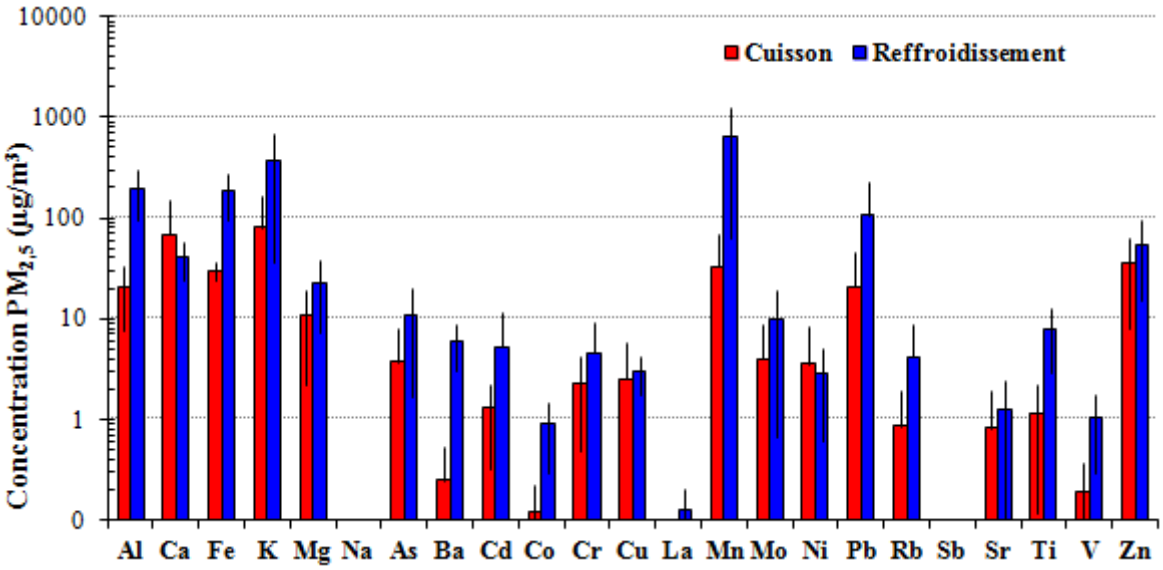


Figure 48 : Concentrations des 23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$ collectées dans les cheminées de cuisson et refroidissement de Glencore (échelle logarithmique).

En effet, la plupart des 23 éléments analysés présentent des concentrations moyennes (µg/m^3) largement supérieures à la cheminée de refroidissement qu'à la cheminée de cuisson. Seul le Ca possède des concentrations en moyenne 2 fois plus élevées dans la cheminée de cuisson. Les concentrations en Cu, Ni, Sr et Zn sont assez similaires pour les deux cheminées.

Dans la cheminée de refroidissement, Mn, K, Fe, Al, et Pb ont respectivement des

concentrations moyennes (par ordre décroissant, toutes supérieures à 100 µg/m^3) 20, 5, 6, 10, et 5 fois plus élevées que celles observées dans la cheminée de cuisson. Ces éléments peuvent ainsi être considérés comme les principaux éléments émis par l'usine et ainsi servir potentiellement de traceurs des émissions.

Les $PM_{2,5}$ collectées dans la cheminée de refroidissement présentent des concentrations moyennes comprises entre 10-100 µg/m^3 pour As, Mg, Mo et Zn alors que pour Ba, Co, Cr, Cu, La, Ni, Rb, Sb, Sr, Ti, et V, les concentrations moyennes sont < 10 µg/m^3.

Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Marris *et al.* (2012) qui ont montré que les émissions de la cheminée de refroidissement sont plus abondantes en particules métalliques, Mn et/ou Fe associés à des particules d'aluminosilicates (Al-Si), que la cheminée de cuisson. En revanche, les émissions de la cheminée de cuisson sont relativement abondantes en particules de calcite (Marris *et al.,* 2012). Mn et Fe proviennent du minerai de manganèse ce qui est cohérent avec le procédé industriel. L'aluminium provient de la gangue du minerai et, le cas échéant, des argiles employés pour traiter les gaz de cuisson. Enfin, Ca est associé à l'ajout de castine comme fondant lors de l'étape de cuisson ou de chaux employée pour le lavage des gaz de cuisson. La combustion du coke employé pour l'agglomération peut, en outre, être responsable de l'émission de certains éléments tels que As, Cd, Co et Pb (Vassilev *et al.,* 1997 ; Morawska and Zhang, 2002 ; Folgueras *et al*., 2003 ; Godoy *et al.,* 2005, Lamaison, 2006).

L'ensemble de ces éléments faisant partie du procédé de fabrication de l'alliage de ferromanganèse sont donc caractéristiques d'un fonctionnement normal de l'usine. Ca, seul élément présentant des concentrations moyennes plus élevées dans la cheminée de cuisson que dans la cheminée de refroidissement, pourrait être utilisé comme traceur potentiel pour l'étape spécifique de cuisson de l'aggloméré.

1.3 Distribution granulométrique des éléments dans les particules

En raison des durées de prélèvement très courtes et donc des faibles quantités de matière particulaire déposées sur les filtres, certains étages des impacteurs 13 étages ont été regroupés pour l'analyse des concentrations élémentaires. La distribution relative moyenne des éléments analysés pour les 3 échantillons collectés dans les cheminées de cuisson et de refroidissement (Figure 49) permet d'étudier le comportement des 3 fractions considérées (<0,4 µm, 0,4-1

µm, 1-2,5 µm).

La fraction submicronique des éléments représentent en moyenne 60 % de la masse totale des éléments dans les $PM_{2,5}$ pour les cheminées de cuisson et de refroidissement. La distribution granulométrique est cependant différente pour les deux cheminées. Pour la cheminée de refroidissement, cette distribution est assez comparable quels que soient les éléments considérés (excepté Zn), contrairement à la cheminée de cuisson où elle apparaît beaucoup plus variable. Dans la cheminée de refroidissement, la fraction submicronique représente entre 70 et 80 % des $PM_{2,5}$ pour tous les éléments et jusqu'à 95% pour le Zn.

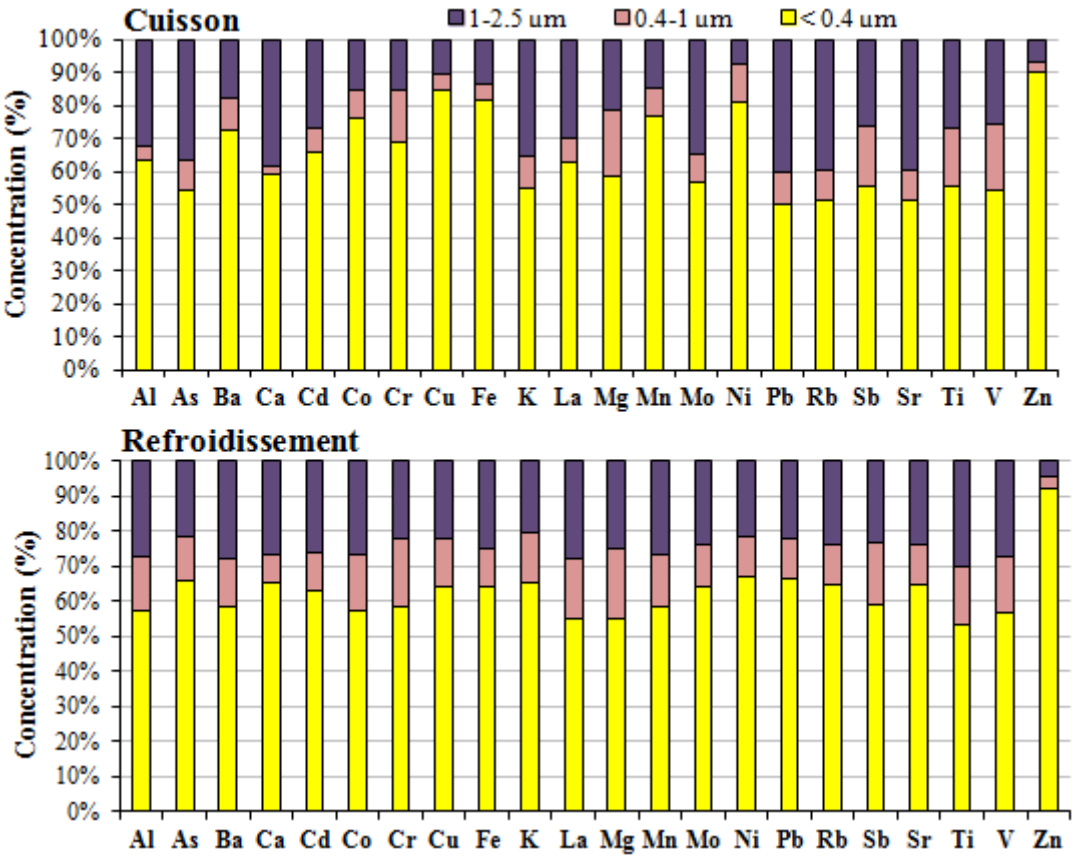


Figure 49 : Distribution relative moyenne des éléments dans les $PM_{2,5}$ collectées dans les cheminées de cuisson et de refroidissement de Glencore.

Pour la cheminée de cuisson, certains éléments tels que Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn ont plus de 80 % de leur masse dans la fraction submicronique. Ce résultat est en accord avec la distribution en masse des particules (plus de particules submicroniques (81 ± 10 %) pour la

cheminée C_1), liée notamment à la température plus élevée durant l'étape de cuisson. La plus grande variabilité en termes de distribution granulométrique des éléments dans cette cheminée pourrait être liée à une évolution temporelle importante des émissions lors de la cuisson, les échantillons n'ayant pas tous été collectés au même moment.

2 Caractérisation des particules collectées en champ proche

2.1 Détermination des conditions météorologiques

2.1.1 Conditions météorologiques générales

Au cours de la campagne intensive (mai-juin 2012), les conditions atmosphériques étaient très variables, principalement causées par des effets locaux thermiques. Pendant toute la période de campagne, les températures mesurées ont variées entre 6°C et 24°C, avec un rayonnement solaire pouvant atteindre parfois 700 à 800 W/m^2. La pluviosité était faible, caractérisée par des épisodes de précipitations irrégulières de courtes durées (0,1 à 0,2 mm/h). Cependant, en raison de la proximité de la mer située à une distance d'environ 2 km au Nord du site, l'humidité relative était assez élevée, généralement comprise entre 65 et 95 %.

2.1.2 Dynamique de l'atmosphère

Le degré de stabilité atmosphérique détermine la diffusion des panaches de pollution issus des cheminées dans l'environnement. Trois principales classes de stabilité peuvent être employées dans l'analyse de la dynamique atmosphérique (Arya, 1988) : stable, neutre et instable (Figure 50). Cette dernière situation est propice à une dispersion rapide des panaches et le cas échéant, à un mélange de ceux-ci avec d'autres sources.

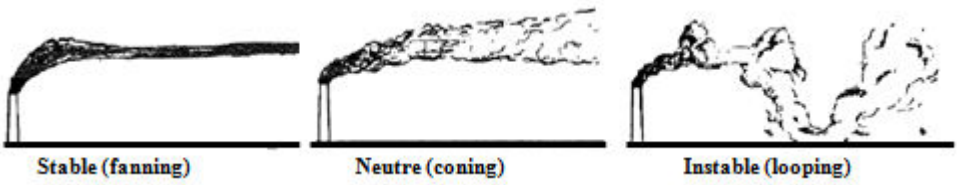


Figure 50 : Classes de stabilité pouvant être employées dans l'analyse de la dynamique atmosphérique (Arya, 1988).

La figure 51 montre la stabilité de l'atmosphère déterminée à partir de la longueur de Monin-Obukhov sur toute la période de la campagne en champ proche (com. pers. LPCA/ULCO,). La longueur de Monin-Obukhov est un paramètre utilisé en dispersion atmosphérique qui

décrit les effets de la flottabilité (*somme vectorielle de la Poussée d'Archimède et du poids de l'air*) sur les flux turbulents, principalement dans la partie inférieure de la couche limite atmosphérique.

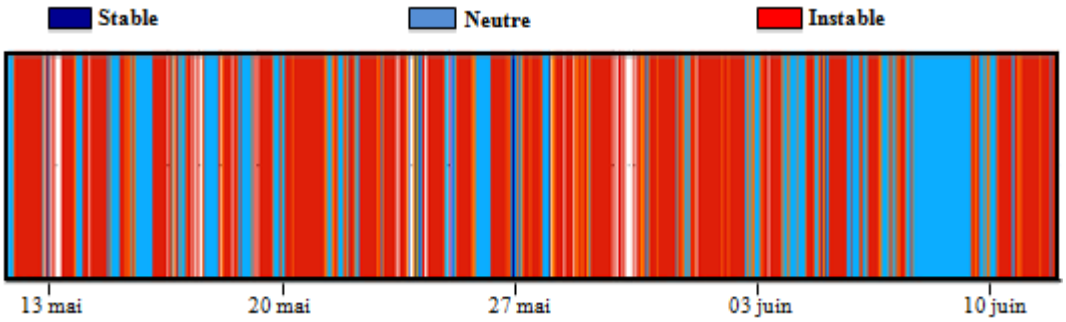


Figure 51 : Dynamique de l'atmosphère déterminée à partir de la longueur de Monin-Obukhov sur toute la période de la campagne en champ proche (données LPCA/ULCO).

Durant la campagne, on constate que l'atmosphère est caractérisée, la plupart du temps, par une très forte instabilité (en rouge). Cette instabilité est donc favorable au transport des panaches émis par Glencore jusqu'à la plate-forme instrumentée, lors de conditions de vents locaux de Nord-Est (voir Figure 25).

2.1.3 Identification des périodes favorables au transport des panaches de Glencore jusqu'à la plate-forme instrumentée

La figure 52 montre la direction des vents déterminée à l'aide de l'anémomètre ultrasonique placé au niveau de la plate-forme instrumentée.

Durant la campagne en champ proche, deux périodes correspondant à des vents NE, provenant *A Priori* de l'usine Glencore, ont été identifiées : périodes du 25 au 28 mai et du 1er au 3 juin 2012. Vu la forte instabilité de l'atmosphère durant ces périodes (figure 51), les mesures de particules sur le site sont très probablement influencées par les émissions provenant de l'usine Glencore.

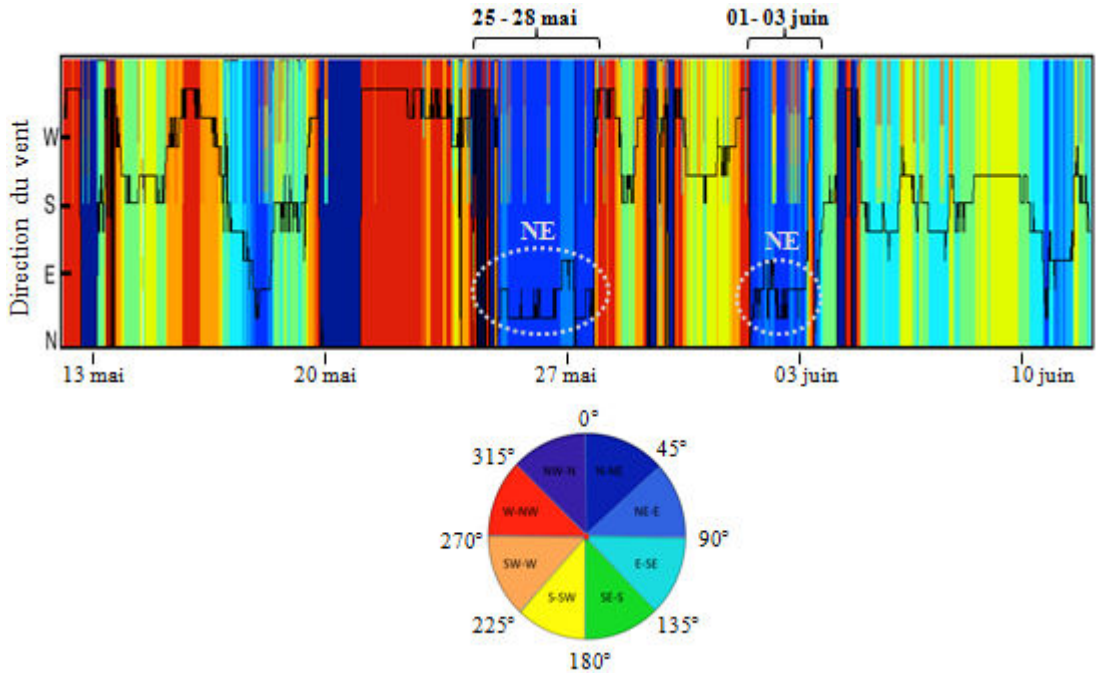


Figure 52 : Direction des vents (traits pleins noirs), déterminée à l'aide de l'anémomètre ultrasonique placé au niveau de la plate-forme instrumentée (données LPCA/ULCO). Le code couleur renvoie à la sectorisation du vent local

Sur la base des directions des vents dominants, nous avons sectorisé notre zone d'étude en 3 principaux secteurs : NE-E (secteur Glencore et ArcelorMittal), N-NW et S-SW (Figure 53). Certains secteurs présentant une très faible fréquence d'occurrence ne sont donc pas pris en considération dans ce découpage.

On constate que les périodes sous des directions de vent NE-E (Glencore) sont caractérisées à la fois par des vents forts et une importante instabilité atmosphérique (Figures 51 et 52). Cela suggère que les mesures de $PM_{2.5}$ effectuées au sein de la plate-forme instrumentée pourraient être affectées par les différents épisodes de transport des panaches de Glencore, mais également par d'autres sources situées dans le même secteur, notamment l'usine sidérurgique (Arcelor-Mittal). Durant les périodes de vent NE-E, les mesures de particules sur le site en champ proche pourraient donc être aussi impactées par un mélange de sources « Glencore-ArcelorMittal ». Ce mélange sera appelé « *sources métallurgiques* » pour le différencier de la source Glencore seule (ferromanganèse).

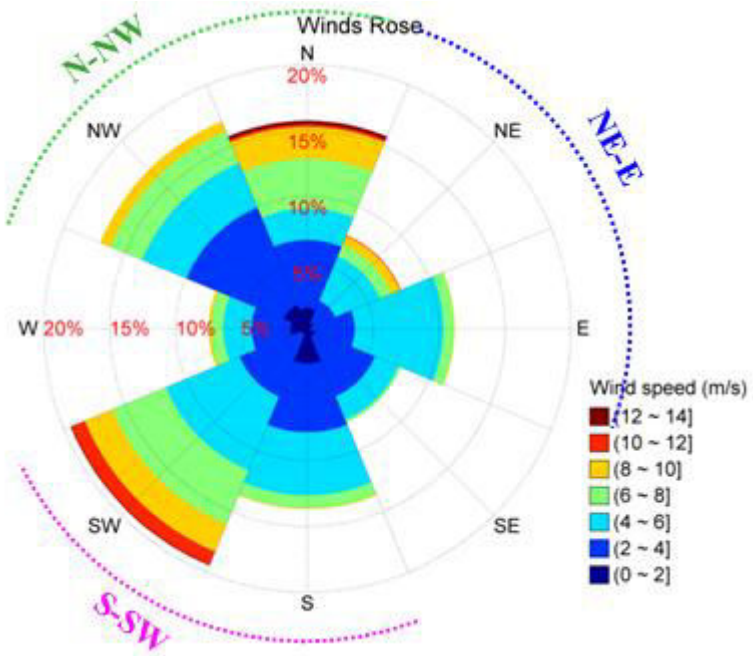


Figure 53 : Rose des vents durant la campagne en champ proche et sectorisation de notre zone d'étude.

L'évaluation de l'influence relative de ces différentes sources dans leur voisinage immédiat (champ proche) sera basée sur l'analyse de la composition chimique particulaire.

2.2 Concentration en masse des particules

Durant la campagne intensive, les $PM_{2,5}$ avaient une concentration moyenne de 24,4 ± 10,9 µg/m^3. L'évolution temporelle des concentrations en masse de $PM_{2,5}$ est présentée sur la figure 54.

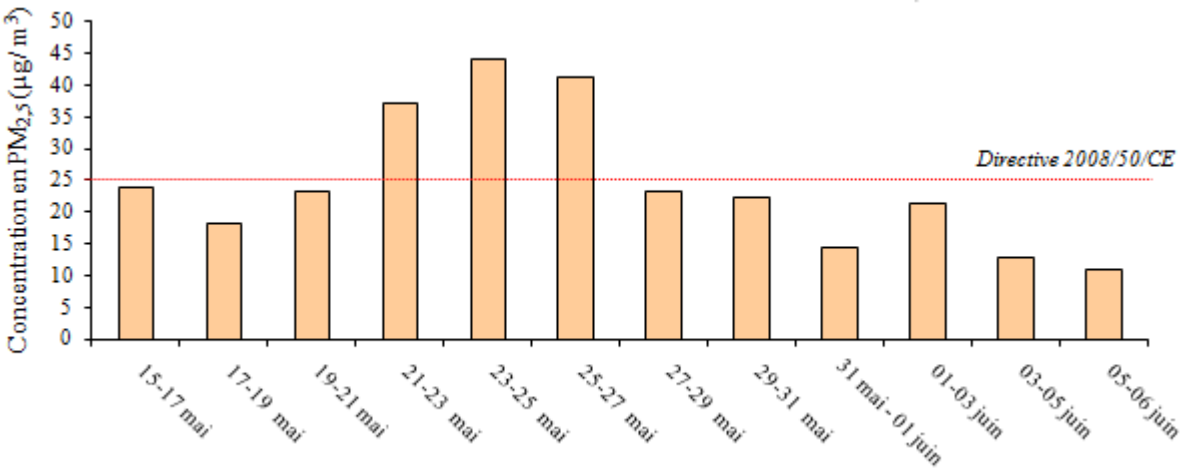


Figure 54 : Evolution temporelle des concentrations en masse de particules fines durant la campagne en

champ proche.

On constate une forte variabilité temporelle des concentrations en masse des $PM_{2,5}$ (entre 11,1 et 44,2 µg/m^3), avec des dépassements de la limite annuelle (25 µg/m^3) fixées par la Directive 2008/50/CE, durant la période du 21 au 27 mai.

Le tableau 27 présente les concentrations moyennes en masse des $PM_{2,5}$, PM_1 et $PM_{0,1}$ pour chacun des secteurs de vent durant cette campagne intensive en champ proche.

Tableau 27 : Concentrations moyennes en masse des $PM_{2,5}$, PM_1 et $PM_{0,1}$ durant la campagne en champ proche (n : nombre d'échantillons par secteur).

Taille de particules	Concentration (µg / m^3)		
	Secteur NE-E (n = 4)	*Secteur N-NW (n = 3)*	*Secteur S-SW (n = 5)*
$PM_{0,1}$	1,2 ± 0,4	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,3
PM_1	23,0 ± 8.9	15,8 ± 7,1	11,1 ± 3,5
$PM_{2,5}$	32,5 ± 11,9	28,2 ± 7,9	15,7 ± 4,5

Les concentrations en masse des $PM_{2,5}$ (Tableau 27) sont en moyenne supérieures à la limite annuelle fixée par la Directive 2008/50/CE pour les secteurs NE-E (32,5 ± 11,9 µg/m^3) et N-NW (28,2 ± 7,9 µg/m^3), mais inférieures pour le secteur S-SW (15,7 ± 4,5 µg/m^3). Les concentration en PM_1 et $PM_{0,1}$ sont également en moyenne plus élevées pour le secteur NE-E (23,0 ± 9,9 et 1,2 ± 0,4 µg/m^3, respectivement) que pour les secteurs N-NW (15,8 ± 7,1 et 0,6 ± 0,1 µg/m^3, respectivement) et S-SW (11,1 ± 3,5 et 0,7 ± 0,3 µg/m^3, respectivement). Cela semble donc confirmer que la métallurgie, associée au secteur NE-E est le principal émetteur de particules, quelque soit leur taille, et que notre sectorisation est donc pertinente.

2.3 Distribution granulométrique des particules

La figure 55 représente la distribution granulométrique en masse des particules obtenues avec les impacteurs 13 étages connectés au Préleveur Isocinétique de Particules (PIP : diamètre de

coupure ~4 µm), en fonction des trois secteurs de vents sélectionnés. La distribution est bimodale pour les trois secteurs avec des pics similaires à ce qui a été observé lors de la campagne hivernale sur le site atelier de Grande-Synthe (Chapitre 3) :

- un pic submicronique centré autour de 0,4 µm observé pour les trois secteurs,
- un pic supermicronique centré autour de 1,6 µm observé pour le secteur N-NW et un plus grossier observé pour les secteurs NE-E et S-SW (centré autour de 2,5 µm).

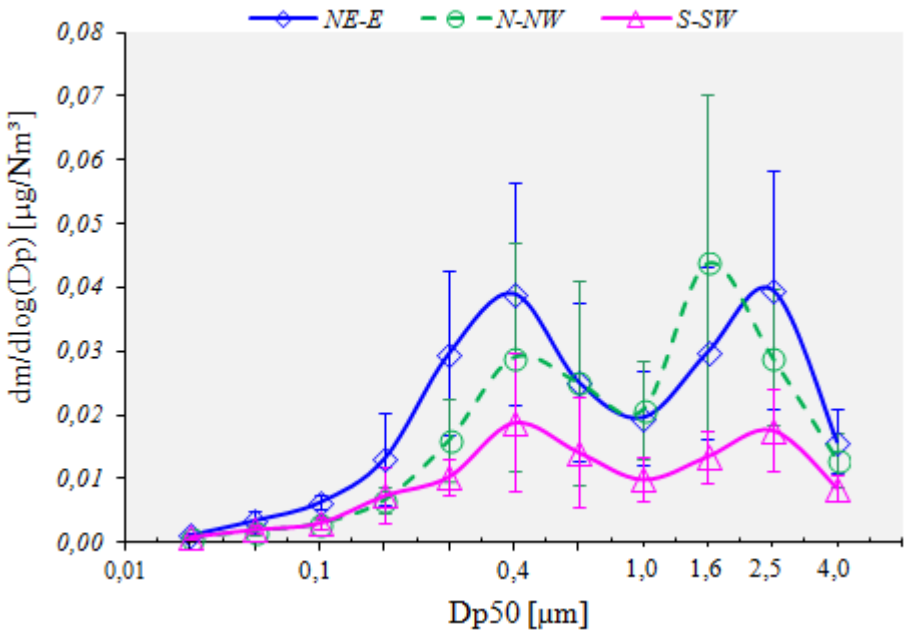


Figure 55 : Distribution granulométrique massique moyenne des particules pour les secteurs NE-E, N-NW et S-SW.

Les particules submicroniques (PM_1) représentent 70,2 ± 4,2, 54,8 ± 19,4 et 70,5 ± 3,1 % des $PM_{2,5}$ pour les secteurs NE-E, N-NW et S-SW, respectivement. Le pic maximal de concentration dans le mode d'accumulation est observé pour le secteur NE-E. La fraction ultrafine ($PM_{0,1}$) représente 3,7 ± 1,0, 2,2 ± 0,4 et 5,0 ± 2,3 % des $PM_{2,5}$ pour les secteurs NE-E, N-NW et S-SW, respectivement.

Ces distributions granulométriques sont cohérentes avec les concentrations totales en $PM_{2.5}$ observées dans chacun des secteurs, les teneurs les plus élevées étant obtenues par vent globalement de secteur Nord-Est ou Nord. La répartition bimodale semble indiquer que notre plate-forme instrumentée se trouvait sous l'influence de deux types d'émissions. On retrouve les émissions canalisées, caractéristiques des procédés à haute température (agglomération et

fusion-réduction, combustion), émettant des particules primaires fines ou secondaires, toutes inférieures au micron. Il y a également des émissions sans doute plus diffuses, provenant soit des zones de stockage des minerais, charbons et produits finis, soit de certaines opérations mécaniques liées au procédé, telles que le broyage final à l'air libre de l'alliage, avant livraisons, l'ensemble de ces activités émettant principalement des particules supermicroniques.

Bien que les proportions de particules submicroniques (PM_1) soient assez comparables pour les échantillons collectés en cheminées et ceux collectés sur le site en champ proche, notamment pour le secteur NE-E, où le site est sous l'influence potentielle des émissions de Glencore, en toute logique la fraction ultrafine ($PM_{0,1}$) est considérablement plus élevée dans la matière particulaire prélevée en cheminée.

En effet, les prélèvements en cheminée ont été effectués avant la sortie des conduites. Or les flux d'air dans ces conduites sont chauds et chargés d'humidité. Des transformations rapides (condensation par exemple) peuvent donc avoir lieu dans les derniers mètres des conduits de cheminées et à la sortie (air à température ambiante), dû notamment au changement rapide des conditions de température et d'humidité. On pourrait donc supposer qu'une fraction importante des particules ultrafines ainsi formées et sortant des cheminées pourrait, par phénomènes d'agglomération, se retrouver dans le mode d'accumulation (fraction de 0,1-1 µm), avant d'atteindre notre site en champ proche. Une partie de ces particules ultrafines peut également se former par nucléation au sein des cheminées, puis condensation et donc grossissement en sortie. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, le site en champ proche est également soumis aux sources diffuses de Glencore qui émettent des particules supermicroniques.

2.4 Composition élémentaire dans les particules fines

Les concentrations totales des 23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$ et leur contribution relative (en pourcent) à la masse totale des $PM_{2,5}$, durant la campagne en champ proche, sont présentées sur la figure 56.

Les concentrations totales élémentaires les plus élevées sont observées pour les périodes du 25 au 28 mai et du 01 au 03 juin (correspondant à des vents NE-E), ce qui est en cohérence avec les maximas de concentrations massiques observés pour ce secteur de vent. De plus, les

éléments dont les teneurs augmentent le plus durant ces évènements sont le Ca, Cd, Fe, Mn, et Na mais aussi, Cd, Mo, Pb, Rb, Sr et Zn (non visibles sur le graphe) indiquant à la fois l'origine géographique (façade littorale) et le secteur d'activité (métallurgie) impliqués.

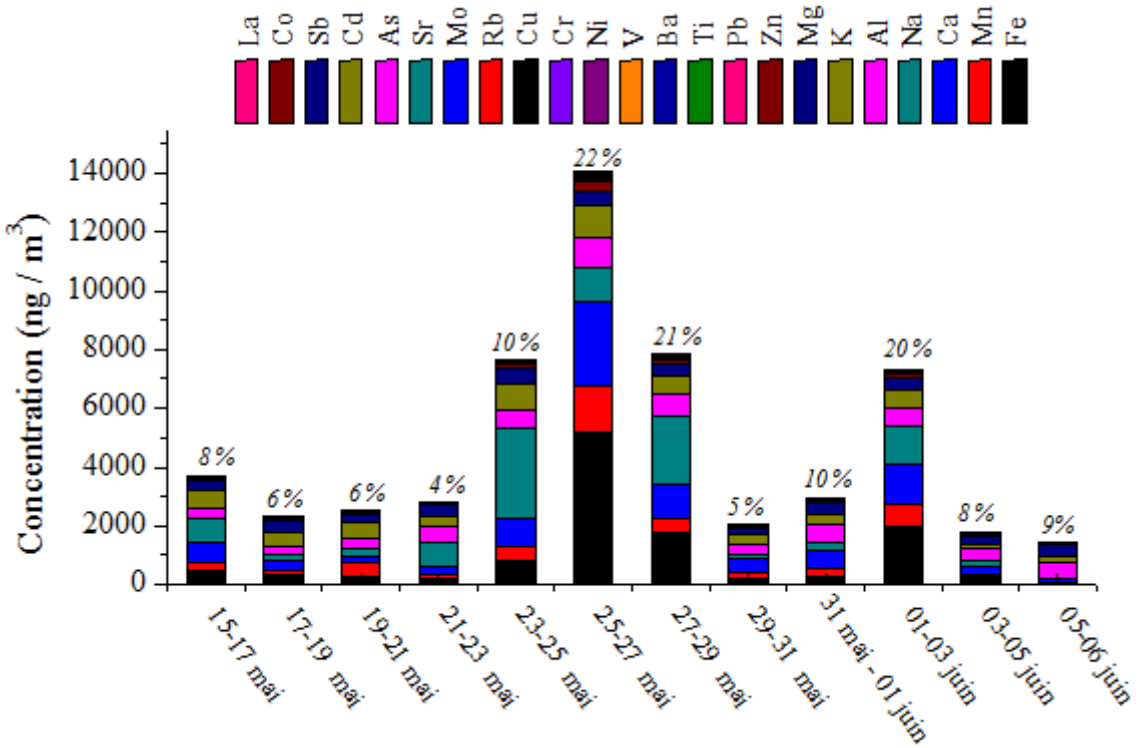


Figure 56 : Concentrations totales des 23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$ et contributions relatives (en %) à la masse totale des $PM_{2,5}$, en champ proche de l'usine « Glencore ».

En terme de bilan chimique massique, les contributions relatives de ce secteur à la masse totale des $PM_{2,5}$, calculées en sommant l'ensemble des concentrations en métaux analysés (Figure 56) , atteint 20 %. Pour les autres périodes, cette contribution est inférieure à 10 % de la masse totale des $PM_{2,5}$.

Cette figure montre, en résumé, que les $PM_{2,5}$ provenant du secteur de l'usine Glencore (NE-E), sont relativement plus enrichies en métaux que celles provenant des autres industries présentes dans la zone industrielle de l'ouest-dunkerquois. D'une manière plus générale, les $PM_{2,5}$ riches en métaux sont donc plus présentes dans ce secteur dominé par les sources métallurgiques (Glencore Manganèse France, mais également Arcelor-Mittal). Ceci n'est pas réellement surprenant dans la mesure où l'activité métallurgique est l'un des secteurs les plus

émetteurs en métaux dans l'atmosphère (Pacyna et Pacyna, 2001).

Dans une étude réalisée sur un site sous l'influence d'activités industrielles à Taiwan, Gugamsetty *et al.* (2012) ont obtenu un pourcentage relatif de 5,1± 2,0 % de la masse des $PM_{2,5}$ pour 25 éléments analysés (incluant les 23 analysés dans notre étude à l'exception du La). Dans une fonderie de fer, Chang *et al.* (2005) rapportent que les éléments métalliques majeurs (Al, Si, Ca, et Fe) représentent 8 à 20% de la masse des $PM_{2,5}$, alors que les traces (K, Ti, Mn, Cu, Zn, et Pb) constituent 3-6% de la masse des $PM_{2,5}$. Dans notre étude, Al, Ca, et Fe (Si non analysé) représentent 8 ± 4 % de la masse des $PM_{2,5}$ alors que K, Ti, Mn, Cu, Zn, et Pb composent 4 ± 1 % de la masse des $PM_{2,5}$ pour le secteur NE-E. Ceci est tout à fait comparable avec les résultats précités, même si nos valeurs se trouvent plutôt dans la « fourchette » haute des valeurs publiées par ailleurs. Cela démontre une fois de plus que notre site d'étude est parfaitement représentatif d'un milieu ambiant fortement influencé par la métallurgie en particulier et l'industrie lourde en général.

Dans le tableau suivant, les éléments analysés sont classés selon les gammes de concentrations en trois catégories pour les trois secteurs de vents (Tableau 28) : concentrations fortes (> 100 ng/m^3), concentrations intermédiaires (10 - 100 ng/m^3) et concentrations faibles (< 10 ng/m^3).

Tableau 28 : Gammes des concentrations en éléments mesurées dans les $PM_{2,5}$ selon les secteurs de vents, en champ proche de l'usine « Glencore ».

Secteurs	Concentration dans les $PM_{2,5}$		
	> 100 ng / m^3	10 – 100 ng / m^3	< 10 ng / m^3
NE-E	Na>Fe>Ca>K>Al>Mn>Mg>Zn	Pb>V>Cr>Ti>Ni	Ba>Cu>Rb>Mo>Sr>Cd>As>Sb>Co>La
N-NW	K>Na>Al>Mg>Ca>Fe>Mn	Zn>Cr>Pb	Ni>Ti>V>Cu>Ba>As>Rb>Mo>Cd>Sr>Sb>Co>La
S-SW	K>Al>Mg>Ca>Fe>	Mn>Na>Zn>Cr	Pb>Ti>Ni>V>Cu>Ba>As>Mo>Sb>Sr>Rb>Co>Cd>La

Les concentrations les plus fortes varient entre Na (1413 ± 359 ng/m^3) et Zn (153 ± 76 ng/m^3) pour le secteur NE-E, entre K (352 ± 97 ng/m^3) et Mn (146 ± 78 ng/m^3) pour le secteur N-NW et entre K (234 ± 53 ng/m^3) et Fe (131 ± 60 ng/m^3) pour le secteur S-SW. Les concentrations intermédiaires sont comprises entre Pb (55 ± 24 ng/m^3) et Ni (15 ± 5 ng/m^3)

pour le secteur NE-E, entre Zn (28 ± 19 ng/m^3) et Pb (16 ± 8 ng/m^3) pour le secteur N-NW et entre Mn (74 ± 43 ng/m^3) et Cr (19 ± 5 ng/m^3) pour le secteur S-SW. Le reste des éléments sont présents à l'état de trace (< 10 ng/m^3) pour chacun des secteurs.

Les concentrations de chacun des 23 éléments analysées selon les trois secteurs de vent sont résumées sur la figure 57. Les valeurs des concentrations, élément par élément, sont reportées en annexe 15.

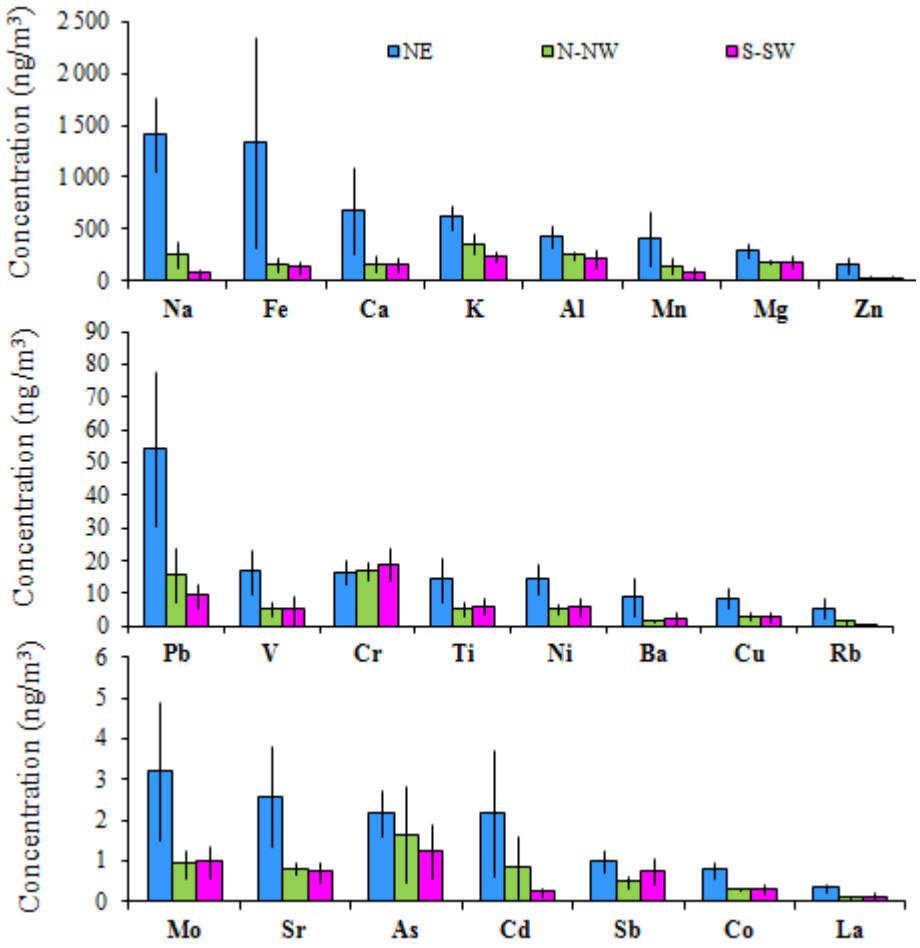


Figure 57 : Concentrations de chacun des 23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$ selon les secteurs de vent.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la plupart des éléments mesurés présentent des concentrations plus élevées pour le secteur NE-E que pour les autres secteurs. Ces résultats sont traduits de manière plus synthétique à travers le diagramme ternaire de la figure 58

(réalisé à l'aide du logiciel OriginPro8).

Principe d'un diagramme ternaire

Considérons un élément mesuré pour les trois secteurs de vents NE-E, N-NW et S-SW (impliquant donc 3 axes d'où le diagramme ternaire), dans les proportions X_{NE-E}, X_{N-NW} et X_{S-SW}, respectivement. Les concentrations de l'élément dans les trois secteurs sont représentées par ces trois valeurs X_{NE-E}, X_{N-NW} et X_{S-SW} dont la somme vaut 100. On peut alors représenter graphiquement l'élément dans un diagramme ternaire dont les trois secteurs « purs » sont les sommets d'un triangle équilatéral. Dès lors, plus l'élément est proche d'un sommet, plus la contribution de ce secteur aux concentrations mesurées pour cet élément est grande.

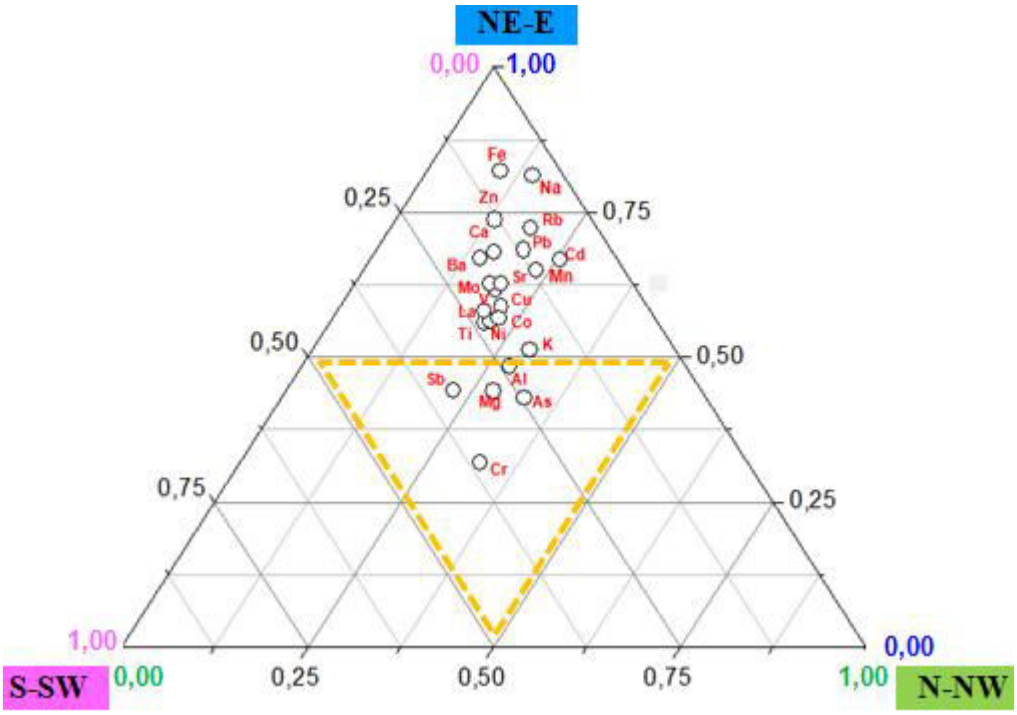


Figure 58 : Diagramme ternaire NE-E—N-NW—S-SW des concentrations élémentaires dans les $PM_{2,5}$.

Sur ce diagramme, les points représentant la moyenne pondérée des teneurs métalliques associées à un secteur de vent donné sont, pour la plupart des éléments (Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, La, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V, et Zn), proches du « pôle » NE-E, impliquant que les concentrations sont plus élevées quand les vents proviennent du secteur des usines Glencore et ArcelorMittal, ce qui confirme que les sources métallurgiques précitées contrôlent les teneurs en éléments métalliques dans ces conditions météorologiques.

Les concentrations en éléments tels qu'Al, As, Cr, Mg et Sb ne semblent pas, à l'inverse, liées aux émissions de ces usines métallurgiques. Ces éléments seraient donc potentiellement ubiquistes, émis par des sources urbaines, industrielles et/ou naturelles. Le Cr semble être l'élément le moins impacté par les émissions métallurgiques et serait donc en grande partie issu d'émissions urbaines.

Pour la fraction $PM_{2,5}$, il n'existe pas encore de valeurs cibles (As, Cd, Ni) ou limite (Pb) établies par la communauté européenne pour les 4 éléments réglementés dans les PM_{10}. Toutefois, pour le secteur NE-E, Cd et Ni présentent des concentrations dans les $PM_{2,5}$ qui sont parfois très proches des valeurs cibles dans les PM_{10} (respectivement 5 et 20 ng/m^3). Ces résultats nous laissent penser que les valeurs « cibles » précédentes, en Cd et Ni dans les PM_{10}, ont pu être dépassées durant notre campagne, particulièrement pour le secteur NE-E. Des dépassements ont d'ailleurs été observés par le passé (2007-2009), sur notre zone d'étude, par Atmo Nord Pas de Calais qui effectue des mesures hebdomadaires pour les 4 métaux réglementés au niveau du Port Est de Dunkerque (www.atmo-npdc.fr/).

2.5 Distribution granulométrique des éléments

Dans cette partie, la distribution granulométrique moyenne de chacun des 23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$ collectées en champ proche par impaction en cascade est présentée en fonction des direction des vents.

2.5.1 Distribution unimodale supermicronique

Les éléments tels qu'Al, Ca, Ba, Fe, La, Mg, Mn, Na, Sr et Ti ont une distribution granulométrique unimodale, avec un pic centré dans la fraction grossière aux alentours de 3 µm pour les trois secteurs de vents (Figure 59).

Des profils similaires ont été obtenus antérieurement dans le Dunkerquois par Lamaison (2006) et Rimetz-Planchon (2008). Allen *et al.* (2001) ont rapporté un comportement comparable pour Ba, Fe, et Sr avec un pic autour de 3-4 µm pour des prélèvements à proximité d'une industrie de métaux non-ferreux.

Les résultats présentés sur la figure 59 suggèrent que ces éléments seraient majoritairement émis par des processus assez similaires pour les trois secteurs de vent : resuspension de poussières ou d'embruns (dans le cas du sodium) par le vent ou le déplacement des véhicules pour ce qui concerne essentiellement les éléments terrigènes (Al, Sr, Ti, ...) ou encore émissions liées aux travaux mécaniques des minerais (excavation, broyage, frittage ou encore

criblage), lors des processus industriels. La distribution granulométrique massique du sodium est tout à fait caractéristique de l'émission d'embruns marins (avec cependant une composante fine par vents de secteur Nord-Est, plus inattendue et attribuable, selon nous, aux émissions industrielles) et la distribution de l'aluminium est quant à elle typique de poussières terrigènes soulevées par le vent.

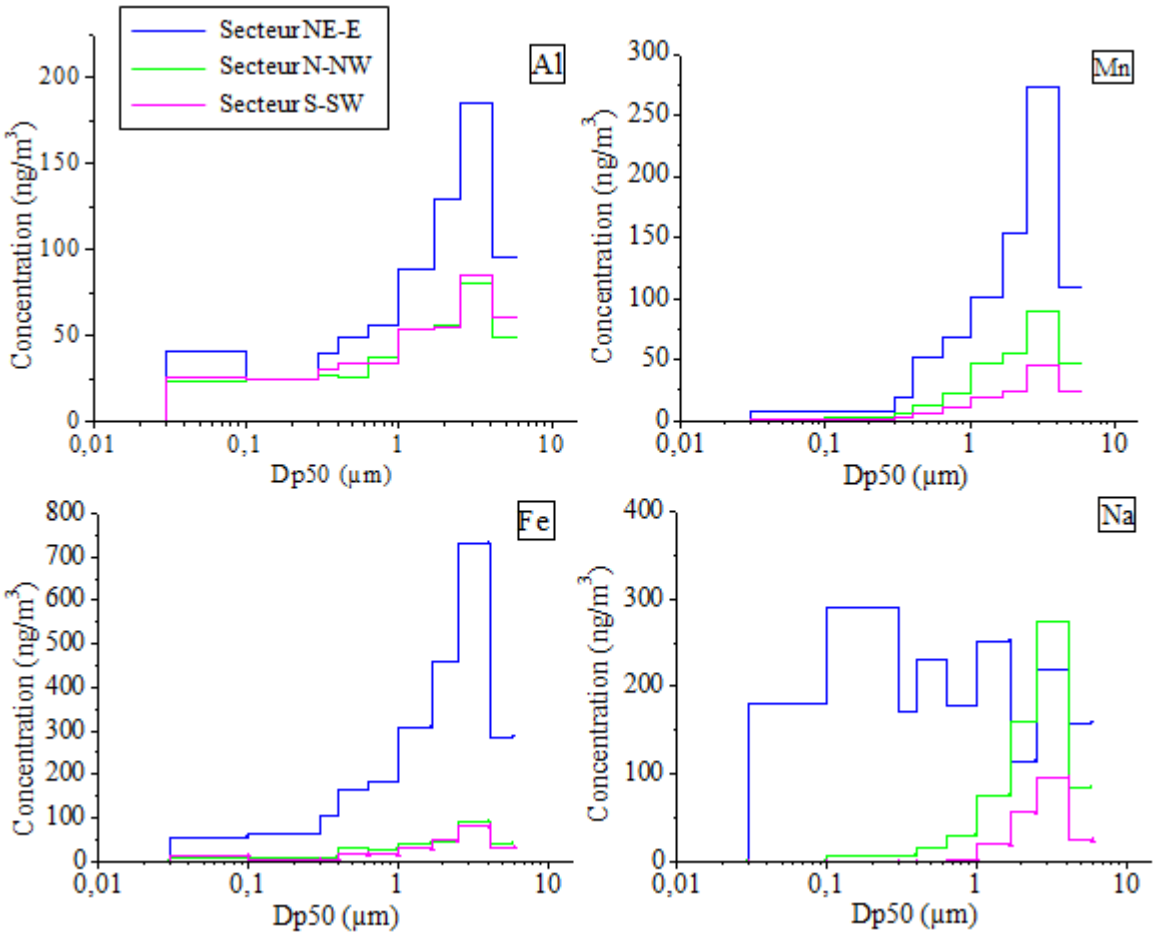


Figure 59 : Distribution granulométrique de Al, Fe, Mn et Na.

Par contre les distributions de Fe et Mn peuvent paraitre plus surprenantes dans la mesure où l'on s'attend à un spectre granulométrique dominé par les émissions à haute température des cheminées, donc avec une proportion de particules submicroniques plus importante. Les résultats obtenus confirment , tout au moins lors de cette campagne, que ce sont vraisemblablement les sources diffuses liées aux aires de stockage à l'air libre des minerais, à leur manipulation ou encore aux opérations mécaniques à l'air libre citées plus haut qui contrôlent les teneurs en Fe et Mn présentes dans l'air. Notons enfin que des travaux récents

concernant les émissions de l'usine Glencore ont montré que Al, Fe et Mn étaient souvent associés, en mélange interne, au sein de particules mixtes d'oxydes métalliques et d'aluminosilicates (Marris *et al.,* 2012). Cela explique vraisemblablement leurs spectres granulométriques voisins (Figure 59).

La plupart de ces éléments présentent par ailleurs des concentrations faibles, dans les particules submicroniques, à l'exception du Ca. Certains éléments tels que Al et Ti (secteur NE-E), Ba (secteur S-SW) et Mg (secteur N-NW et S-SW) possèdent même une proportion non négligeable de particules ultrafines ($PM_{0,1}$). La présence de ces éléments dans la fraction submicronique et ultrafine suggère qu'ils sont également émis partiellement à partir de processus anthropiques à haute température (présence de cendres volantes liées à des installations de combustion industrielle par exemple).

2.5.2 Distribution unimodale submicronique

Ni et V ont une distribution unimodale dans la fraction submicronique assez comparable pour ces deux éléments et pour les trois secteurs considérés, bien qu'avec une plus forte intensité pour le secteur NE-E (Figure 60). Ces éléments présentent un maximum dans la fraction submicronique aux alentours de 0,2 µm, ce qui indique qu'ils seraient majoritairement co-émis à partir de processus à haute température, liés notamment à la combustion de produits pétroliers (Pacyna et Pacyna, 2001 ; Morawska et Zhang, 2002 ; Almeida *et al.,* 2005 ; Wu et al., 2007 ; Khodeir et al., 2012).

Nickel et vanadium possèdent également un second mode dans la fraction supermicronique (1-3 µm), mais bien plus faible que dans la fraction PM_1, à l'exception du secteur S-SW. La présence de ce second pic dans la fraction grossière peut résulter de la présence d'une autre source pour ces éléments ou de la remise en suspension de particules historiquement déposées au sol, comme on l'avait évoqué sur le site récepteur de Grande Synthe pour le vanadium.

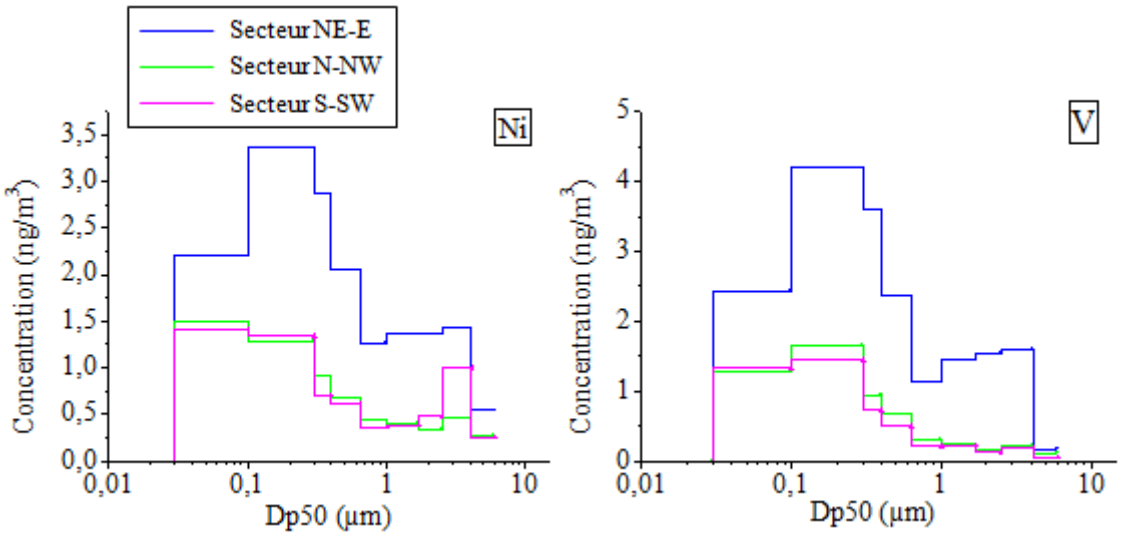


Figure 60 : Distribution granulométrique du Ni et V.

Leur présence dans la fraction supermicronique pourrait également être liée à des particules submicroniques ayant grossi par agglomération durant leur transport atmosphérique. Par exemple, ces éléments pourraient provenir des émissions des navires empruntant le Détroit du Pas de Calais, situé à quelques kilomètres de notre site d'étude et affectant plus particulièrement les secteurs NE-N et N-NW. Ni et V sont en effet notamment émis par la combustion du fioul de propulsion employé par les navires de fort tonnage (Querol *et al.,* 2009 ; Viana *et al.,* 2009). Les particules vectrices de ces métaux pourraient alors s'associer à des particules de sels marins durant leur transport jusqu'à notre site d'étude (mécanisme favorisé par la coalescence de particules hydrophiles comme les embruns et déjà évoqué dans Choël *et al.,* (2006)). On serait donc susceptible de les retrouver dans la fraction supermicronique en provenance de la côte et lorsque les conditions météorologiques sont favorables.

Par ailleurs, l'arsenic, possède une distribution unimodale assez proche de celle de Ni et V pour les secteurs N-NW et S-SW et pourrait donc être lié à Ni et V lors d'émissions dues à des processus de combustion (Almeida *et al.,* 2005).

Le Cd, Pb, Rb et Zn ont également une distribution unimodale submicronique très similaire pour le secteur NE-E (Figure 61). Ces éléments présentent un maximum aux alentours de 0,5 µm et sont donc principalement émis par des sources anthropiques à haute température dans notre zone d'étude. Lamaison (2006) et Rimetz-Planchon (2008) ont d'ailleurs observé des comportements similaires pour As, Cd, Pb, V et Zn sur le Dunkerquois.

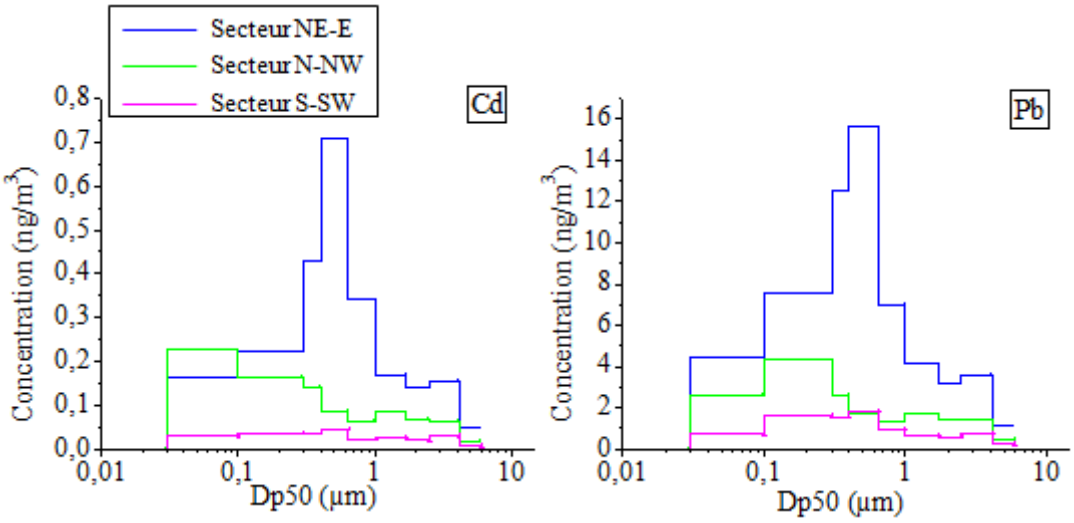


Figure 61 : Distribution granulométrique de Cd et Pb.

Une distribution unimodale submicronique similaire (autour de 0,5 µm) a également été observée pour Cd et Pb associés à l'industrie de métaux non-ferreux par Allen *et al.* (2001), lors d'une étude réalisée au Royaume-Uni.

Pour le secteur NE-E, Cd, Pb, Rb et Zn affichent un second mode bien moins prononcé, mais détectable, aux alentours de 3 µm. Dans cette fraction, la présence de ces éléments seraient donc liés à des sources mécaniques. En dehors de Rb qui présente un facteur d'enrichissement crustal proche de 1 (Figure 66 ci-après) et dont l'origine, dans la fraction grossière de l'aérosol, serait donc essentiellement terrigène, les trois autres éléments, présentant des facteurs d'enrichissement nettement supérieurs à 10, sont vraisemblablement, dans cette même fraction, d'origine industrielle (stockages de minerais, opérations de broyage ou de concassage). Pour le secteur S-SW, ces éléments semblent afficher la même distribution que pour le secteur NE-E, mais à des concentrations relativement faibles et enfin pour le secteur N-NW, Cd, Pb, Rb ont une distribution unimodale avec un pic autour de 0,2 µm pour Pb et Rb et autour de 0,1 µm pour Cd.

2.5.3 Distribution bimodale

L'arsenic, le cobalt et le molybdène possèdent chacun une distribution bimodale voisine, quelque soit le secteur de vent (Figure 62). As et Mo possèdent un premier pic plus prononcé dans la fraction submicronique (autour de 0,2-0,4 µm) et un second moins prononcé dans fraction supermicronique (autour de 3 µm) et seraient donc majoritairement émis à partir de processus à haute température. A l'inverse, Co présentant un premier pic autour de 0,2 µm et

un second plus prononcé autour de 3 µm, serait plutôt associé à de processus mécaniques.

Pour les secteurs NE-E et S-SW, K présente une distribution assez comparable à celle d'As et Mo et pourrait donc avoir des processus de formation, donc éventuellement des sources, similaires à celles de ces deux éléments. Pour le secteur N-NW, K possède toujours une distribution bimodale avec un pic dans la fraction supermicronique similaire à celui des autres secteurs et un pic submicronique moins marqué (0,4-1 µm).

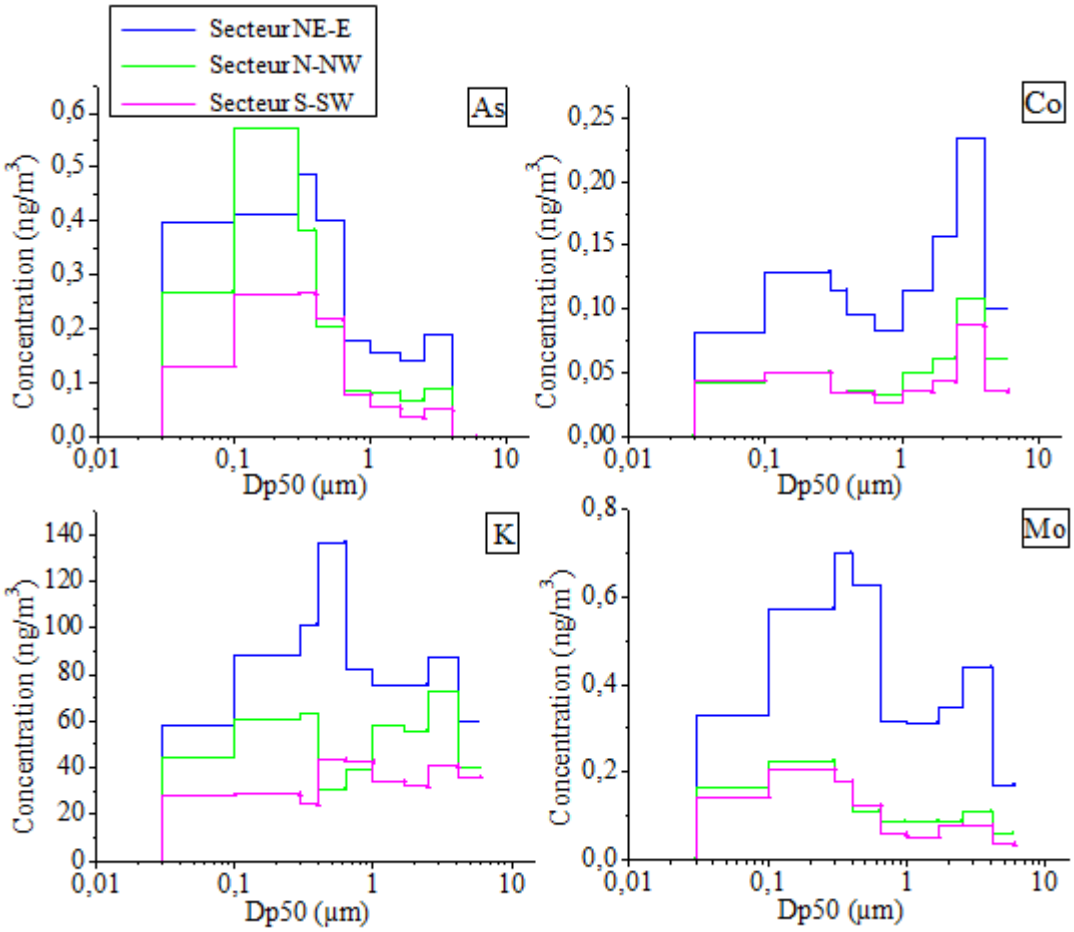


Figure 62 : Distribution granulométrique de As, Co, K et Mo.

Les distributions granulométriques du Cu et de Sb sont présentées sur la figure 63. Le Sb possède une distribution bimodale, semblable pour les trois secteurs, avec un premier pic plus prononcé autour de 0,5 µm et le second autour de 3 µm. Cet élément serait donc émis par une source commune à l'ensemble de notre zone d'étude, probablement le trafic routier (Weckwerth 2001 ; Lamaison, 2006 ; Sternbeck *et al.,* 2002 ; Dongarra *et al.,* 2009 ; Alleman *et al.,* 2010 ; Tran *et al.,* 2012). Cu, pour le secteur NE-E, présente une distribution assez

comparable à celle de Sb. Pour les secteurs N-NW et S-SW, Cu présente un comportement différent, avec une distribution granulométrique multimodale plus difficile à interpréter. Cependant la présence de modes centrés autour de 0,5 et 3 µm semble montrer que Cu, comme nous l'avions observé sur le site récepteur de Grande-Synthe (voir chapitre 3) serait donc aussi partiellement lié au Sb et donc aux émissions du trafic routier. Selon Lamaison (2006), Cu et Sb associés au trafic routier présentent également une distribution bimodale avec des pics autour de 0,3 et 2 µm.

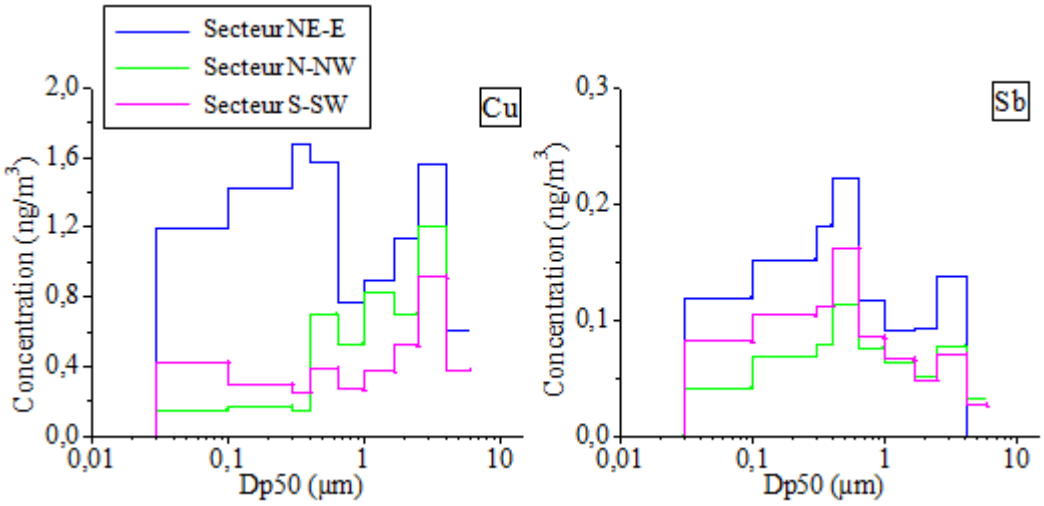


Figure 63 : Distribution granulométrique de Cu et Sb.

2.5.4 Distribution atypique

La figure 64 propose une distribution atypique pour Cr avec un pic prononcé dans la fraction ultrafine pour les trois secteurs et d'autres pics moins clairement définis. Cet élément, également bien représenté dans la fraction ultrafine, serait donc lié à des processus de combustion. Ceci a été également observé lors de la campagne hivernale sur le site récepteur de Grande-Synthe, avec des concentrations en Cr dans la fraction ultrafine (< 0,29 µm) variant entre 15 et 45 % des PM_{10}. A noter également que le secteur NE-E, caractéristique des situations météorologiques durant lesquelles la composante industrielle est la plus marquée, présente les concentrations les moins élevées en chrome, ce qui confirme les observations effectuées plus haut au sujet des teneurs en Cr dans les $PM_{2.5}$, à savoir une origine essentiellement urbaine pour ce métal.

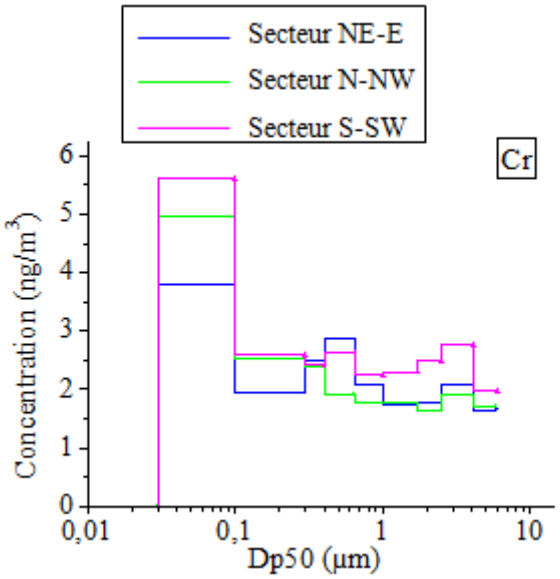


Figure 64 : Distribution granulométrique du Cr.

Comme nous l'avons signalé plus haut, un autre élément concerné par ce type de distribution atypique est le sodium pour le secteur NE-E.

2.5.5 Distribution relative des éléments dans les $PM_{2,5}$

La figure 65 présente une distribution relative moyenne des différents éléments analysés pour l'ensemble des échantillons collectés, tous secteurs de vent confondus.

Cette distribution relative moyenne des différents éléments est assez caractéristique des trois secteurs de vents (Annexe 16). La plupart d'entre eux (Zn, Rb, Pb, K, Cu, Sb, Cd, Co, As, Mo, V, Ni et Cr), généralement issus majoritairement d'émissions anthropiques à haute température (Pacyna et Pacyna, 2001 ; Morawska et Zhang, 2002; Voutsa et Samara, 2002; Wu *et al.,* 2007, Alleman *et al.,* 2010; Lim *et al.,* 2010) ont plus de 60 % (jusqu'à ≈ 90%) de leur masse dans les PM_1, avec des proportions dans les $PM_{0,1}$ pouvant atteindre 20 % pour certains éléments.

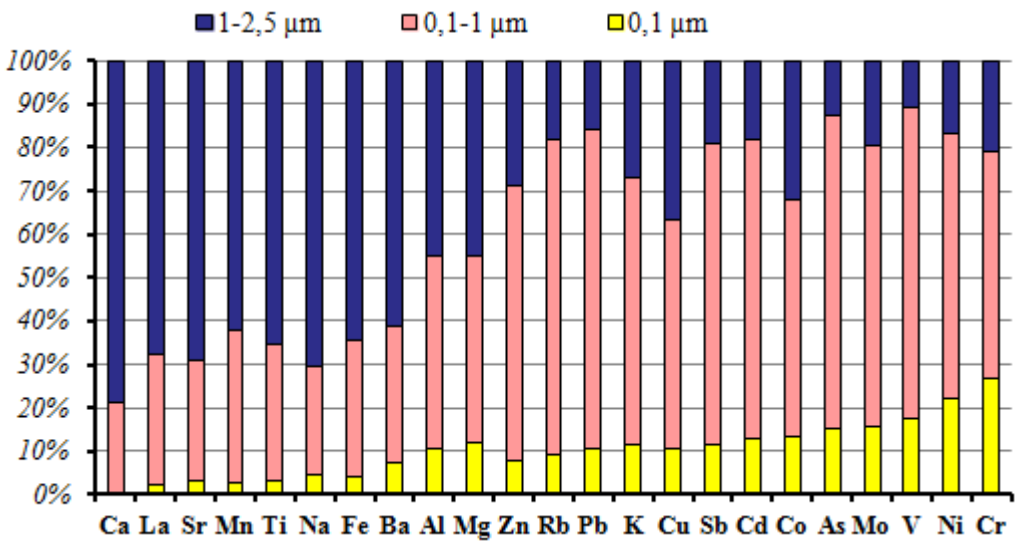


Figure 65 : Distribution relative moyenne des 23 éléments dans les $PM_{2,5}$ durant la campagne en champ proche.

A l'inverse, les éléments tels que Ca, La, Sr, Mn, Ti, Na, Fe, Ba, Al et Mg qui se retrouvaient majoritairement dans la fraction < 400 nm en cheminées (> 50 %), ont une composante supermicronique supérieure ou égale à 50% en masse sur le site en champ proche. Cela pourrait être dû, comme nous l'avons évoqué précédemment, à des phénomènes d'agglomération des particules de ce type, entre-elles ou avec des particules préexistantes, conduisant à une augmentation de leur taille moyenne entre l'émissaire et le site récepteur, phénomène déjà constaté par ailleurs (Choël *et al.,* 2006) et évoqué lors de précédents travaux sur ce site (Marris *et al.,* 2012). En effet, une fraction de ces métaux, tout au moins ceux n'ayant pas un caractère réfractaire avéré, peut, à haute température, se retrouver à l'état de vapeur dans les conduits de cheminées et ensuite nucléer, puis condenser dans l'air ambiant, en sortie de cheminée, pour former des particules ultrafines (Cohen et McCammon, 2001). Ces particules peuvent ensuite, par exemple, s'oxyder et s'agglomérer pour donner des particules plus grossières (> 1 µm).

Toutefois, la présence d'une composante conséquente de particules supérieures au micron pourrait également s'expliquer par un apport important de particules supermicroniques issues des sources diffuses de Glencore. En effet, ces éléments sont généralement issus de processus naturels (Al, Ti, Sr, Ba qui présentent des facteurs d'enrichissement crustaux proches de 1 - Figure. 66) ou industriels, à caractère mécanique (voir plus haut). C'est le cas notamment de

Fe, Ca et Mg (Kyotani et Iwatsuki, 2002 ; Wu *et al.,* 2007 ; Alleman *et al.,* 2010 ; Hieu et Lee, 2010 ; Lim *et al.,* 2010) qui présentent, dans notre étude, des concentrations relatives plus faibles (< 55%) dans la fraction submicronique et ultrafine.

Synthèse

Les émissions en cheminées sont caractérisées par des teneurs en métaux dans les particules fines très élevées et fortement variables. Les particules ultrafines sont émises en quantités très importantes à la fois en masse (50 à 60%) et en abondance d'éléments métalliques (proportions relatives de 50 à 90%), au sein de la fraction $PM_{2,5}$.

Le site en champ proche a été soumis durant la campagne à différentes sources selon l'origine des vents et la stabilité des masses d'air. Les résultats pointent clairement la source métallurgique au NE-E comme l'une des principales sources de métaux dans les particules fines et ultrafines de la zone industrielle. Leur distribution granulométrique montre que notre site est impacté par différents processus de formation des particules : processus à haute température au sein des cheminées et émissions de sources diffuses principalement liées à des processus mécaniques. La fraction ultrafine apparaît cependant, évoluer rapidement durant son transport depuis la cheminée jusqu'au site de mesure situé 700m en aval.

3 Identification des sources de particules fines ($PM_{2.5}$) en champ proche

Pour répondre à notre objectif de traçage de sources, la démarche scientifique à adopter est la suivante :

- Sélectionner des traceurs potentiels des sources présentes dans la zone d'étude sur la base des résultats obtenus dans ce travail et des profils établis dans la littérature,

- Tester la robustesse de ces traceurs sur nos données pour identifier ceux qui sont spécifiques à chacune des sources dans ce contexte d'émissions industrielles multipolaires et très complexe,

- Appliquer une analyse statistique multivariée pour identifier des profils de sources sur la base des traceurs choisis et des données de la littérature, puis estimer leurs contributions relatives aux concentrations totales en éléments dans les particules collectées en champ proche.

3.1 Facteur d'enrichissement

3.1.1 Facteur d'enrichissement par rapport à la source crustale

Les facteurs d'enrichissement par rapport à la croûte continentale ($FE_{croûte}$) sont calculés sur la base des concentrations moyennes en éléments dans les $PM_{2,5}$ collectées pour toute la campagne « NANO-INDUS », avec Al et Ti comme éléments de référence. A noter que les valeurs des FE pour les deux éléments de référence sont très similaires. Ces éléments peuvent donc être utilisés indistinctement comme traceurs de source crustale dans notre zone d'étude (Figure 66).

Les éléments tels que Ti, Sr, La, Ba, Ca, Fe, K, Na, Mg, Rb et Co, la plupart d'entre eux fortement concentrés dans la fraction grossière, présentent un $FE_{croûte}$ relativement faible (proche de 1). Ceci implique, soit que les sources naturelles contribuent fortement à l'enrichissement de ces éléments dans les $PM_{2,5}$ (Ti, Sr, La, Ba), soit que des processus d'émissions industrielles (érosion des tas de minerais, abrasion, ...), semblables à ceux des sources naturelles, concourent aux concentrations rencontrées. Nous l'avions déjà évoqué précédemment pour les éléments comme Fe et Mn qui présentent des distributions granulométriques centrées sur les particules supermicroniques.

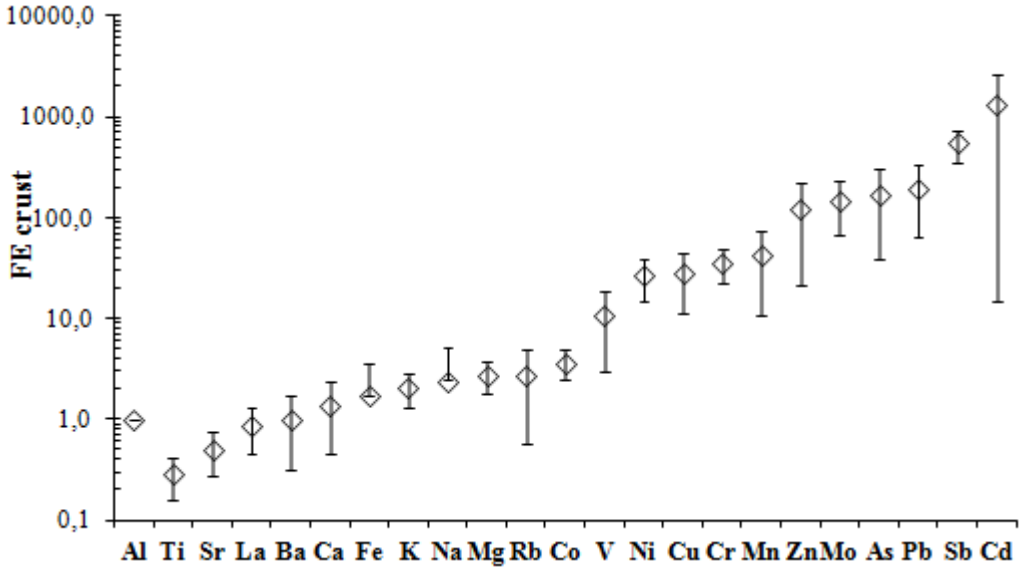


Figure 66 : Facteurs d'enrichissement pour les $PM_{2.5}$ collectées en champ proche, par rapport à la croûte continentale moyenne ($FE_{croûte}$) avec Al comme élément de référence.

Par contre, les éléments présentant les FE_{croute} les plus élevés (> 10) (dans l'ordre décroissant : Cd, Sb, Pb, As, Mo, Zn, Mn, Cr, Cu, Ni, et V) sont donc principalement d'origine anthropique dans nos échantillons. On peut remarquer que l'ordre est quasi identique à celui obtenu à Grande-Synthe (excepté l'inversion entre Cd et Sb).

3.1.2 Facteur d'enrichissement par rapport aux sources anthropiques

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, les facteurs d'enrichissement permettent d'appréhender si certains éléments ont des sources autres que naturelles (Senaratne et Shooter, 2004). Pour ces éléments anthropiques, il est possible d'employer la même méthode de normalisation par rapport à un élément de référence, présent dans une source « anthropique » spécifique. Puisque le principe de calcul est le même que pour les facteurs d'enrichissement par rapport à la croûte continentale, le terme de facteur d'enrichissement (FE) est conservé par la suite. Son calcul nécessite d'acquérir une connaissance des profils des principales sources potentielles de particules présentent dans la zone : métallurgie (ferromanganèse), sidérurgie, combustion de produits pétroliers/pétrochimie, trafic routier,...

A défaut d'avoir directement collecté des particules à l'émission de l'ensemble des sources présentes sur la zone, nous avons sélectionné des profils de sources dans la base de données SPECIATE (version 4.3, septembre 2011) de l'Agence de Protection de l'Environnement des

Etats-Unis (US EPA). Il faut souligner que, même si ces profils de source ont été établis pour un type d'émission similaire, les processus de fabrication et les matières premières utilisées peuvent être différents d'un site à l'autre et pourraient expliquer des divergences de résultats.
Le facteur d'enrichissement calculé par rapport à une source anthropique (*S*) est déterminé selon l'équation 17 :

Équation 17 : Calcul du facteur d'enrichissement (FE) par rapport aux sources anthropiques.

$$FE_X = \frac{X_{éch.} / R_{éch.}}{X_S / R_S}$$

Pour un élément *X*, un FE proche de 1 pour un élément de référence *R* de la source *S* suggère que cette dernière est une source majeure de l'élément *X* et que la signature pourrait ne pas être modifiée par des émissions provenant d'autres sources mineures (Harrison et Grieken, 1998). Un FE très inférieur à 1 ou bien très supérieur à 1, indique la présence d'autres sources pour l'élément X.

Le choix des éléments de référence pour le calcul du FE est basé sur leurs abondances relatives exprimées en pourcentage massique par rapport à la masse totale des composés analysés dans les profils SPECIATE. Plusieurs profils ont été testés pour chacune des sources (ferromanganèse, sidérurgie, combustion de produits pétroliers/pétrochimie et trafic routier). La figure 67 présente quelques profils élémentaires, parmi ceux qui ont été retenu pour le calcul du FE, à défaut d'échantillonnages réalisés à la source.
Un élément est choisi comme élément de référence pour une source donnée si son pourcentage relatif est le plus élevé dans cette source et que cet élément est soit absent, soit présent, mais à un pourcentage plus faible dans les autres sources. Ainsi, les éléments de référence sélectionnés pour les différents profils de sources utilisés dans le présent travail sont:

- Mn pour la source ferromanganèse
- Pb, Cd et Rb pour la source sidérurgique
- Ni et V pour la source combustion de pétrole/pétrochimie
- Cu, Sb et Ba pour la source trafic routier : usure des freins de véhicules.

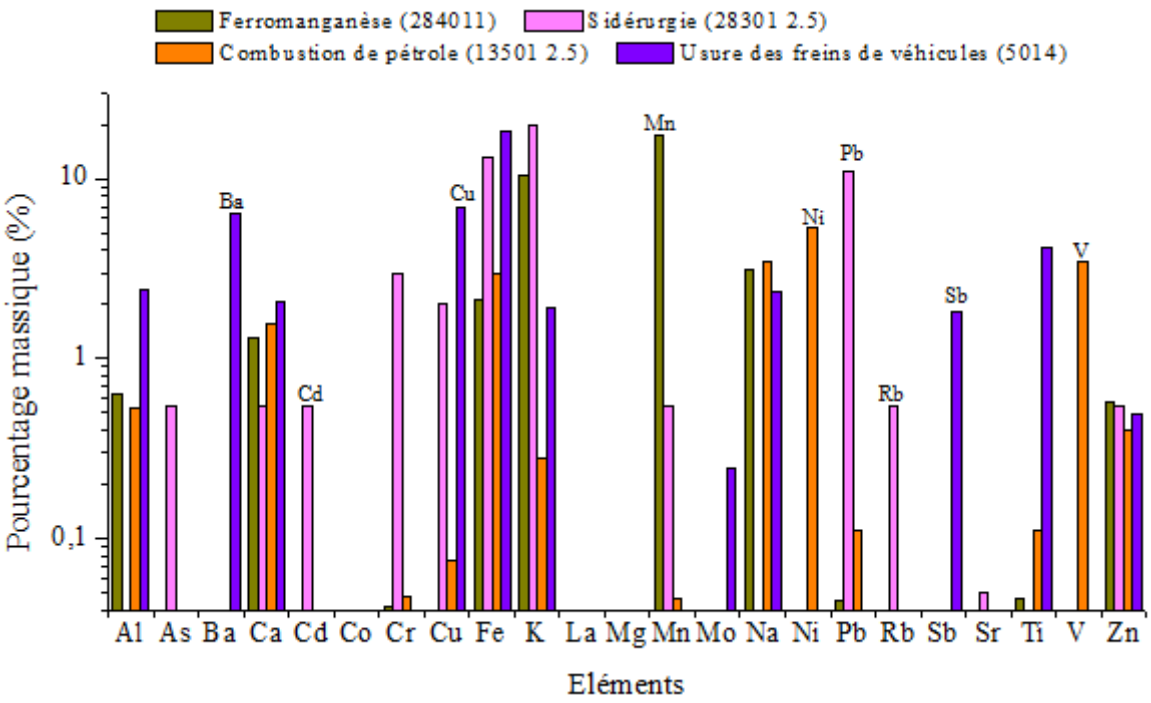


Figure 67 : Quelques profils de sources sélectionnés dans la base de données SPECIATE (version 4.3, septembre 2011) de l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA).

Les différents éléments qui ont été choisi comme élément de référence pour chacune des sources ont été largement utilisés dans la littérature comme étant des traceurs potentiels (Foltescu *et al.,* 1996 ; Garg *et al.,* 2000 ; Weckwerth 2001 ; Sternbeck *et al.,* 2002 ; Oravisjarvi *et al.,* 2003 ; Chow *et al.,* 2004 ; Dongarrà *et al.,* 2009 ; Ledoux *et al.,* 2009 ; Querol *et al.,* 2009 ; Viana *et al.,* 2009 ; Alleman *et al.,* 2010 ; Marris *et al.,* 2012). Les choix que nous avons effectués sont donc tout à fait logiques.

Certains éléments n'ayant pas été déterminés dans les profils SPECIATE, on ne pourra donc pas employer cette méthode pour ces éléments.

3.1.2.1 La source ferromanganèse : Glencore

La Figure 68 rassemble les facteurs d'enrichissement calculés en employant les résultats de l'analyse chimique des échantillons de $PM_{2,5}$ collectés au sein des cheminées « cuisson et refroidissement » de Glencore, avec le Mn comme élément de référence. Ces facteurs ont été déterminés pour les échantillons de $PM_{2,5}$ potentiellement affectés par les émissions de l'usine Glencore, c'est-à-dire collectés en champ proche selon des directions de vent NE-E.

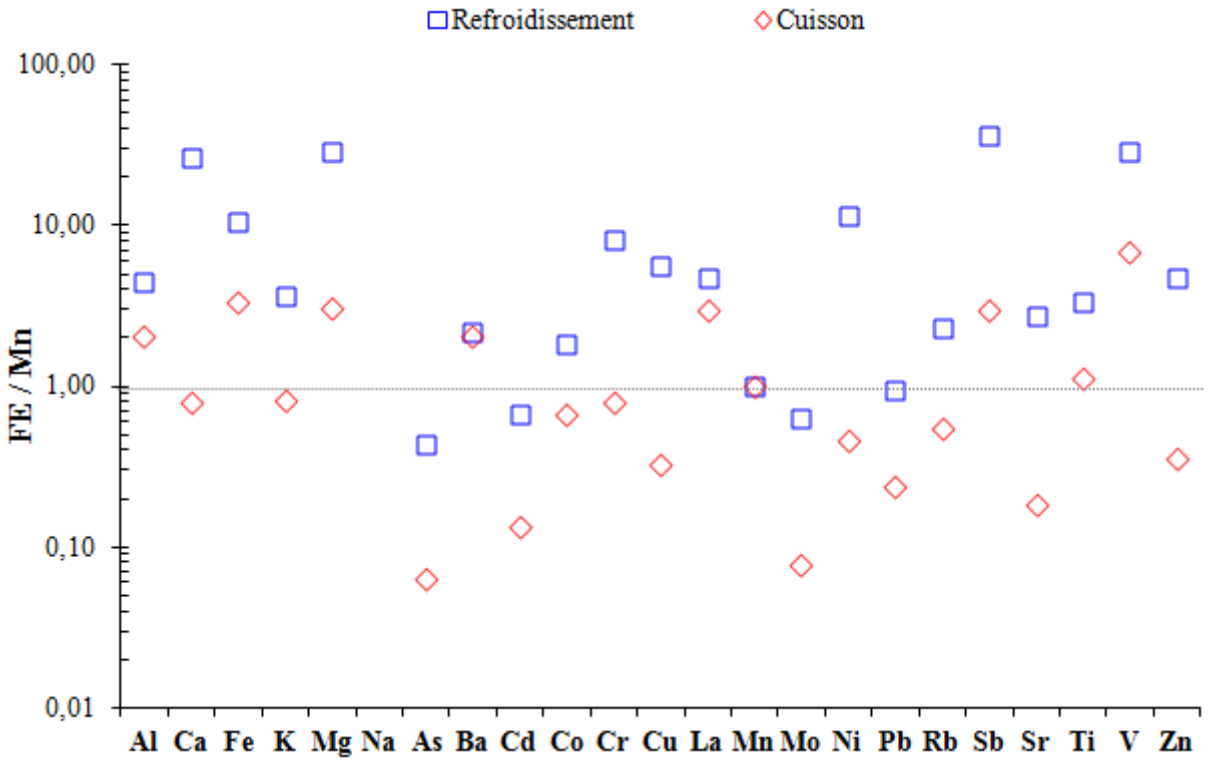


Figure 68 : Facteurs d'enrichissement des $PM_{2.5}$ collectées en champ proche du site métallurgique et calculés par rapport aux échantillons des cheminées « cuisson » et « refroidissement » de Glencore. Le manganèse est utilisé comme élément de référence.

Le profil « ferromanganèse » déterminé par rapport aux échantillons de la cheminée de cuisson montre un facteur d'enrichissement proche de 1 pour Ca (0,8), K (0,8), Co (0,7), Cr (0,8), Rb (0,5) et Ti (1,1). Ce profil est différent de celui déterminé par rapport aux échantillons de la cheminée de refroidissement qui présente un facteur d'enrichissement proche de 1 pour Cd (0,7), Mo (0,6) et Pb (0,9). La plupart des éléments d'ailleurs présentent des FE différents selon l'émissaire considéré (« cuisson » ou « refroidissement »), ce qui exclu la possibilité de les employer comme traceurs de la source « ferromanganèse » dans son ensemble). C'est par exemple le cas du calcium. En comparant les FE/Mn déterminés par rapport aux échantillons des cheminées de Glencore aux FE/Ca pour les mêmes cheminées (Annexe 17.a), nous avons obtenu en effet des résultats similaires pour la cheminée de cuisson (FE très proche de 1 pour Co, Cr, K, Mn, Rb, et Ti), mais des résultats très différents pour la cheminée de refroidissement. Ces résultats confirment donc que si Ca est un bon traceur de l'étape de cuisson, il ne pourrait pas être utilisé comme traceur pour l'étape de refroidissement.

Le fondant (essentiellement constitué de castine : **Ca**CO_3), ajouté lors de l'étape de cuisson, est très vraisemblablement responsable de l'enrichissement en Ca. La combustion du charbon, qui est employé ici pour fabriquer l'aggloméré de Fe-Mn est par ailleurs une source d'émission d'As, Cd, Co, et Pb (Vassilev *et al.,* 1997 ; Morawska and Zhang, 2002 ; Folgueras *et al.,* 2003 ; Godoy *et al.,* 2005, Lamaison, 2006). Il n'est donc pas étonnant que ces éléments se retrouvent en quantités notables dans les émissions et que leur abondance relative par rapport à Mn évolue peu ensuite. Notons également que l'étape de cuisson pouvant se poursuivre dans la zone de refroidissement (*LECES ; communication personnelle*), l'ensemble des éléments émis lors de la cuisson seront aussi retrouvés, au moins partiellement, dans les émissions de la zone de refroidissement. C'est pour cette raison qu'à l'inverse du calcium des éléments tels que Ba et Co présentent des facteurs d'enrichissement voisins pour les deux émissaires de l'atelier d'agglomération.

Cependant, certains de ces éléments peuvent être aussi émis en fortes quantités par d'autres sources (Figure 67) telles que la sidérurgie (Ca, Cd, Cr, K, Pb et Rb), le trafic routier (Mo, Ti) et la source crustale (Ti, Ca). Par conséquent, ils ne peuvent pas être considérés comme des éléments traceurs robustes de la source ferromanganèse.

Ces considérations, associées aux données de la Figure 67, nous amènent à estimer que le manganèse est le traceur le plus robuste pour la source ferromanganèse dans son ensemble et sera par conséquent retenu par la suite.

3.1.2.2 La source Sidérurgique

L'usine Sidérurgique étant située au NE-E de notre site de prélèvement, les profils ont été déterminés pour les échantillons potentiellement affectés par ces émissions, c'est-à-dire les échantillons de $PM_{2,5}$ collectés sous des vents NE-E, comme pour la source « ferromanganèse ».

La Figure 69 montre les facteurs d'enrichissement calculés par rapport au profil SPECIATE d'atelier d'agglomération de l'activité sidérurgique (28301 2.5), avec Pb comme élément de référence. En effet, Pb est principalement émis par la métallurgie selon le profil SPECIATE, mais également si l'on en croit la littérature (Alleman *et al.,* 2010). As, Cd, Cr, Cu, et Rb ont des facteurs d'enrichissement proches de 1. Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant le Rb et Cd comme éléments de référence (Annexe 17.b et c).

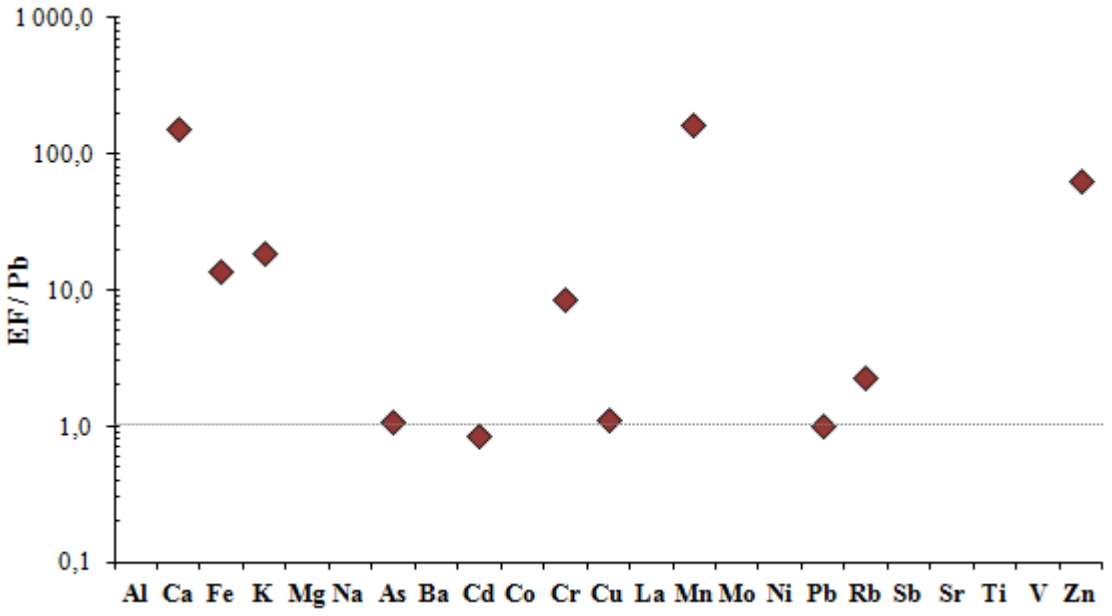


Figure 69 : Facteurs d'enrichissement par rapport aux profils SPECIATE 28301 2.5 (activité sidérurgique), pour les $PM_{2,5}$ collectées en champ proche du site métallurgique. Le plomb est pris comme élément de référence.

Les éléments tels que Cd, Cu, Pb et Rb ont été identifiés comme majoritairement concentrés dans les rejets de l'atelier d'agglomération de l'usine sidérurgique d'Arcelor-Mittal (Lamaison, 2006). Ils proviennent principalement du charbon utilisé pour la fabrication de coke nécessaire à la réduction des oxydes de fer. En employant Cd et Rb comme éléments de référence de la source sidérurgique, nous avons retrouvé des résultats très similaires de ceux obtenu avec Pb comme élément de référence. Compte tenu des données disponibles dans la littérature, nous choisirons néanmoins Pb comme élément traceur de cette source.

3.1.2.3 La source pétrochimie

Nickel a été choisi comme élément de référence pour calculer les facteurs d'enrichissement par rapport au profil SPECIATE « combustion de produit pétroliers/pétrochimie » (13501 2.5). Ce type d'activité apparaît présent sur les trois secteurs (NE-E, au NW et au SW) de notre site d'étude, nous avons donc effectué le calcul de FE pour les trois secteurs de vents (Figure 70).

Les résultats montrent une très bonne corrélation du Ni avec le vanadium (FE proche de 1), pour les trois secteurs de vents et sont donc cohérents avec ceux attendus. Ces résultats confirment donc que les éléments V et Ni sont bien issus, dans notre étude et quelque soient les secteurs de vent, de la combustion du pétrole (y compris la combustion des fiouls lourds

maritimes) ou des émissions de la pétrochimie, comme cela a été montré dans d'autres études (Swietlicki *et al.,* 1996 ; Pacyna et Pacyna, 2001 ; Chow *et al.,* 2004 ; Querol *et al.,* 2009) et comme nous l'avions déjà évoqué précédemment dans ce chapitre.

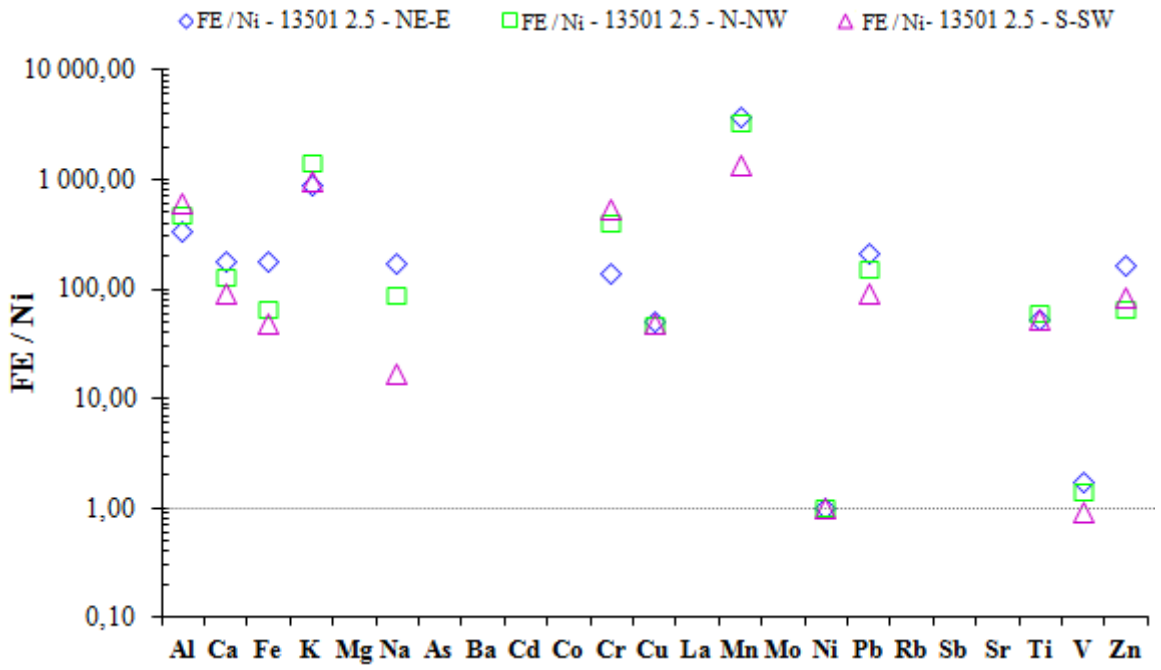


Figure 70 : Facteurs d'enrichissement pour les $PM_{2.5}$ collectées en champ proche du site métallurgique, par rapport au profil SPECIATE 13501 2.5 (combustion de produit pétroliers/pétrochimie). Ni est choisi comme élément de référence.

3.1.2.4 La source trafic routier

Les rejets dus au transport routier sont diffus, c'est-à-dire ne provenant pas d'un site unique et bien défini dans la zone d'étude. Pour la source « transport routier », le facteur d'enrichissement est calculé par rapport au profil SPECIATE de l'usure des freins de véhicules (5014), pour les trois secteurs de vents avec Cu comme élément de référence, (Figure 71).

On constate que les éléments Ba et Sb très enrichis (avec Cu) dans les particules issues de l'abrasion des systèmes de freinage automobile (Garg *et al.,* 2000 ; Weckwerth, 2001 ; Sternbeck *et al.,* 2002 ; Adachi et Tainosho, 2004 ; Dongarrà *et al.,* 2009 ; Gietl *et al.,* 2010) ont des facteurs d'enrichissement relativement proches de 1 pour les trois secteurs, et notamment pour les secteurs N-NW et S-SW, potentiellement plus affectés par le trafic

routier. Cu peut donc être utilisé comme un traceur robuste du trafic automobile.

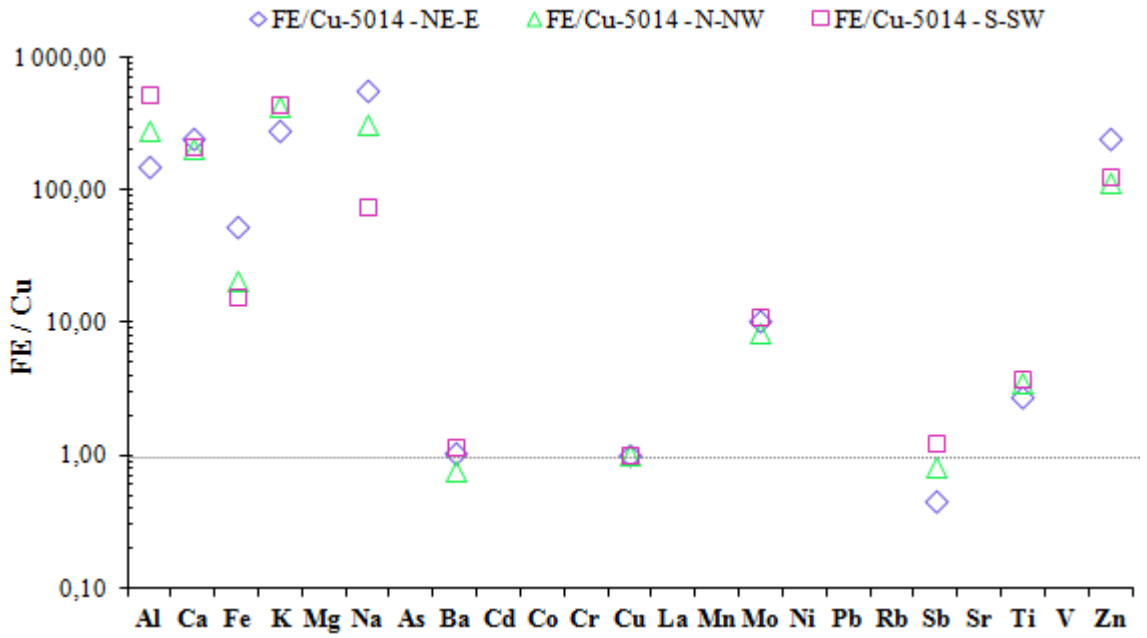


Figure 71 : Facteurs d'enrichissement pour les $PM_{2.5}$ collectées en champ proche du site métallurgique, calculés par rapport aux profils SPECIATE de l'usure du frein de véhicules (5014), avec Cu comme élément de référence.

3.1.3 Vérification de la robustesse des traceurs choisis : calcul des Ratios élémentaires caractéristiques

3.1.3.1 Estimation de l'impact des émissions de l'usine Glencore sur nos échantillons en champ proche

Comme nous l'avons évoqué précédemment (Chapitre 1), les ratios élémentaires sont peu sensibles aux phénomènes de dilution atmosphérique. Ils ont donc été utilisés pour identifier la signature des émissions de l'usine Glencore dans les échantillons collectés en champ proche de cette usine. Plusieurs ratios ont été testés dans cette étude mais le ratio Mn (élément spécifique de Glencore) / Al (élément naturel associé aux minerais en quantité limitée) nous semble le plus discriminant et concluant. En effet, selon les profils SPECIATE de l'US-EPA, Mn est présent à près de 20% en moyenne dans les émissions d'une usine de ferromanganèse, alors qu'Al n'est présent qu'à hauteur de moins de 1%. Ce choix semble donc approprié dans le contexte d'émissions complexes. La figure 72 montre à cet égard les ratios (Mn/Al) calculés en fonction de 1/Mn (permettant d'identifier un enrichissement relatif en Mn) pour :

- les échantillons $PM_{2,5}$ des cheminées de cuisson et refroidissement de Glencore,

collectés lors de notre campagne et comparés à ceux d'une étude antérieure sur les mêmes cheminées (Marris *et al.,* 2012), mais pour les PM_{10},

- les échantillons de $PM_{2,5}$ collectés lors de la campagne intensive « NANO-INDUS », donc en champ proche du site « Glencore », pour chacun des secteurs (NE-E, N-NW et S-SW),
- les échantillons de PM_{10} collectés lors de la campagne hivernale sur le site atelier de Grande-Synthe (secteurs industriel et « urbain-trafic ») et présentés dans le chapitre 3.

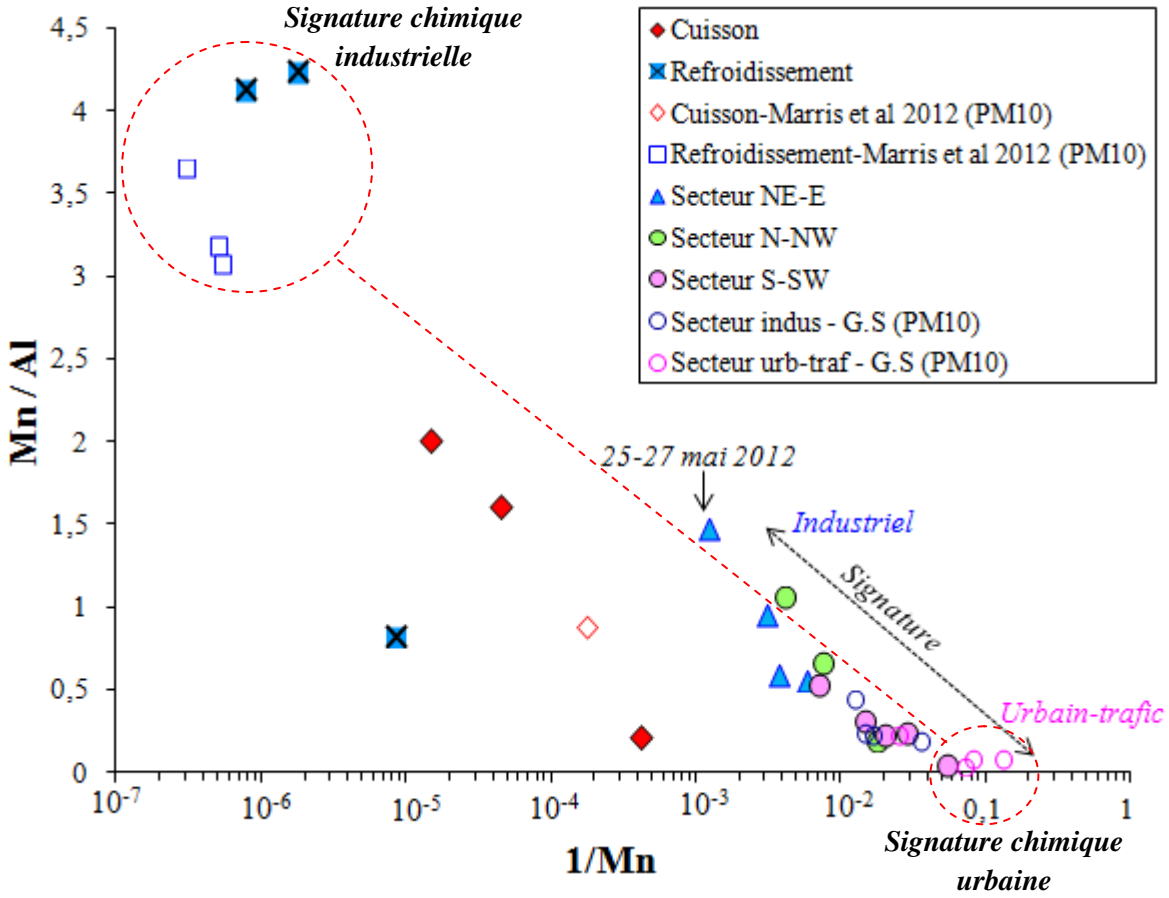


Figure 72 : Ratio Mn / Al calculés en fonction de 1/Mn : comparaison des échantillons collectés en cheminées à ceux collectés dans l'air ambiant (champ proche).

Les ratios obtenus lors de nos prélèvements en cheminée « refroidissement » sont généralement assez comparables (4,2 - 4,3) à ceux rapportés par Marris *et al.,* (2012) pour cette même cheminée (3,0 - 3,6). Par contre, nos résultats pour la cheminée « cuisson » (0,2 - 2,0) sont beaucoup plus variables, même s'ils correspondent à l'ordre de grandeur de ceux mesurés par Marris *et al*. (2012), soit entre 0,5 et 1,0. Cependant la cheminée « cuisson » est beaucoup moins émissive en $PM_{2,5}$ que la cheminée « refroidissement » (de l'ordre d'un

facteur 4) et donc l'impact des émissions de cette cheminée sur les résultats obtenus en champ proche sera beaucoup plus limité. On constate par ailleurs que les échantillons collectés lors de la campagne intensive en champ proche, déjà beaucoup moins riches en Mn que les échantillons émis par l'usine, se dispersent sur un axe compris entre les émissions de la cheminée de refroidissement et la signature des émissions urbaines, que nous avons choisi de caractériser par les valeurs obtenues lors de nos prélèvements à Grande-Synthe (G.S - Figure 33), sous des vents issus du secteur « urbain-trafic ». Pour les échantillons collectés en champ proche, sous vents de secteur NE-E,, les points représentatifs de ces échantillons s'orientent vers ceux des cheminées de Glencore et particulièrement vers la cheminée de refroidissement (notamment pour l'échantillon des journées du 25 au 27 mai 2012).

Ces résultats confirment que cet échantillon aurait une signature plutôt caractéristique de l'usine Glencore et non de celle des émissions de l'usine sidérurgique « Arcelor-Mittal », située dans le même secteur de vent. Lors de ces journées, les mesures sur le site instrumenté en champ proche dans le cadre de la campagne « NANO-INDUS » seraient donc très probablement influencés par les émissions de Glencore, ce qui est en accord avec les fortes concentrations en métaux et leur contribution relative (22 %) à la masse totale des $PM_{2,5}$ durant cette période. Les autres échantillons NE-E présentent une signature assez proche des échantillons N-NW. En effet, du fait de la longue durée d'échantillonnage (≈ 48 h), ces échantillons identifiés comme étant sous l'influence de vents de secteur « NE-E » peuvent être parfois affectés par des sources localisées dans le secteur « N-NW », la direction générale de Nord-Est n'étant qu'une moyenne sur 48 heures. De plus, 11 événements de brises de mer correspondant à des vents de secteur NW à NE ont été mis en évidence par nos collègues de l'ULCO/LPCA durant l'ensemble de la campagne NANO-INDUS. Ce phénomène a pu ainsi induire une accumulation de particules d'origines diverses (Augustin *et al.,* 2006; Talbot *et al.,* 2007).

Sur la figure 72, nous avons donc défini un axe *« industriel-urbain-»* qui nous permet de discriminer les échantillons selon l'impact relatif de ces deux signatures. Les échantillons collectés en champ proche sous vents de secteurs NE-E et N-NW présentent, sur l'axe prédéfini, une composition chimique logiquement plus proche de celle du pôle « industriel » que de celle de la signature chimique du pôle « urbain ». Les échantillons qui sont susceptibles d'être plus affectés par les sources urbaines et le trafic automobile, c'est-à-dire les échantillons du secteur S-SW de la campagne intensive « NANO-INDUS » et ceux

collectés sur le site de Grande-Synthe, à plusieurs kilomètres de la zone industrialo-portuaire, mais sous l'influence des rejets de celle-ci, sont logiquement en positions intermédiaires. Cela constitue une preuve tangible de la pertinence du choix de l'élément manganèse comme traceur des émissions de l'usine « Glencore ».

3.1.3.2 Autres ratios élémentaires

Afin d'identifier les signatures des sources additionnelles susceptibles d'impacter notre site en champ proche, d'autres ratios élémentaires ont été calculés (Tableau 29) et comparés à ceux obtenus lors de la campagne hivernale sur le site atelier de Grande-Synthe et à ceux de la littérature.

Tableau 29 : Comparaison de ratios élémentaires calculés durant la campagne intensive NANO-INDUS à ceux obtenus sur le site atelier de Grande-Synthe

	Taille de PM	Cu/Sb	Zn/Pb	Pb/Cd	V/Ni	Fe/Ca	Na/Mg
Secteur NE-E		8,9 ± 2,0	2,7 ± 0,5	30 ± 9	1,1 ± 0,2	1,8 ± 0,4	5,0 ±1,4
Secteur N-NW	$PM_{2,5}$	7,9 ± 4,8	1,8 ± 0,6	29 ± 11	0,9 ± 0,2	1,1 ± 0,4	1,4 ± 0,6
Secteur S-SW		4,0 ± 2,2	2,9 ± 1,1	41 ±15	0,6 ± 0,4	0,8 ± 0,5	0,3 ± 0,2
Site atelier Grande-Synthe	PM_{10}	5,4 – 8,1	1,7 – 3,7	22 - 67	0,3 – 1,4	<1	9,0 – 11,4

Les ratios Cu/Sb calculés dans le cadre de la campagne « NANO-INDUS » sont dans la gamme des valeurs observées sur le site atelier de Grande-Synthe, confirmant que ces éléments sont principalement émis par le trafic routier. On constate cependant une légère différence selon les secteurs de vent. En effet, le secteur S-SW susceptible d'être plus affecté par le trafic routier présente un ratio plus typique des valeurs rapportées dans la littérature pour l'abrasion des freins de véhicules (Tableau 30).

Tableau 30 : Ratios élémentaires spécifiques à certaines sources (synthèse des données de la littérature : voir tableau 4 du chapitre 3)

Sources		Cu/Sb	Zn/Pb	Pb/Cd	V/Ni	Fe/Ca	Na/Mg
Sidérurgie			3,5	34		2,5 – 4	
Combustion de produits pétroliers	Pétrochimie				0,5 – 1,9		
	Navire				2,5 - 5		
Trafic / abrasion des freins		4,6 ± 2,3 - 7,9 ± 0,4					
Poussières de routes / urbaines						0,16 - 0,47	0,10 ± 0,04
Croute continentale						< 1	
Eau de mer							8,4

A l'inverse, les ratios Cu/Sb plus élevés pour les échantillons collectés dans les secteurs NE-E et N-NW suggèrent une influence potentielle des émissions industrielles, notamment pour le Cu, également associé aux émissions métallurgiques et sidérurgiques (Pacyna et Pacyna, 2001, Morawska et Zhang, 2002).

Les ratios Zn/Pb et Pb/Cd calculés dans cette étude pour les trois secteurs de vent sont assez proches et comparables à ceux trouvés sur le site atelier de Grande-Synthe. Ils restent par ailleurs similaires aux valeurs indiquées pour l'industrie sidérurgique dans la littérature. Cependant, la variabilité importante de ces ratios ne permet pas de faire ressortir une différence très nette en fonction des secteurs de vent.

Ni et V principalement issus de la combustion de produits pétroliers présentent des ratios V/Ni très similaires à ceux obtenus lors de la campagne hivernale sur Grande-Synthe et dans la littérature pour l'industrie pétrochimique. On peut cependant observer que le ratio V/Ni est en moyenne légèrement plus élevé pour le secteur NE-E et N-NW (1,1 ± 0,2 et 0,9 ± 0,2) que pour le secteur S-SW (0,6 ± 0,4). Bien que pour les secteurs NE-E et N-NW les concentrations en Ni et V peuvent être potentiellement affectées par des émissions de particules provenant des navires empruntant le Détroit du Pas de Calais, les ratios V/Ni pour ces deux secteurs sont en moyenne relativement plus faibles que ceux rapportés pour les émissions des navires (2,5 – 5) par Querol *et al.* (2009) et Viana *et al.* (2009). Ces valeurs impliqueraient donc que l'industrie pétrochimique demeure une source importante de V et Ni dans notre zone d'étude, malgré la fermeture de l'une des deux raffineries de pétrole de Dunkerque La présence d'une faible fraction supermicronique additionnelle à la fraction submicronique, suggérant deux sources distinctes de ces éléments dans notre zone d'étude, impliquerait alors un phénomène de remises en suspension de particules plus grossières à partir de sols historiquement contaminés (Figure 60).

Le secteur NE-E, affecté par les émissions métallurgiques, présente des ratios Fe/Ca > 1, en accord avec les valeurs de la littérature pour l'activité sidérurgique. Les ratios Fe/Ca obtenus pour le secteur S-SW (plutôt « urbain-trafic ») sont, au contraire, en moyenne plus proches de ceux observés pour les poussières de routes et terrigènes (toujours < 1). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés lors de la campagne hivernale sur le site atelier de Grande-Synthe et impliqueraient donc un enrichissement relatif de Ca crustal par rapport au Fe en milieu urbain. En revanche, à proximité industrielle, on observe une signature plus marquée par l'activité

métallurgique concernant ces éléments.

Les ratios Na/Mg calculés dans cette étude sont proches de ceux rapportés dans l'eau de mer (8,4) par Millero (1974), pour les prélèvements effectués à Grande-Synthe (9,0 - 11,4), mais beaucoup plus faibles pour les échantillons collectés durant la campagne en champ proche (0,3 - 5,0). Toutefois, on peut remarquer une tendance à des valeurs plus proches de celles de l'eau de mer, compte tenu de la proximité du trait de côte, lorsque les échantillonnages sont réalisés par vent globalement de secteur NE-E (5,0 ± 1,4). A l'inverse, pour les autres secteurs, des sources naturelles ou urbaines de magnésium concourent vraisemblablement à diminuer les ratios Na/Mg, avec des valeurs voisines ou inférieures à 1 (Tableau 29) et donc plus proches des valeurs observées pour les poussières urbaines ou terrigènes (Tableau 30).

3.2 Analyse statistique multivariée

Ce travail est l'un des premiers s'intéressant aux sources d'éléments métalliques dans les particules fines et ultrafines d'une zone industrielle, en champ proche. Il a comme objectif notamment de caractériser et d'estimer l'évolution des particules émises au sein même des panaches et ce, plus particulièrement dans le but d'améliorer la représentativité des tests de bioaccessibilité qui seront présentés dans le dernier chapitre de ce mémoire. En effet, alors que les différentes sources d'éléments métalliques pour les PM_{10} sont relativement bien établis sur la zone dunkerquoise (Lamaison, 2006 ; Rimetz-Planchon, 2008 ; Alleman *et al.,* 2010), aucun profil de sources pour les fractions les plus fines n'a encore été publié. L'analyse statistique multivariée, qui ne nécessite aucune connaissance a priori du nombre de sources ou des profils chimiques des sources (Hosiokangas *et al.,* 1999 ; Schauer *et al.,* 2006 ; Viana *et al.,* 2008 ; Khodeir *et al.,* 2012), nous parait donc un choix raisonnable si l'on considère notre jeu de données relativement limité pour ce type d'exercice. Afin d'identifier plus précisément les sources de métaux et surtout d'estimer leurs contributions relatives dans cette zone, nous avons appliqué une analyse en composantes principales (ACP), avant de procéder à une analyse par régression linéaire multiple (RLM). Ces méthodes sont basées sur des méthodes statistiques traditionnelles et sont relativement simples à utiliser, avec l'aide de nombreux logiciels statistiques courants.

Pour cette étude, l'analyse a été réalisée en utilisant le logiciel *STATGRAPHICS* (Centurion XV).

3.2.1 Analyse en composantes principales (ACP)

L'application d'une analyse en composantes principales (ACP) nous a permis d'identifier les principales sources de métaux dans les particules fines collectées en champ proche.

Du fait du nombre limité d'échantillons, les concentrations de chacune des fractions granulométriques (PM_{01} , PM_{01-1} et $PM_{1-2,5}$) ont été utilisées pour le jeu de données (représentant au total 36 échantillons pour les 23 éléments). Avant l'ACP, les concentrations inférieures à la limite de détection sont remplacées par zéro. Selon Morandi *et al.* (1987), un remplacement des valeurs par zéro < 15 % du nombre de valeurs n'affecte pas qualitativement les résultats de l'analyse de manière significative. Hosiokangas *et al.* (1999), par exemple, ont effectué un remplacement des valeurs < LD par zéro dans 13 % des cas. Dans notre étude le nombre de valeurs < LD à remplacer correspond à moins de 4% des données. Ces valeurs sont notamment associées au Na et Ca et peuvent être liées à la faible sensibilité de l'ICP-AES utilisée pour l'analyse de ces éléments.

Dans un premier temps, nous notons qu'il y a de nombreuses variables peu corrélées ou anticorrélées sur certains facteurs, rendant donc l'interprétation laborieuse. Nous avons donc effectué une rotation VARIMAX qui a permis d'extraire 7 facteurs avec des valeurs propres supérieures ou égales à 1 (Figure 73). Ensemble, ils expliquent 91 % de la variabilité des données d'origine.

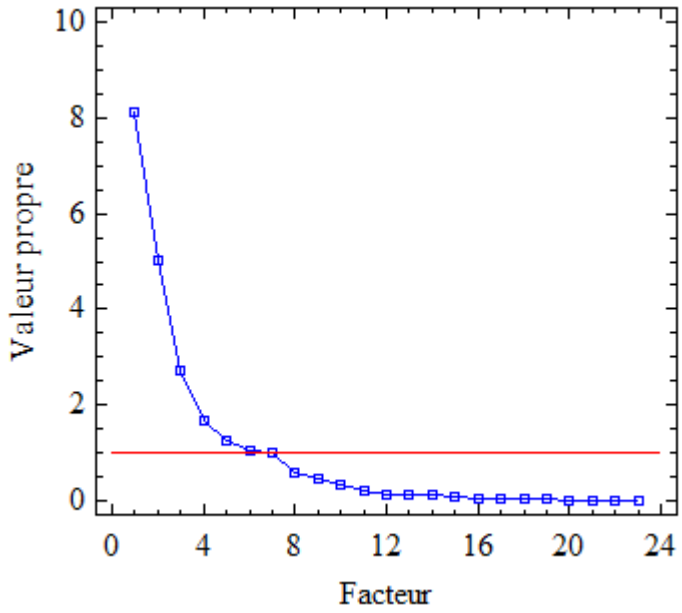
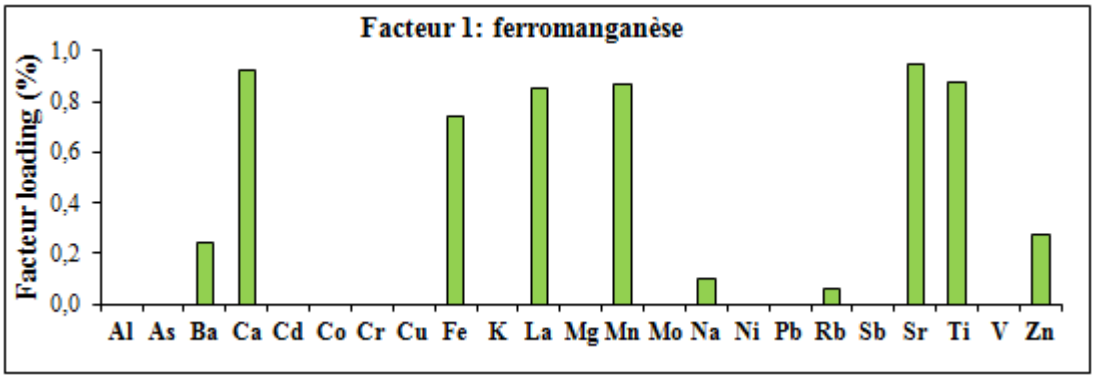


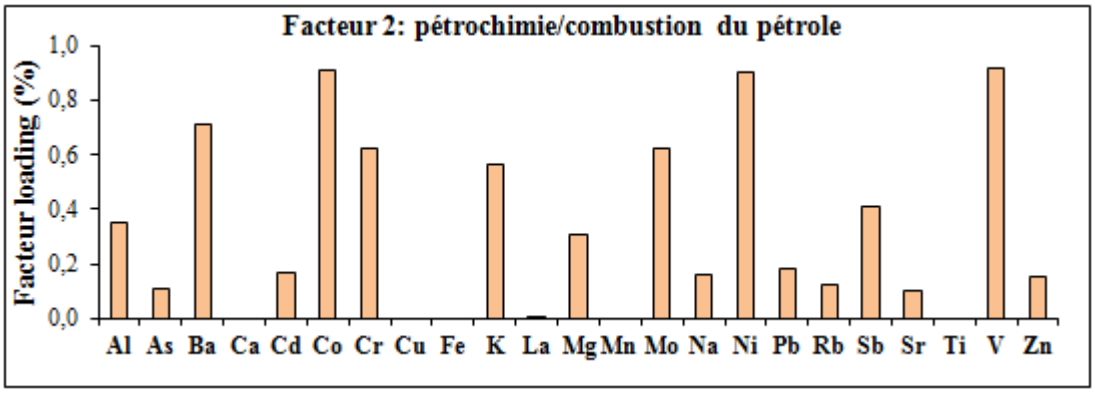
Figure 73 : Graphique des valeurs propres lors de notre analyse par ACP.

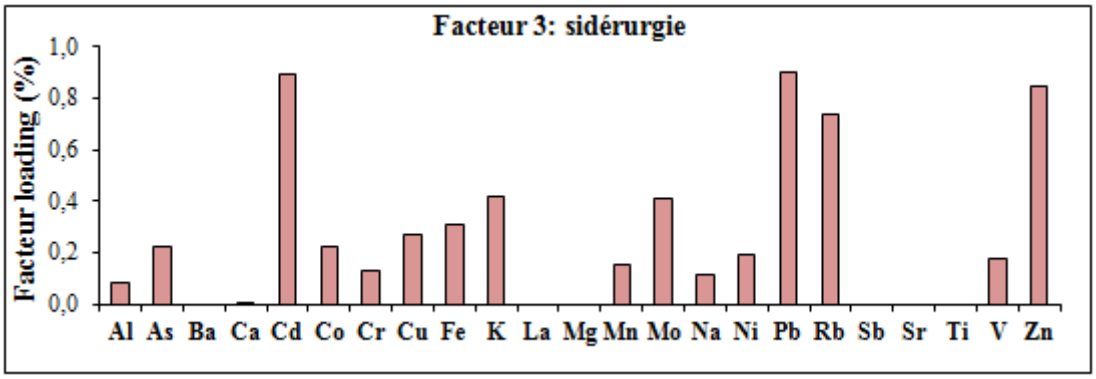
La plupart des facteurs extraits (Figure 74) sont facilement identifiables du fait de la prédominance (factor loadings > 60 %) de certains éléments traceurs connus ou identifiés dans la partie 3.1.2 de ce chapitre :

- Facteur 1 (35 % de la variance) : correspond à la source de ferromanganèse, fortement corrélée à Mn, associé à Fe, Ca, Sr, Ti et La,
- Facteur 2 (22 % de la variance) : correspond à la source « pétrochimie/combustion du pétrole », fortement corrélée à Ni, V et Co et associée également à Cr, Ba, K et Mo.
- Facteur 3 (12 % de la variance) : correspond à la source sidérurgique, liée à Cd, Pb, Rb et Zn,
- Facteur 4 (7 % de la variance), fortement corrélé à l'As et moyennement à K, Mo et Rb, sans doute associé à la combustion de différents charbons industriels,
- Facteur 5 (6 % de la variance) : correspond à la source terrigène, du fait d'une très bonne corrélation avec Al et Mg,
- Facteur 6 (5 % de la variance) : composante « trafic routier », liée à Cu et Sb,
- Facteur 7 (4 % de la variance) : composante fortement corrélée à Na et donc liée à la présence de sels marins.

L'ACP nous a donc permis d'identifier les principales sources qui ont influencé nos mesures en champ proche (Production de ferromanganèse, sidérurgie, combustion du pétrole, combustion du charbon, trafic automobile, émissions terrigènes et de sels marins). Pour chacune d'entre elles, nous allons choisir un traceur spécifique afin de réaliser une analyse par régression multiple qui nous permettra d'estimer leurs contributions relatives.







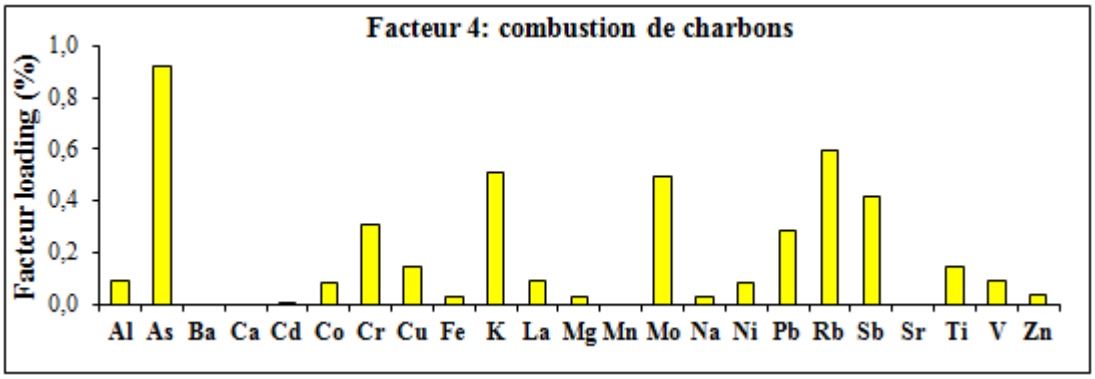


Figure 74 : Profils de sources extraits de la base de données employée pour l'ACP.

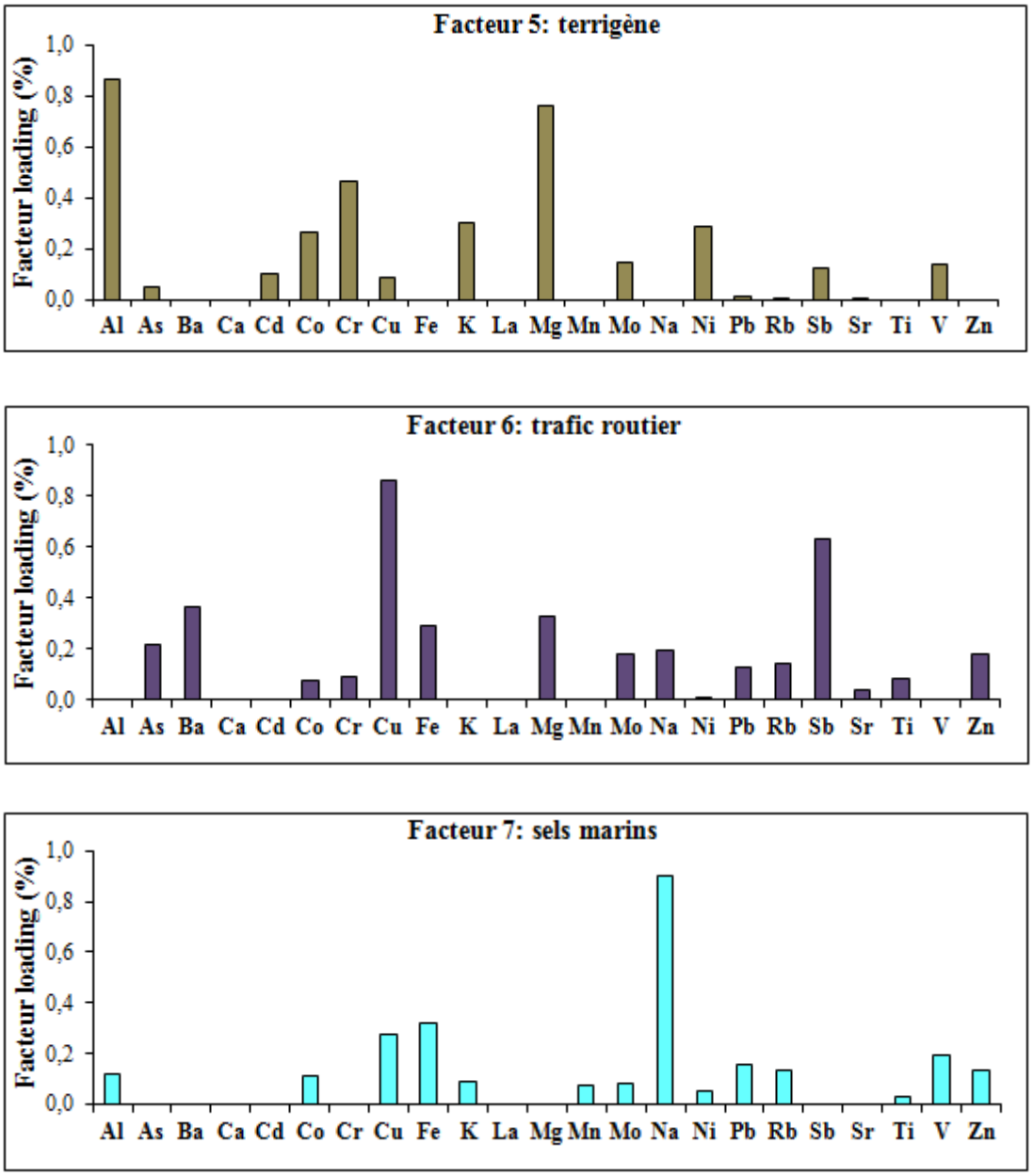


Figure 74 : Profils de sources extraits de la base de données employée pour l'ACP (suite).

3.2.2 Régression linéaire multiple (RLM)

Une analyse par régression multiple nous a permis d'estimer les contributions relatives des principales sources aux concentrations élémentaires. Différents traceurs associées aux sources identifiés à partir de l'ACP ont été testés, afin de vérifier la robustesse de notre modèle (remplacement de Cu par Sb, de Pb par Cd et de Ni par V par exemple).

Les différents traceurs choisis pour chaque source ont été d'une part identifiés à partir de l'analyse comparée de nos mesures avec notamment les profils de sources proposés par l'US-EPA (Base de données SPECIATE - voir plus haut) et ont d'autre part été confirmés par les résultats de l'ACP présentés dans le paragraphe 3.2.1, à savoir : Mn (Production de ferromanganèse), Pb (Sidérurgie), Ni (Pétrochimie/combustion du pétrole (fioul)), As (Combustion des Charbons), Cu (Trafic Automobile), Al (Terrigène) et Na (Sels marins).

Les analyses de variance (ANOVA) montrent qu'il y a une relation statistiquement significative entre la Variable Dépendante qui nous intéresse ici, à savoir la concentration totale en métaux et les variables indépendantes constituées par les concentrations des différents traceurs, avec un niveau de confiance de 95 % ($p < 0,05$).

L'équation du modèle ajusté est:

$$\textbf{\textit{Concentration en métaux totaux dans les PM}}_{2,5} = -3,46838 + 1,03569\times [Na] + 5,39597\times [Mn] + 2,10953\times [Al] + 4,96507\times [Pb] + 16,8258\times [Ni] + 10,2719\times [Cu] + 80,6861\times [As]$$

La figure 75 montre une très bonne corrélation entre les concentrations des 23 éléments mesurés dans les échantillons de $PM_{0,1}$, $PM_{0,1-1}$ et $PM_{1-2,5}$ et celles déterminées par le modèle en utilisant les différents traceurs que nous avions sélectionnés. Les fortes concentrations n'ont visiblement pas d'effet sur la pente de la régression. Le modèle ajusté explique 94% (R^2) de la variabilité de la concentration des 23 éléments mesurés dans les $PM_{2,5}$, ce qui confirme la robustesse des traceurs choisis pour notre modèle.

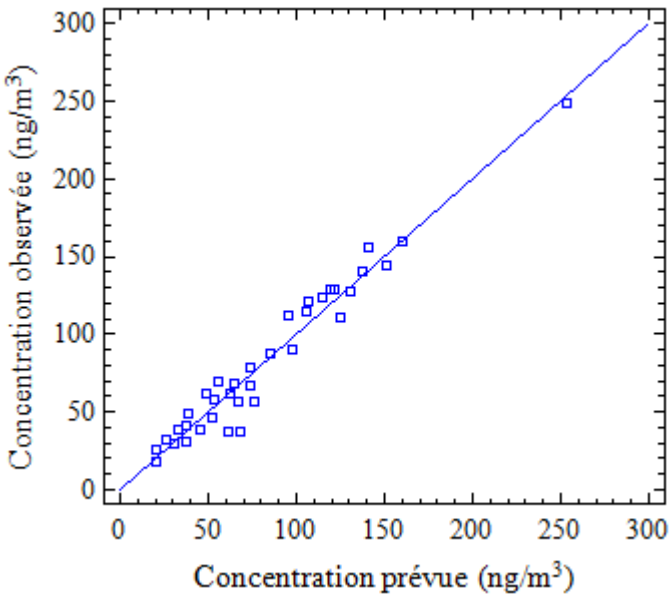


Figure 75 : Concentrations totales mesurées *vs* concentrations totales prédites par le modèle issu de l'analyse par régression multiple (23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$).

3.2.2.1 Contribution des sources dans les particules fines

La figure 76 présente la contribution relative moyenne à la concentration totale en métaux dans les $PM_{2,5}$ et PM_1 pour chacune des sources identifiées précédemment.

La plus forte contribution à la concentration totale en métaux dans les $PM_{2,5}$ est observée pour la source « ferromanganèse » (39 %), suivie par les sources terrigène et marine qui contribuent à 24 et 21 % respectivement. Les sources sidérurgie, pétrochimie, combustion de charbons et trafic routier ont des contributions relatives moyennes à la concentration totale en métaux dans les $PM_{2,5}$ relativement faibles (≤ 5 %) sur l'ensemble de la période de prélèvement considérée.

Dans la fraction PM_1, les contributions moyennes à la concentration totale en métaux, des sources naturelles (terrigènes et marines) et du trafic routier sont assez similaires à ce qui a été observé pour les $PM_{2,5}$ (23, 25 et 3 %, respectivement). Les contributions des sources industrielles (ferromanganèse, sidérurgie, pétrochimie, combustion de charbons) à la teneur totale en métaux sont par contre très différentes. On constate une forte diminution de la contribution moyenne de la source ferromanganèse qui passe de 39 % dans les $PM_{2,5}$ à 23 % dans la fraction PM_1, ce qui est cohérent avec le fait que le traceur choisi (Mn) est associé, pour une part non négligeable, à des particules de taille supérieure au micron (Figure 59). Par contre, on assiste à une augmentation très nette de la contribution moyenne des sources

sidérurgie, pétrochimie, combustion de charbons, qui passent de 4, 5 et 5 % respectivement pour les $PM_{2,5}$ à 9, 9 et 8 % respectivement pour la fraction PM_1.

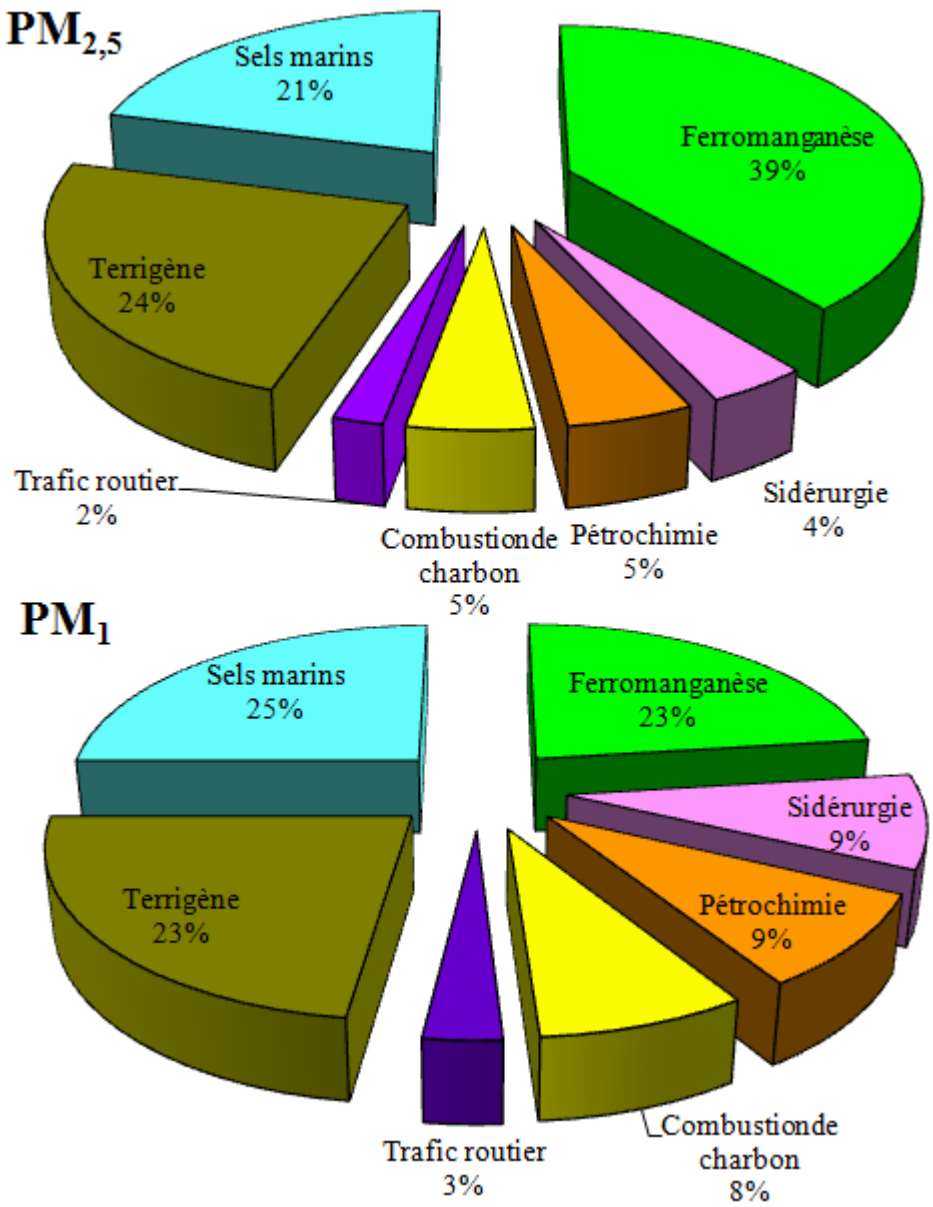


Figure 76 : Contribution relative moyenne de chacune des sources à la concentration totale en métaux dans les $PM_{2,5}$ et les PM_1.

Ces résultats montrent que la source ferromanganèse reste toujours prépondérante en termes de contribution à la concentration totale en métaux dans les particules fines collectées sur notre site, en champ proche de l'usine. Cependant, cette forte contribution (39 %) dans la fraction $PM_{2,5}$ semble très liée la fraction supermicronique (> 1 µm), d'autant plus que les éléments associés à cette source (Ca, Fe, Mn, Sr et Ti) à partir de l'ACP sont fortement

concentrés dans cette fraction. Ceci est sans doute dû à la proximité des tas de minerais (ré-envol et travaux mécaniques sur ces matériaux) qui émettent particulièrement des particules grossières.

Ainsi, en considérant uniquement la fraction submicronique (PM_1), on limite la contribution de la fraction grossière liée à des émissions diffuses très fréquentes sur sites industriels. On voit alors d'autant mieux l'importance relative des autres industries, liée à des émissions en lien avec leurs procédés et issue d'émissions canalisées à température élevée. Toutefois, même dans cette fraction submicronique, nos échantillons en champ proche sont fortement affectés par la source ferromanganèse qui est la plus proche du site de prélèvement.

Il reste intéressant de noter que même sur un site fortement industrialisé, la fraction métallique naturelle représenterait près de 48% de la masse totale des métaux dans les PM_1. La proximité du littoral, la manutention importante de minerais et les nombreux déplacements de camions sur la zone en sont sans doute en partie à l'origine, comme on peut le constater en analysant la contribution pour chaque échantillon.

3.2.2.2 Evolution temporelle de ces contributions durant la campagne intensive

L'évolution temporelle des contributions des différentes sources à la concentration totale en métaux tout au long de la campagne en champ proche est présentée sur la figure 77.

On constate une très forte variabilité temporelle des contributions des différentes sources dans les $PM_{2,5}$ et PM_1 mesurées en champ proche. Ceci est bien entendu notamment lié aux modifications de la dynamique atmosphérique locale (changements de direction des vents locaux). En effet, les pics de concentration en métaux totaux sont observés durant les épisodes de vent « NE-E », caractérisés surtout par de fortes contributions de l'activité de l'usine ferromanganèse, comme nous venons de le voir, mais également des émissions terrigènes et de la source marine.

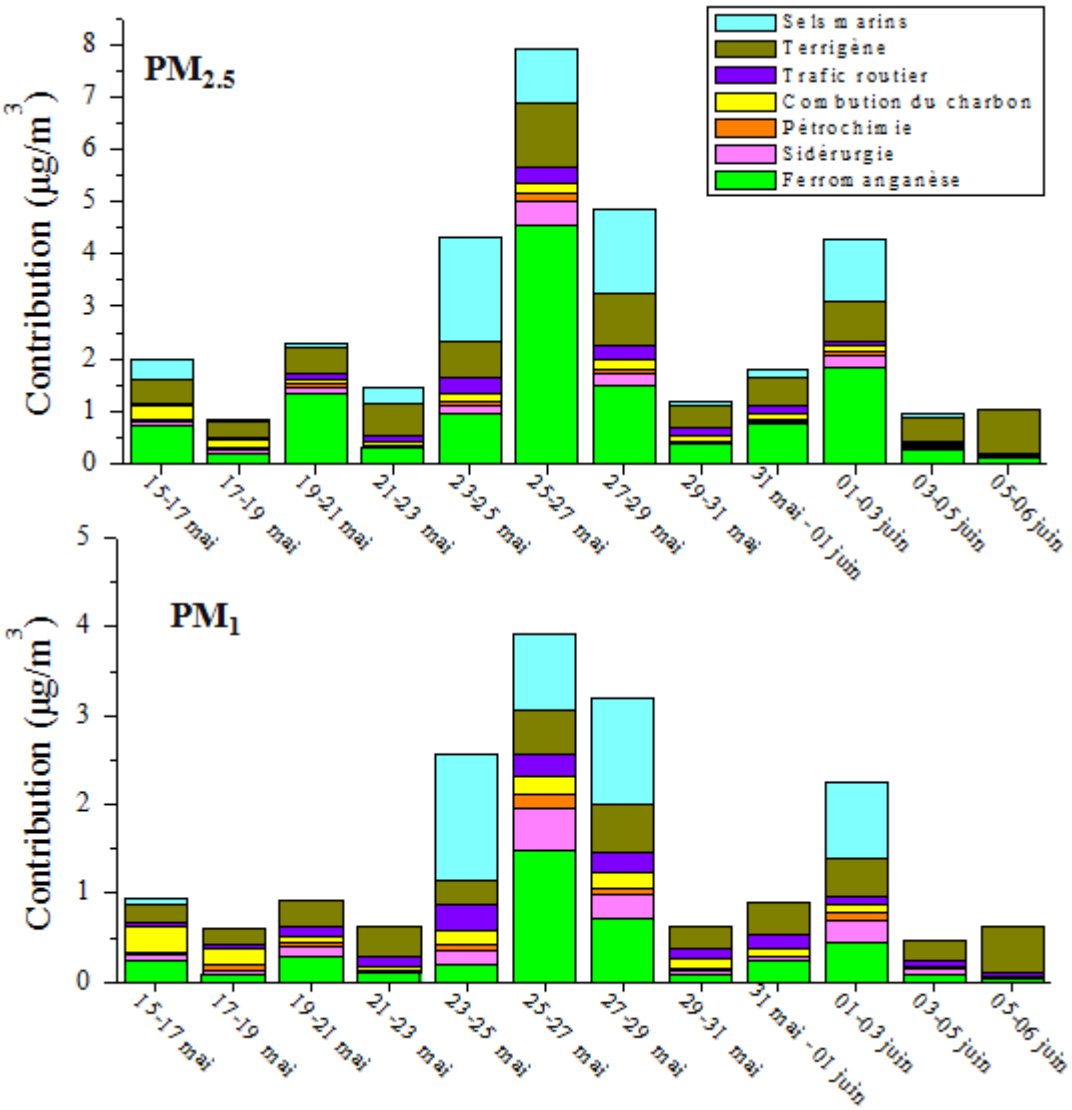


Figure 77 : Evolution temporelle de la contribution des différentes sources à la concentration totale en métaux durant la campagne intensive « NANO-INDUS », en champ proche.

Les concentrations maximales en métaux totaux dans les particules fines sont particulièrement observées lors des journées du 25-27 mai (7,9 et 3,9 µg/m^3 pour les $PM_{2,5}$ et PM_1, respectivement), liées notamment à de fortes contributions de l'usine ferromanganèse : 4,5 et 1,5 µg/m^3 pour les $PM_{2,5}$ et PM_1, respectivement, soit ≈ 54 et ≈ 36 % de la teneur totale en métaux. Durant cette période, la contribution de la sidérurgie est bien moindre, estimée à ≈ 0,5 µg/m^3 pour les $PM_{2,5}$ et PM_1, soit ≈ 5 et ≈ 12 %, respectivement. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les analyses chimiques élémentaires présentées plus haut, qui montrent de fortes teneurs en métaux, notamment ceux associés à la métallurgie, pour la même période.

Ces premiers résultats sur la contribution des sources de métaux pour les fractions fines et

submicroniques, bien que cohérents avec notre connaissance du site, pourraient intégrer toutefois une incertitude non négligeable. Elle serait liée d'une part, au nombre d'échantillons relativement limité obtenu lors de la campagne, ainsi qu'à la liste des éléments qui ont été analysés (absence de certains éléments majeurs (Si, Cl^-) et traces (Ag, Ce, Li, Pt, Sn, …) connus comme marqueurs de sources). D'autre part, le choix des éléments traceurs utilisés pour la régression linéaire multiple, bien que justifié, pourrait éventuellement être discuté. En effet, la plupart des éléments traceurs sont émis par différentes sources dans cette zone industrielle très dense. C'est le cas par exemple du Pb, du Fe et Mn qui sont émis par à la fois par Glencore et Arcelor, bien que dans des proportions différentes. Ainsi, en supposant qu'un élément traceur est quasi exclusivement émis par une source, le modèle pourrait tendre à surestimer la contribution de la source associée.

Conclusions

Cette partie de notre travail, basée sur une combinaison de mesures de particules fines à l'émission et en champ proche d'une usine de production d'alliage de fer et de manganèse (Glencore), caractéristique du complexe industriel de Dunkerque, avait pour but de mieux cerner les caractéristiques de la composante industrielle de la matière particulaire atmosphérique. Elle fait suite à l'étude en milieu urbain (Grande-Synthe, en banlieue de Dunkerque) fortement influencé, comme on l'a vu, par les émissions de l'industrie lourde. L'objectif était également de mettre en évidence les évolutions pouvant se produire entre la source elle-même (l'usine de ferromanganèse) et le panache quittant le périmètre de la zone industrielle, ceci afin de mieux appréhender les caractéristiques des particules réellement véhiculées jusqu'aux zones habitées voisines. Ceci avait notamment pour objectif de nous permettre d'appréhender les modifications de taille et de composition chimique des particules et, par la suite, l'incidence de cette évolution sur la bioaccessibilité des métaux-lourds étudiés.

Les mesures à la source nous ont permis de mettre en évidence des différences, en termes de concentrations en éléments métalliques particulaires, entre les cheminées de l'usine étudiée, différences liées notamment à des systèmes de filtrations n'ayant pas les mêmes caractéristiques, ainsi qu'à des variations de température durant le procédé industriel et des matériaux utilisés. La cheminée de refroidissement de l'atelier d'agglomération, principale source d'émission de particules fines de l'usine, est également la plus émettrice en éléments métalliques. En cheminée, les concentrations en particules ultrafines ($PM_{0,1}$), enrichies en métaux, sont très élevées (60% de la masse totale des $PM_{2,5}$). En champ proche, nous avons observé une diminution des concentrations de cette fraction liée d'une part à des transformations rapides (condensation suivie éventuellement d'une agglomération des particules entre elles), pouvant avoir lieu en sortie de cheminées.

En champ proche nous avons également mis en évidence une forte variabilité temporelle des concentrations en masse des $PM_{2,5}$, avec des dépassements de la limite annuelle (25 $\mu g/m^3$), fixée par la Directive 2008/50/CE, notamment lors des périodes de vents globalement de secteur Nord-Est, où est localisée l'essentiel de l'activité métallurgique de la région dunkerquoise. Dans ce contexte d'émissions industrielles très complexe, nous avons pu identifier des traceurs robustes spécifiques à chacune des sources influençant notre site d'étude et établir un modèle, issu de l'analyse statistique des données, afin d'estimer la contribution relative de chacun de ces types de source aux concentrations métalliques

rencontrées. Les épisodes de pollution par vents de Nord-Est s'accompagnent de concentrations élevées en métaux sur le site en champ proche (pouvant atteindre 20 % de la masse des particules $PM_{2,5}$), liées surtout à une forte contribution de la source métallurgique précitée (usine de ferromanganèse), avec dans une moindre mesure une contribution sidérurgique liée aux émissions du complexe Arcelor-Mittal. En plus de l'activité métallurgique, les autres sources identifiées sont la pétrochimie, la combustion des charbons, le trafic routier, la source terrigène et la source marine, avec des contributions relatives aux concentrations totales en éléments très variables. La contribution des émissions de Glencore aux concentrations élémentaires observées en champ proche est prépondérante avec une part importante des sources diffuses comme on a pu le voir dans le cas du Mn.

Chapitre V : Bioaccessibilité et spéciation des éléments métalliques dans les particules fines et ultrafines.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de bioaccessibilité obtenus sur les particules atmosphériques (1) collectées en champ proche ou issues des cheminées d'un site industriel (Glencore) et (2) lors de la campagne en milieu urbain (Grande Synthe), sous l'influence plus lointaine de la zone industrielle. Nous évaluerons les bioaccessibilités des métaux et métalloïdes analysés en fonction des sources et de la granulométrie des particules. Une extraction séquentielle en quatre étapes sur les mêmes échantillons permettra de mieux comprendre la répartition des métaux dans les différentes phases constitutives des particules, c'est à dire leur spéciation, en lien avec leur bioaccessibilité et leur impact sanitaire potentiel.

1 Bioaccessibilité pulmonaire des éléments métalliques à proximité immédiate de l'industrie métallurgique

Durant la campagne NANO-INDUS, deux systèmes de prélèvement des particules fines et ultrafines ont été mis en œuvre:

- Des impacteurs en cascade bas-volume DEKATI LPI (13 étages et 3 étages), permettant ainsi d'avoir accès à la distribution granulométrique en masse des particules entre 30 nm et 4 µm.

- Un système de barbotage permettant de piéger directement les particules fines ($PM_{2.5}$) et de récupérer leur fraction en métaux solubles dans un fluide physiologique synthétique (solution Gamble).

1.1 Bioaccessibilité selon les éléments

Durant la campagne intensive en champ proche, les PM_4 ont été collectées en fonction des directions de vent local, par l'intermédiaire d'un PIP (Préleveur Isocinétique de Particules), muni d'une girouette. La bioaccessibilité pulmonaire des éléments a été déterminée dans les différentes fractions granulométriques de 4 échantillons collectés par impacteurs 13 étages pour le secteur NE-E (secteur principalement métallurgique) et 6 échantillons par impacteurs 3 étages pour les 2 autres secteurs de vent (3 pour chaque secteur).

La figure 78 montre la bioaccessibilité moyenne (% par rapport à la concentration totale en métaux : voir chapitre 1) des 17 éléments majeurs et traces analysés dans les PM_4 collectées durant la campagne intensive en champ proche, tous secteurs de vents confondus (10 échantillons). Le facteur d'enrichissement par rapport à la croûte continentale (Figure 66) est

reporté en dessous afin de différentier facilement les éléments naturels et anthropiques.

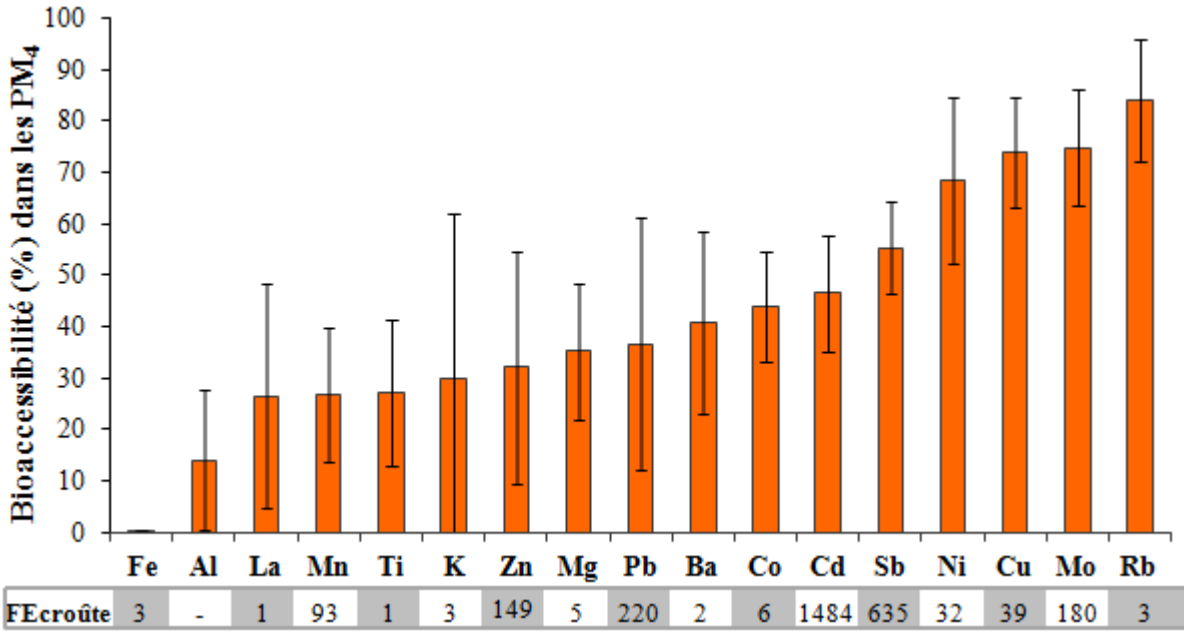


Figure 78 : Bioaccessibilité de 17 éléments durant la campagne intensive en champ proche, tous secteurs de vent confondus et facteurs d'enrichissement par rapport à la croûte continentale moyenne (FEcroûte).

On constate que la bioaccessibilité est variable selon l'élément considéré. Elle passe du Fe, presque insoluble dans la solution Gamble (< 1 %), au Rb très soluble (> 80 % en moyenne).

Nous avons ainsi réparti les éléments en 4 groupes selon leur bioaccessibilité :

- bioaccessibilité faible (< 20 %) : Fe, Al,
- bioaccessibilité modérée (20 - 40 %) : La, Mn, Ti, K, Zn, Mg et Pb,
- bioaccessibilité forte (40 - 70 %) : Ba, Co, Cd, Sb et Ni,
- bioaccessibilité très forte (> 70 %) : Cu, Mo et Rb.

A l'exception du Mn, Pb et Zn liés à la métallurgie, les éléments présentant en moyenne une bioaccessibilité faible ou modérée (Fe, Al, La, Ti, K et Mg) peuvent avoir une forte contribution de sources naturelles ($EF_{croûte}$ proche de 1) ou être associés à des processus de formation mécanique des particules (distribution granulométrique prépondérante dans la fraction grossière), liés notamment à la manutention des minerais. Inversement, des éléments possédant un faible $EF_{croûte}$ (Ba, Co, Rb) peuvent être fortement à très fortement

bioaccessibles, suggérant que d'autres paramètres tels que l'origine des particules doivent être pris en compte.

Pour un même élément, on peut aussi constater que la bioaccessibilité peut être très variable (écart type important) d'un échantillon à l'autre. Par exemple, les éléments réglementés tels que Cd, Ni et Pb ont des valeurs de bioaccessibilité variables qui peuvent parfois dépasser 55 % pour Cd et Pb et 80 % pour Ni.

Cette forte dispersion des résultats est très probablement liée à l'évolution des conditions météorologiques durant nos échantillonnages qui durent plusieurs heures. Pour mettre en évidence cette influence sur la bioaccessibilité des éléments, influence se traduisant par le transport de particules d'origines différentes sur notre site de mesure, nous nous sommes donc intéressés séparément aux échantillonnages menés spécifiquement sous l'influence des principaux secteurs de vents (NE-E, N-NW et S-SW) définis dans le chapitre 3.

1.2 Evolution de la bioaccessibilité en fonction des sources potentielles

Les différents échantillons de particules PM_4 collectées durant la campagne intensive sont répartis en fonction des secteurs de vents influençant la charge particulaire atmosphérique, sur la figure 79, qui indique la bioaccessibilité des différents éléments analysés.

La bioaccessibilité apparaît clairement variable en fonction de la direction des vents. Le site d'échantillonnage se trouvant au sein même d'une zone industrielle, la proximité et la diversité des sources qui l'entourent sont très vraisemblablement à l'origine des variations de bioaccessibilité observées. En effet, les processus de formation des particules (combustion, abrasion, …) déterminent leurs propriétés physico-chimiques, notamment leur taille et la spéciation des métaux, ce qui influence largement leur solubilité (Fernandez Espinosa *et al.,* 2000 ; Kyotani et Iwatsuki, 2002; Fernandez Espinosa *et al,* 2002).

Comme on l'a vu dans le chapitre 4, les concentrations en éléments métalliques sont beaucoup plus élevées lorsque nous sommes sous l'influence du secteur NE-E (Figure 57). Or, les éléments tels que Cd, Mn, Pb et Zn, principalement liés à l'activité métallurgique dans notre zone d'étude, possèdent en moyenne des bioaccessibilités relativement plus faibles (Mn, Pb et Zn) ou modérée (Cd) dans ce secteur où est localisée la métallurgie. Dans les émissions métallurgiques, ces éléments seraient donc associés à des formes chimiques relativement peu solubles. Par exemple, des travaux antérieurs ont montré que les particules métalliques émises par l'usine de ferromanganèse sont principalement sous formes d'oxydes et d'aluminosilicates

(Marris *et al.,* 2012), composés peu solubles (Dos Santos *et al.,* 2009).

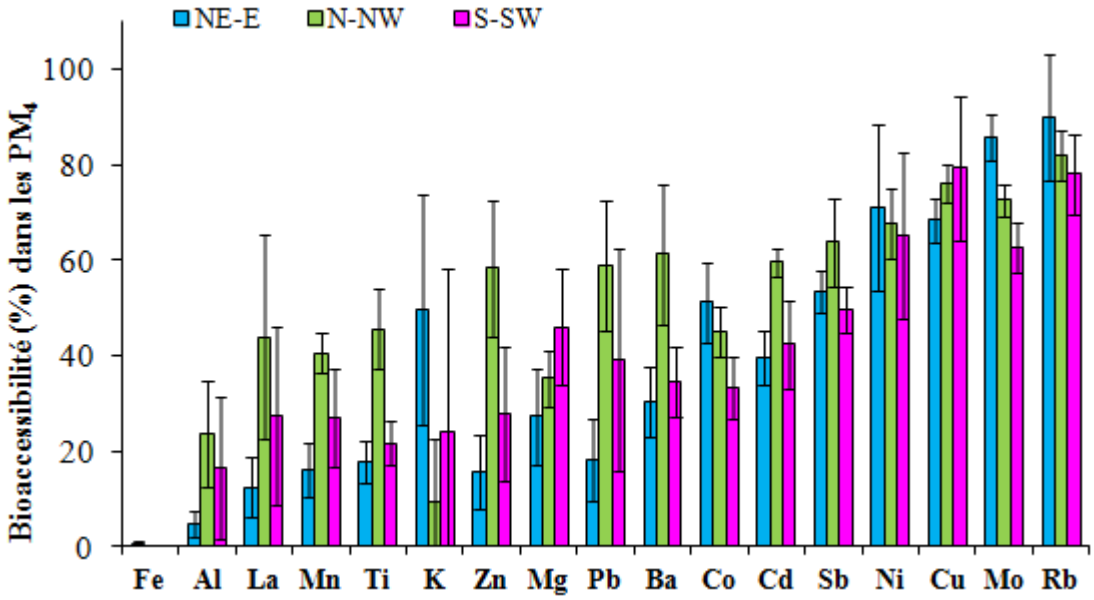


Figure 79 : Bioaccessibilité des différents éléments dans les PM_4 collectées selon les principaux secteurs de vents, durant la campagne NANO-INDUS.

En revanche, pour le secteur N-NW, ces mêmes éléments (Cd, Mn, Pb et Zn) présentent de fortes valeurs de bioaccessibilité, pouvant parfois atteindre 70 % de leurs concentrations totales. De fait, la majorité des éléments (Ba, Cd, La, Mn, Pb, Sb, Ti et Zn) ont une bioaccessibilité plus élevée pour le secteur N-NW. Dans ce secteur, ces éléments seraient donc émis sous forme d'espèces relativement plus solubles. Contrairement à ces derniers, Co, K, Mo et Rb, également émis par la métallurgie, ont une bioaccessibilité plus élevées pour le secteur NE-E. Il est donc très probable qu'à la différence du Mn, du Pb ou du Zn, ces quatre éléments ne se trouvent pas majoritairement sous forme d'oxydes insolubles ou incorporés au réseau cristallin d'aluminosilicates.

Inversement, Cu et Sb associés au trafic automobile, Ni émis par la combustion de fiouls lourds et la pétrochimie, ainsi que Al et Mg, principalement naturels, ont des valeurs de bioaccessibilité assez comparables pour les trois secteurs. Ceci peut être une indication du caractère plus ubiquiste de ces éléments émis par de multiples sources diffuses dans la zone ou chimiquement très similaires.

L'ensemble de ces observations confirme donc que la bioaccessibilité n'est pas liée aux concentrations totales des polluants (« caractère quantitatif ») mais plutôt à leurs propriétés

physico-chimiques (« caractère qualitatif »). A granulométrie équivalente, les espèces métalliques, en lien avec l'origine et le processus de formation des particules, auront un impact décisif sur la capacité des métaux à se solubiliser et être transférés dans la circulation systémique. Toutefois, il semble que la spéciation en lien avec un type d'émission ne soit pas le seul paramètre à considérer, la taille des particules étant également un paramètre à prendre en compte (Niu *et al.* 2010).

1.3 Bioaccessibilité selon la taille des particules

Durant la campagne intensive en champ proche, les impacteurs 13 étages nous ont permis d'obtenir une distribution fine des particules ($PM_{0,1}$, $PM_{0,1-1}$, $PM_{1-2,5}$ et $PM_{2,5-4}$) pour le secteur N-NE (4 échantillons), dont on sait par ailleurs qu'il correspond essentiellement à un transport d'aérosols métallurgiques vers notre site d'échantillonnage. Pour mettre en évidence l'effet de la taille des particules sur la bioaccessibilité des éléments, ces différentes fractions granulométriques ont été extraites dans la solution « Gamble ». La figure 80 présente la bioaccessibilité dans les différentes fractions granulométriques collectées lors de vents provenant du secteur N-NE.

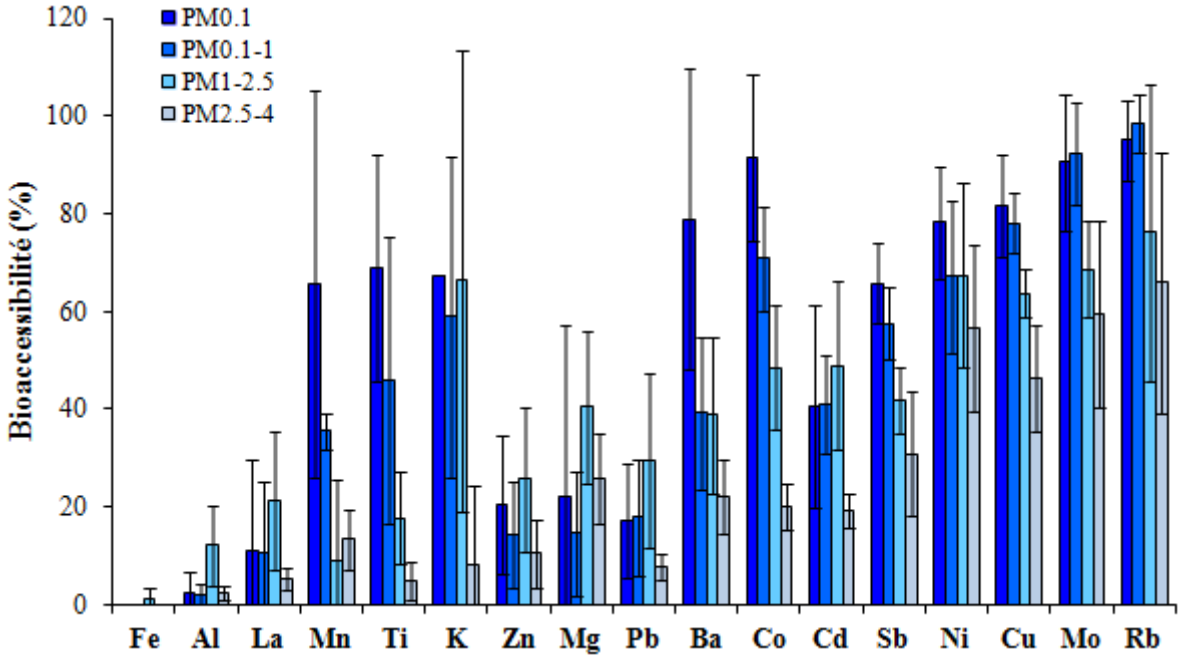


Figure 80 : Distribution granulométriques de la bioaccessibilité des différents éléments associés aux particules collectées dans le secteur N-NE (n = 4).

Bien que la bioaccessibilité soit déterminée pour des échantillons provenant du même secteur de vent (origine métallurgique/sidérurgique), elle apparaît significativement variable au sein

de chaque fraction granulométrique. Ceci renvoie aux considérations précédentes sur le rôle de la spéciation sur la bioaccessibilité, pour une granulométrie donnée. Ce faisant, au cours d'échantillonnages relativement longs (≈ 48 h), comme nous l'avions évoqué dans le chapitre 3, il est probable que des particules issues de sources autres que la métallurgie/sidérurgie, véhiculant les métaux sous d'autres formes chimiques, viennent modifier la bioaccessibilité. A cet égard, les périodes de brises de mer (vents de secteur NW à NE), observées occasionnellement durant cette campagne, peuvent notamment entraîner un mélange des particules métallurgiques avec celles d'autres sources (voir Chapitre 4).

Toutefois, la bioaccessibilité est en moyenne généralement plus élevée dans la fraction fine ($PM_{2,5}$) et particulièrement dans les particules submicroniques et ultrafines. C'est notamment le cas de Ba, Co, Cu, Mo, Mn, Ni, Rb, Sb et Ti. Ces résultats confirment que la taille des particules est un paramètre déterminant de la solubilité des éléments (Heal *et al.,* 2005; Koike et Kobayashi, 2006 ; Niu *et al.* 2010). Ceci peut être notamment relié à la surface d'échange plus élevée entre ces particules fines et la solution Gamble, facilitant ainsi l'extraction des éléments qu'elles contiennent. En effet, la réactivité de surface concerne les atomes externes qui sont proportionnellement plus nombreux sur les particules les plus fines.

2 Estimation de la bioaccessibilité par barbotage

Parallèlement à l'impaction en cascade, deux systèmes de prélèvement par barbotage ont été mis en œuvre durant deux jours, correspondant à des directions de vents NE-E. En raison de problèmes techniques (panne de l'ICP-AES au moment de la récupération des solutions), seul les éléments traces (As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn) ont été analysés (ICP-MS). De très faibles concentrations ont été obtenues dans les solutions de barbotage (débit limité à 3 L/mn, efficacité de piégeage faible) et de nombreux problèmes de contamination sur le terrain (manipulation dans un environnement très pollué) ont due être surmontés malgré les précautions prises (voir chapitre 2). De ce fait, seul le Mn, possédant de très fortes teneurs sous ces directions de vent, a pu être comparé aux mesures effectuées sur membranes.

La Figure 81 montre les résultats de la bioaccessibilité obtenue par barbotage en comparaison de celle obtenue après échantillonnage par impaction, pour le secteur NE-E, durant la même période de prélèvement.

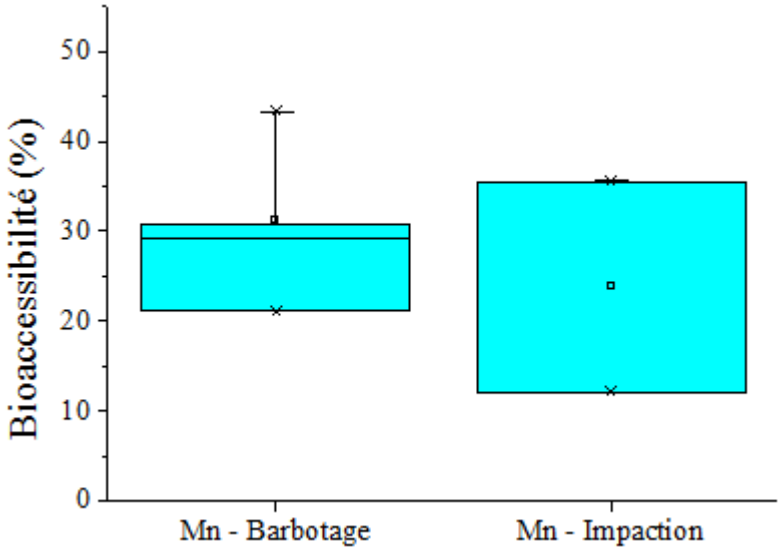


Figure 81 : Comparaison de bioaccessibilité obtenue par barbotage (n = 4) à celle obtenue après échantillonnage par impaction (n = 2), pour les $PM_{2.5}$ provenant du secteur NE-E.

Les valeurs de bioaccessibilité entre les deux systèmes sont assez comparables. On constate cependant que la bioaccessibilité déterminée par impaction est en moyenne légèrement plus faible que celle déterminée par barbotage. Ceci pourrait être lié au vieillissement des particules collectées sur les membranes (oxydation progressive des composés chimiques). En effet, les éléments associés aux particules piégées dans la solution de barbotage vont se solubiliser rapidement et être analysés les jours suivant, contrairement aux particules collectées sur membranes qui ont été conservées quelques semaines avant l'extraction dans la solution Gamble.

Bien que le barbotage n'ait pas été effectué à la température du corps humain (37 °C) mais à température ambiante (de 6 à 24°C environ), les résultats obtenus avec cette méthode semblent être représentatifs, dans le cas du Mn, de ce qui pourrait se passer dans les poumons (processus de solubilisation débutant immédiatement après l'inhalation des particules). La solubilité des particules collectées sur des filtres peut différer en effet de celle des particules inhalées (Schauer *et al.,* 2006). Des développements plus poussés demeurent cependant nécessaires pour conclure à la justesse et la reproductibilité de cette technique, notamment dans des atmosphères moins pollués. Des efforts supplémentaires en matière d'efficacité de piégeage des particules fines et de diminution des risques de contamination seront notamment essentiels pour poursuivre dans cette voie.

3 Comparaison de la bioaccessibilité selon l'origine et l'éloignement des sources

Dans cette partie, nous allons comparer la bioaccessibilité pulmonaire des éléments métalliques particulaires collectés dans différents environnements : en cheminées, en champ proche (à 700 m de l'usine de ferromanganèse, secteur NE-E) et en milieu urbain au voisinage de la zone industrielle (distante d'environ 2000 m). L'objectif est de mieux comprendre l'évolution de la bioaccessibilité durant le transport sur de courtes distances des particules issues des sources industrielles, avant qu'elles n'atteignent la zone d'habitation. Les prélèvements n'ont cependant pas été effectués simultanément mais sur plusieurs mois, en fin d'hiver et au printemps et peuvent donc être affectés par la variabilité des sources selon la saison. Toutefois, bien que les sources urbaines puissent évoluer entre l'hiver et le printemps (en raison notamment de la présence de chauffage en période froide), les émissions industrielles sont généralement considérées comme assez stables durant l'année et seraient donc représentatives sur toute la période de collecte. A noter enfin que des phénomènes météorologiques pourraient également impacter la solubilité des éléments métalliques, tels que des variations de l'humidité ambiante ou des processus photochimiques (Zhang *et al.,* 2003 ; Mukhtar et Limbeck, 2013).

Nous présentons ici les résultats concernant la fraction submicronique (PM_1) pour différentes raisons :

- Cette fraction est commune à toutes les campagnes de prélèvement,

- Le temps de résidence dans l'air est plus élevé pour les PM_1 que pour la fraction grossière. Elles peuvent donc être transportées sur de plus longues distances avant leur dépôt,

- Les PM_1 sont potentiellement plus toxiques du fait de leur petite taille. Elles peuvent pénétrer plus profondément dans les poumons et présentent une grande surface d'échange avec les fluides pulmonaires,

- Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, les études sur la toxicité des PM_1 et de la fraction ultrafine sont relativement peu nombreuses, particulièrement en termes de bioaccessibilité utilisant des méthodes *in vitro* qui imitent au plus près les conditions physiologiques (Mukhtar et Limbeck, 2013).

3.1 PM_1 Cheminées vs PM_1 champ proche (à 700 m)

La Figure 82 compare la bioaccessibilité moyenne des éléments métalliques particulaires collectés en cheminées (principales cheminées émettrices de particules : cuisson + refroidissement, Figure 26 - chapitre 2) et en champ proche (à 700 m) de l'usine de ferromanganèse, uniquement dans ce cas pour les échantillons collectés sous des vents de secteur « NE-E ». Les moyennes ont été calculées sur la base de 4 échantillons collectés en cheminées (2 pour la cuisson et 2 pour le refroidissement) et 4 échantillons en champ proche.

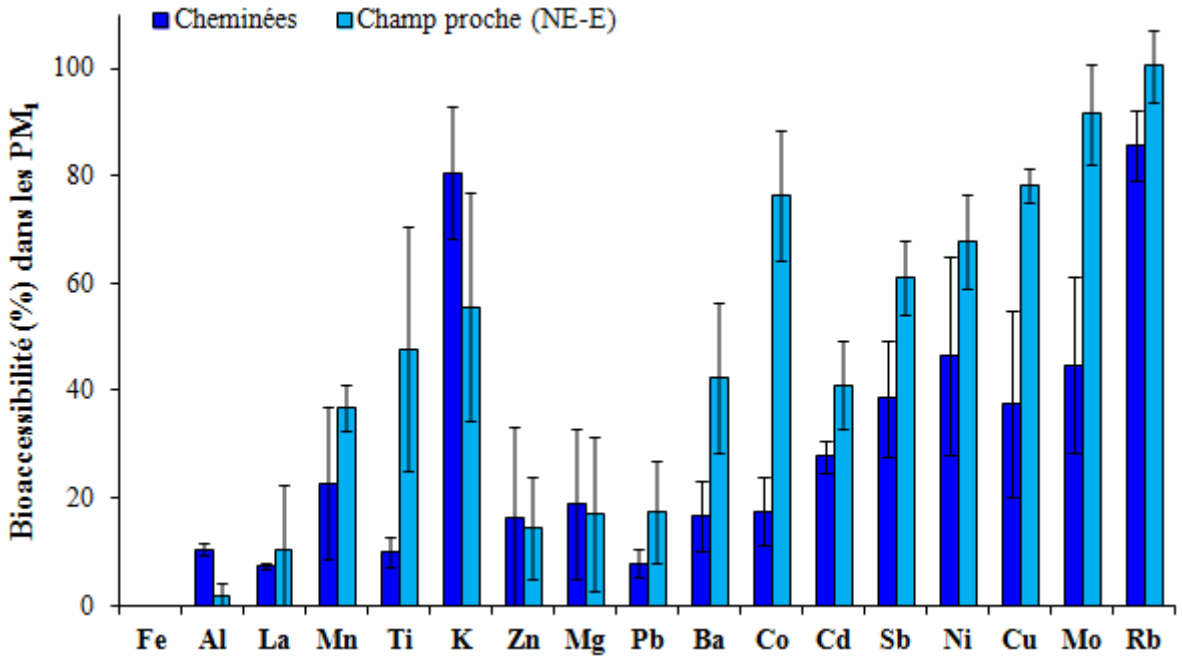


Figure 82 : Comparaison de la bioaccessibilité des éléments métalliques associés aux PM_1 collectées en cheminées (cuisson + refroidissement) et en champ proche (700 m), sous le vent de l'usine de ferromanganèse (NE-E).

Comme nous l'avions évoqué dans le chapitre 4 (section 2.3), les prélèvements ont été effectués un peu avant la sortie des cheminées et les particules chargées d'humidité peuvent subir des transformations dans les derniers mètres parcourus dans les conduits des cheminées et à la sortie (contact avec l'air ambiant), dû notamment aux changements des conditions de température et d'humidité. Bien que ces transformations peuvent ne pas impacter fortement

les concentrations totales en éléments métalliques, leur bioaccessibilité pourrait en être affectée (Zhang *et al.,* 2003 ; Reeder et Schoonen, 2006 ; Colombo *et al.,* 2008 ; Lowry *et al.,* 2012).

Alors que les concentrations massiques particulaires et en éléments métalliques étaient en général très variables d'une cheminée à l'autre (CV > 64 % et CV > 47 %, respectivement), la bioaccessibilité des éléments considérés comme traceurs potentiels des émissions de l'usine « Glencore » (Cd, Co, K, Mn, Mo Pb, Rb et Ti) varie de façon beaucoup moins significative (CV ≤ 36 %), à l'exception de Mn (CV = 63 %). Ces résultats suggèrent que ces éléments seraient associés à des espèces chimiques assez similaires dans les deux cheminées. Une étude récente (Marris *et al.,* 2013) sur les particules collectées dans les principales cheminées de l'usine de ferromanganèse a montré que Mn se trouve dans un état d'oxydation assez comparable (mélange de Mn(II) et de Mn(III)) dans les émissions des deux cheminées. Cependant, la minéralogie des particules de Mn peut être variable. Selon Marris *et al.,* (2012), les particules de Mn en mélange avec des aluminosilicates (pratiquement insolubles) sont relativement plus abondantes dans les émissions de la cheminée de refroidissement que dans la cheminée de cuisson, ce qui impliquerait une bioaccessibilité du Mn relativement plus faible pour les émissions de la cheminée de refroidissement qui est, rappelons le, la plus émissive du site.

La bioaccessibilité apparaît en outre variable selon que l'échantillonnage est réalisé à la source (cheminées) ou en champ proche. Elle est en moyenne relativement plus élevée pour les échantillons collectés en champ proche que pour ceux collectés en cheminées et ce pour la plupart des éléments analysés (Ba, Cd, Co, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb et Ti). Marris *et al.* (2012) indiquent que les particules émises par l'usine Glencore sont principalement constituées de particules métalliques (oxydes essentiellement), associées à des aluminosilicates (Al-Si), notamment sous forme de mélange interne. Ces types de particules peuvent présenter une fraction résiduelle insoluble abondante (Dos Santos *et al.,* 2009), liée à leur association avec des matériaux géologiques. De plus, la solubilité des éléments dépend également du type de liaisons par lesquelles ils sont liés dans la matrice solide (Ruby *et al.,* 1999). En effet, les éléments retenus dans le réseau cristallin sous forme de mélange interne seront quasi-insoluble, comparés à d'autres, présents à la surface des particules (Feng *et al.,* 2009).

Seuls Al (terrigène) et K (KCl employé comme fondant par la sidérurgie) présentent des

valeurs de bioaccessibilité plus élevées pour les échantillons en cheminées qu'en champ proche. Mg, La, et Zn sont quant à eux peu différentiés, si l'on tient compte de la variabilité inter- échantillons.

Cette variation de la bioaccessibilité entre les cheminées et le champ proche pourrait s'expliquer par différents phénomènes durant le transport des panaches, à savoir :

- une évolution des propriétés physico-chimiques suite à un changement de la taille des particules (agglomération) et/ou de spéciation chimique (condensation, solubilisation, réaction photo-chimique, …). L'évolution de la taille des particules peut ici être illustrée par le Mn dont la fraction submicronique représente plus de 70 % de la fraction $PM_{2,5}$ en cheminée, mais représente moins de 40 % en champ proche. Toutefois, cette évolution de la distribution granulométrique pourrait aussi être liée aux émissions diffuses associées au stockage et aux manipulations des minerais engendrant, par ré-envol, des particules plus grossières (chapitre 4). C'est également le cas de Al, Ba, Fe, La et Ti qui ont une fraction submicronique relativement plus faible en champ proche (< 55 %) que dans les échantillons en cheminées (proche ou > 70 %).

- une contribution d'autres sources de particules (mélange dans l'atmosphère), associées à des éléments plus ou moins solubles lors du transport, contribution pouvant également se traduire par un mélange, voire une agglomération des particules constituant en quelque sorte le « bruit de fond » industriel, avec celles issues des cheminées de l'usine de ferromanganèse.

En effet, durant les périodes de vents de NE-E, le site d'échantillonnage en champ proche est potentiellement, non seulement influencé par les émissions toutes proches du site « Glencore » situé à proximité (700 m), mais également par les émissions du complexe sidérurgique « Arcelor-Mittal », localisé un peu plus loin (~ 2 km), mais qui émet des quantités de PM_{10} (aucune données disponibles en PM_1) au moins 20 fois plus élevées (DREAL, 2011). On pourrait donc émettre l'hypothèse que les particules émises par l'industrie sidérurgique (Arcelor-Mittal) présenteraient une bioaccessibilité plus élevée pour la plupart des éléments, tout au moins lorsqu'elles atteignent le site de prélèvement. On peut remarquer, à cet égard, que l'on observe des bioaccessibilités plus élevées en champ proche pour des éléments tels que Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb et Ti qui peuvent être, entre autres origines, reliés à la production d'acier et à la combustion de charbon (coke) associée.

Pour vérifier l'éventuelle évolution de la bioaccessibilité des éléments particulaires issus des cheminées de Glencore, nous allons la comparer avec l'échantillon collecté en champ proche lors de la période du 25 au 27 mai 2012 (Figure 83). C'est un échantillon identifié comme ayant été fortement impacté par les émissions de cette usine (voir Chapitre 4, Figure 72) et donc qui possède *A Priori* , une signature chimique très similaire.

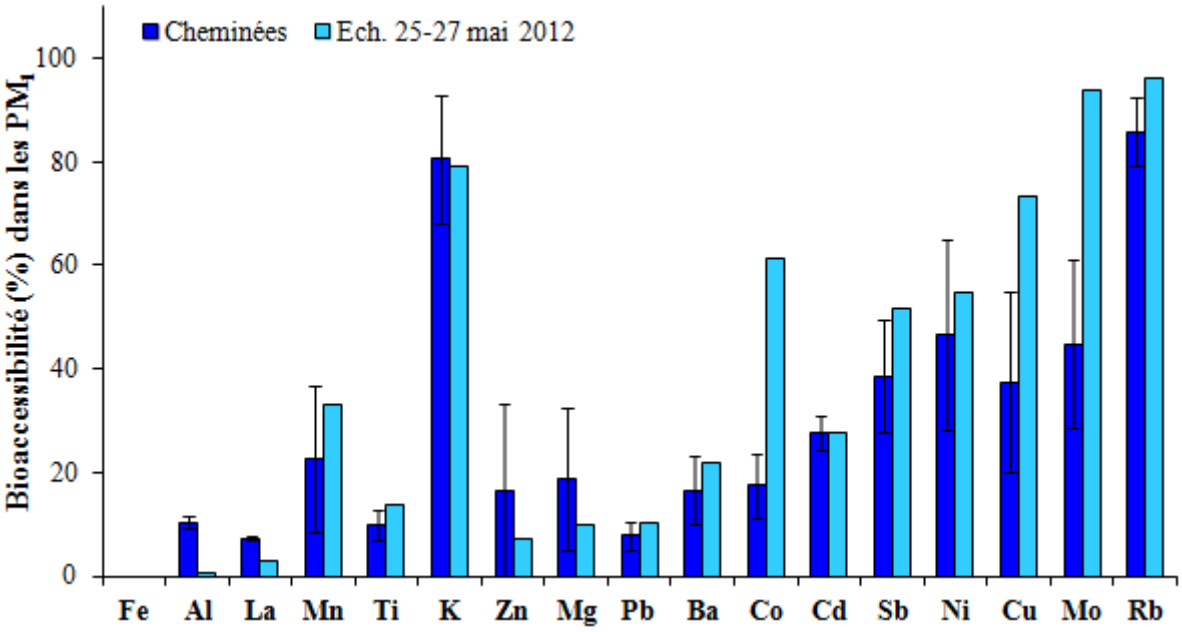


Figure 83 : Comparaison de la bioaccessibilité des éléments associés aux PM_1 issues des cheminées de Glencore, avec celle de l'échantillon collecté en champ proche lors de la période du 25 au 27 mai 2012.

Contrairement à ce qui a été observé précédemment, l'échantillon du 25 au 27 mai présente une bioaccessibilité pour chaque élément qui est généralement dans la même gamme que celle des cheminées, à l'exception du Co, Cu, Mo qui ont un comportement similaire à celui de la figure 82 (bioaccessibilité significativement plus élevée en champ proche qu'en cheminées).

Synthèse

Il n'est pas démontré que l'évolution de la bioaccessibilité métallique observée au sein du panache émis par l'usine « Glencore », principalement pour Co, Cu et Mo, soit le résultat d'une modification rapide de la spéciation chimique de ces métaux au sein de ce panache. Il n'en demeure pas moins que les particules collectées dans l'environnement proche de cette usine présentent une bioaccessibilité métallique en moyenne plus élevée, lorsqu'on la compare à celle mesurée sur des particules collectées en sortie de cheminée. On peut penser que cette évolution est due principalement à un phénomène de mélange/agglomération de ces particules en champ proche (distance < 1000 m par rapport aux cheminées), avec un « bruit de fond » industriel se traduisant par une augmentation de la solubilité des particules issues de ce mélange, même si la taille moyenne des particules résultantes s'en trouve augmentée.

3.2 Bioaccessibilité comparée en milieu urbain

Comparons maintenant la bioaccessibilité des éléments présents dans les PM_1 collectées en milieu urbain (site atelier de Grande-Synthe), sous l'influence de deux principales sources d'émissions : industrielles et urbaines (Figure 84).

Pour un secteur de vent donné, la bioaccessibilité est toujours très variable selon l'élément considéré pour une même taille de particules. Pour la plupart des éléments analysés, les échantillons collectés sous l'influence principale d'émissions industrielles semblent montrer cependant une bioaccessibilité moyenne relativement plus faible que ceux collectés principalement sous l'influence de sources d'émissions urbaines, ces dernières incluant le trafic automobile des autoroutes urbaines. Cette différence est notamment significative ($p > 0,05$) pour Cd, Mn, Pb et Zn associés à la métallurgie et Ni associé à la combustion du fioul lourd et à la pétrochimie.

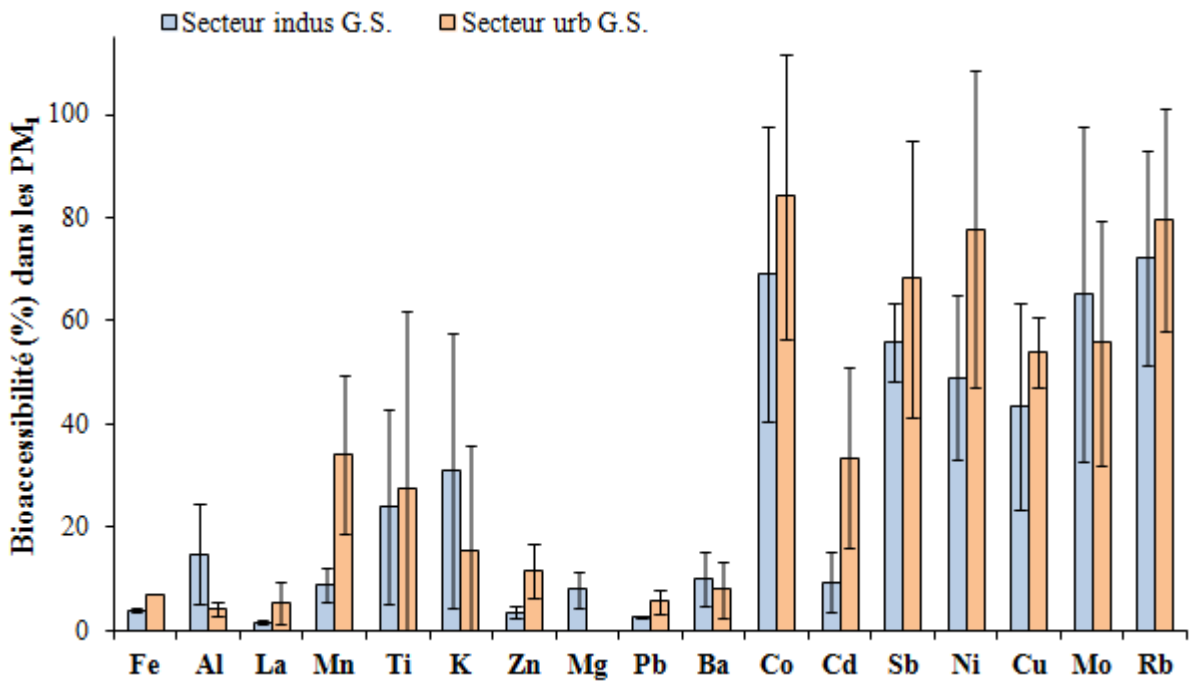


Figure 84 : Comparaison de la bioaccessibilité des éléments dans les PM_1 collectées en milieu urbain (site atelier de Grande-Synthe) selon l'influence de 2 types d'émissions (industrielles et urbaines).

Des résultats similaires ont été rapportés par Voutsa et Samara (2002) dans des $PM_{7,2}$ en Grèce. Ces auteurs ont observé des valeurs de bioaccessibilité pour Mn, Ni et Zn significativement plus élevées en milieu urbain (46%, 41% et 52%, respectivement) qu'en site industriel (24%, 10% et 28%, respectivement).

Ces résultats pourraient notamment être liés à des spéciations chimiques différentes selon le type de source. Par exemple dans le cas du Pb, des formes solubles tels que les sels d'halogénures (ex : PbBrCl) sont prédominantes dans les émissions automobiles (Ruby *et al.,* 1999). Pour des MRC de particules d'échappement de véhicules (NIES 8 : Vehicle Exhaust Particulates), Caboche *et al.* (2011) ont rapportés une bioaccessibilité très élevée (45,2 ± 3,5 %) pour Pb. En revanche, l'industrie métallurgique émet principalement des sels et oxydes de Pb tels que PbS, PbO, $PbSO_4$, $PbCO_3$ et $PbCrO_4$ moins solubles. Les mêmes espèces chimiques ont été détectés dans des émissions de particules provenant de la combustion de combustibles fossiles et de l'incinération des déchets (Harrison et Perry, 1986; Ruby *et al.,* 1999 ; Sobanska *et al.,* 1999 ; Wichmann *et al.,* 2000; Reeder et Schoonen, 2006 ; Uzu *et al.,* 2009). Selon Ruby *et al.* (1999), le Pb issu de la fusion de minerais, peut être encapsulé dans d'autres minéraux, tels que le quartz, ce qui limite la solubilité de cet élément.

Dans le cas du Cd, Voutsa et Samara (2002) ont également rapporté une solubilité dans l'eau très élevée, voire presque exclusivement sous forme soluble/échangeable (Fernandez *et al.,* 2000), pour des particules collectées sous l'influence d'émissions urbaines, alors que sous l'influence de sources industrielles, probablement dues à l'activité métallurgique, cette solubilité aqueuse était beaucoup plus faible, en contradiction avec les concentrations totales en Cd. Comme pour Pb, en milieu urbain, la bioaccessibilité plus élevée du Cd pourrait être liée au trafic routier. En effet, pour les MRC de particules d'échappement de véhicules (NIES 8), Caboche *et al.* (2011) ont également observés des valeurs de bioaccessibilité très élevée (74,3 ± 4,6 %) pour Cd. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés (50 – 60 %) par Schauer *et al.* (2006) pour des particules collectées dans un tunnel routier extraites dans une solution « Gamble ».

Dans notre cas, cette variabilité en termes de bioaccessibilité entre les deux secteurs pourrait également être liée à la distribution granulométrique des éléments. En effet, la plupart des éléments présentent un pourcentage relatif de particules ultrafines ($PM_{0,29}$) plus élevé pour le secteur « urbain-trafic » (en lien avec les sources locales de combustion), que pour le secteur industriel (voir chapitre 3). La surface d'échange plus élevée offerte par les particules ultrafines pourrait donc influencer la bioaccessibilité des éléments liés aux émissions urbaines dans les PM_1, comme nous l'avons mis en évidence précédemment pour différentes fractions granulométriques (Figure 80).

Au contraire, Cu et Sb émis par le trafic routier (abrasion de freins) affichent des valeurs de bioaccessibilité assez comparables pour les deux secteurs de vent. L'origine géographique de ces traceurs véhiculaires ubiquistes, car associés à des émissions diffuses et mobiles, paraît conforme avec ce résultat de bioaccessibilité. Ils peuvent être en effet émis par une circulation routière concernant autant la zone industrialo-portuaire dunkerquoise, que la ville de Dunkerque et ses abords « *Stricto Sensu* ». Les fractions bioaccessibles de Cu et Sb seraient donc majoritairement sous des formes chimiques similaires pour les deux secteurs considérés ici. Les espèces sous lesquelles ces éléments sont émis sont cependant encore mal connues. En effet, depuis l'élimination de l'amiante sur le marché, il existe une large variété de composés utilisés pour la fabrication des plaquettes de freins (Garg *et al.,* 2000 ; Dongarrà *et al.,* 2009), incluant des sulfates de Sb et Ba, de la kaolinite, des oxydes de Mg et Cr, et des poudres métalliques.

Synthèse

Les particules submicroniques en provenance des émissions industrielles sont fortement enrichies en éléments métalliques, mais les fractions bioaccessibles de certains d'entre eux (Cd, Mn, Ni, Pb et Zn) sont relativement plus faibles que lorsque ceux-ci sont associés aux émissions urbaines. Par conséquent, une population qui serait exclusivement soumise à ces émissions purement urbaines (trafic routier, chauffage domestique, etc..) serait potentiellement plus exposée à des composés incorporables aisément au métabolisme.

3.3 PM_1 à proximité industrielle (700 m) vs PM_1 en milieu urbain (2000m)

Il semble intéressant d'étudier l'évolution de la bioaccessibilité durant le transport des particules émises par le complexe industriel jusqu'à la zone d'habitation de Grande-Synthe. Pour cela, nous allons comparer la solubilité des éléments associés aux particules échantillonnées au voisinage immédiat de l'usine Glencore (ferromanganèse), à celle des particules collectées sur le site atelier de Grande-Synthe. Ainsi, la bioaccessibilité relative à des particules associées à des échantillons des secteurs NE-E et N-NW, collectés en champ proche (à 700 m au Sud-Ouest de l'usine), particules susceptibles d'influencer le site urbain, a été comparée à celle d'échantillons du secteur « industriel » de la campagne hivernale de Grande-Synthe (Figure 85), située 2000 m plus loin.

La bioaccessibilité est toujours fortement variable pour un même élément (en moyenne CV = 44 ± 33 % à proximité industrielle et CV = 42 ± 33 % en milieu urbain). En général, elle diminue avec la distance vis à vis des sources industrielles, pour la plupart des éléments, même en tenant compte de la variabilité entre les échantillons. Cette diminution est nettement marquée pour Cd, Mn, Pb et Zn fortement associés à l'activité métallurgique dans cette zone, mais aussi pour Cu, La et Ba.

En revanche, des éléments tels que Al, K, Co possèdent des valeurs de bioaccessibilité assez comparables pour les deux sites de prélèvement.

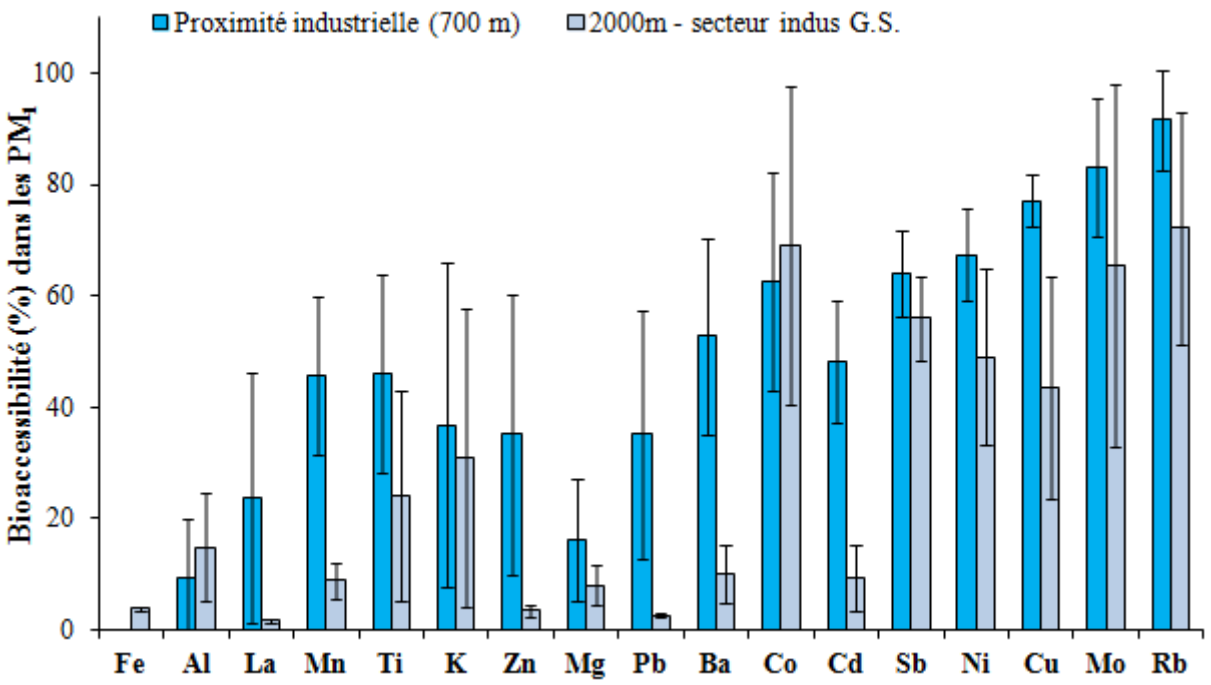


Figure 85 : Comparaison de la bioaccessibilité des éléments associés aux PM_1 collectées à proximité immédiate des industries avec celle de particules collectées dans la zone d'habitation de Grande-Synthe, sous l'influence de vents en provenance de la zone industrielle.

Fe, pratiquement insoluble à proximité des industries, présente une bioaccessibilité en très légère augmentation en milieu urbain, ce qui pourrait traduire la présence de sources différentes pour cet élément, notamment dans la fraction submicronique. En effet, la présence de Fe dans la fraction la plus fine en milieu urbain peut être attribuée aux émissions locales dues au trafic automobile et la combustion du fioul (Pakkanen *et al.,* 2001 ; Ntziachristos *et al.,* 2007).

L'évolution de la bioaccessibilité avec la distance par rapport aux sources industrielles pourrait être expliquée par les deux hypothèses émises précédemment. En effet, au vu de la plus longue distance (2000 m) séparant notre site d'échantillonnage situé en milieu urbain, du complexe industriel, les particules industrielles peuvent d'une part, voir leurs propriétés physico-chimiques évoluer et d'autre part se mélanger/s'agglomérer avec des particules émises par d'autres sources additionnelles durant leur transport (Choël *et al.,* 2006).

D'une manière plus générale, les transformations physico-chimiques, par exemple des réactions avec des macromolécules, des réactions d'oxydo-réduction, d'agrégation ou encore

de dissolution, peuvent se produire dans l'environnement, tout comme dans le système biologique d'ailleurs (Reeder et Schoonen, 2006 ; Colombo *et al.,* 2008 ; Lowry *et al.,* 2012 ; Marris *et al.,* 2013). Ces transformations peuvent modifier le devenir des particules, leur transport, mais aussi leur solubilité et par conséquent leur toxicité. Par exemple, la simple coordination de nanoparticule de ZnS avec des molécules d'eau peut altérer leur phase cristalline et les propriétés de la particule (Zhang *et al.,* 2003).

L'agrégation (homogène ou hétérogène) des particules peut également diminuer la surface d'échange entre les particules et la solution, ce qui diminue donc leur réactivité et leur solubilité (Delmas *et al.,* 2005 ; Witschger et Fabriès, 2005; Kumar *et al.,* 2010 ; Lowry *et al.,* 2012).

La réduction et l'oxydation sont des processus couplés dans les systèmes naturels qui entraînent le transfert des électrons vers ou à partir d'un composé chimique (Lowry *et al.,* 2012 ; Marris *et al.,* 2013). Dans certains cas, l'oxydation peut provoquer la formation d'un revêtement de surface d'oxyde relativement insoluble sur la particule, ce qui peut la rendre passive et réduire l'oxydation subséquente, tout en formant des phases d'oxydes métalliques avec une forte capacité de liaison d'ions en solution. Dans d'autre cas, l'oxydation est nécessaire pour la solubilisation et la libération d'un élément. C'est par exemple le cas des nanoparticules d'Ag pour les bactéricides : oxydation de Ag (0) en Ag (I) pour dissoudre et libérer l'ion bactéricide Ag^+ (Lok *et al.,* 2007).

Le plomb émis lors de processus à haute température peut s'oxyder dans l'atmosphère formant des oxydes de Pb (Cohen et McCammon, 2001). Selon Ruby *et al.* (1999), les halogénures de plomb (très solubles) issus d'échappements de véhicules, peuvent, par réactions photochimiques, se transformer en d'autres formes moins solubles, telles que les carbonates, oxydes, sulfates, durant le transport atmosphérique des particules.

Par ailleurs, l'adsorption de macromolécules ou de ligands organiques ou inorganiques à la surface des particules peut affecter considérablement leur chimie de surface et le comportement des particules dans l'environnement et le système biologique (Colombo *et al.,* 2008 ; Lowry *et al.,* 2012).

Synthèse

On voit donc que les processus physico-chimiques ayant lieu durant le transport des particules sont nombreux et complexes, induisant parfois une diminution ou au contraire, une augmentation de la solubilité des éléments présent à leur surface. Il est donc très difficile d'expliquer aisément les observations effectuées durant ce travail sans l'apport d'autres méthodes de mesures, notamment microscopiques. Il semble cependant que, dans le contexte particulier de cette étude, le vieillissement associé au transport des particules induit une diminution rapide de la bioaccessibilité. Il parait probable que cela soit en partie lié à un accroissement de la taille des particules.

3.4 Comparaison avec les données de la littérature

Il peut être intéressant de comparer les valeurs de bioaccessibilité pulmonaire (solution Gamble) déterminées à proximité industrielle (PM_4 en champ proche, tous secteurs de vent confondus) et en milieu urbain (PM_{10} site atelier de Grande-Synthe, tous secteurs de vent confondus), aux valeurs obtenues dans la littérature (Mukhtar et Limbeck, 2013), avec différentes méthodes d'extraction permettant d'estimer la bioaccessibilité (Tableau 31).

La bioaccessibilité des éléments métalliques apparait très variables selon les éléments étudiés dans les différents travaux publiés. Cette variabilité semble liée à une multitude de paramètres (Figure 86) dont la nature des solutions d'extraction employées (pH, salinité, force ionique, présence de complexant ou d'espèces compétitrices, …) et la procédure mise en œuvre (temps de contact, température, type d'agitation, ratio solide/liquide …). La variabilité des principales sources d'émissions (par exemple, le trafic, l'industrie, le chauffage etc.) et la météorologie des sites d'échantillonnage sont également des paramètres qui influencent la bioaccessibilité des éléments métalliques.

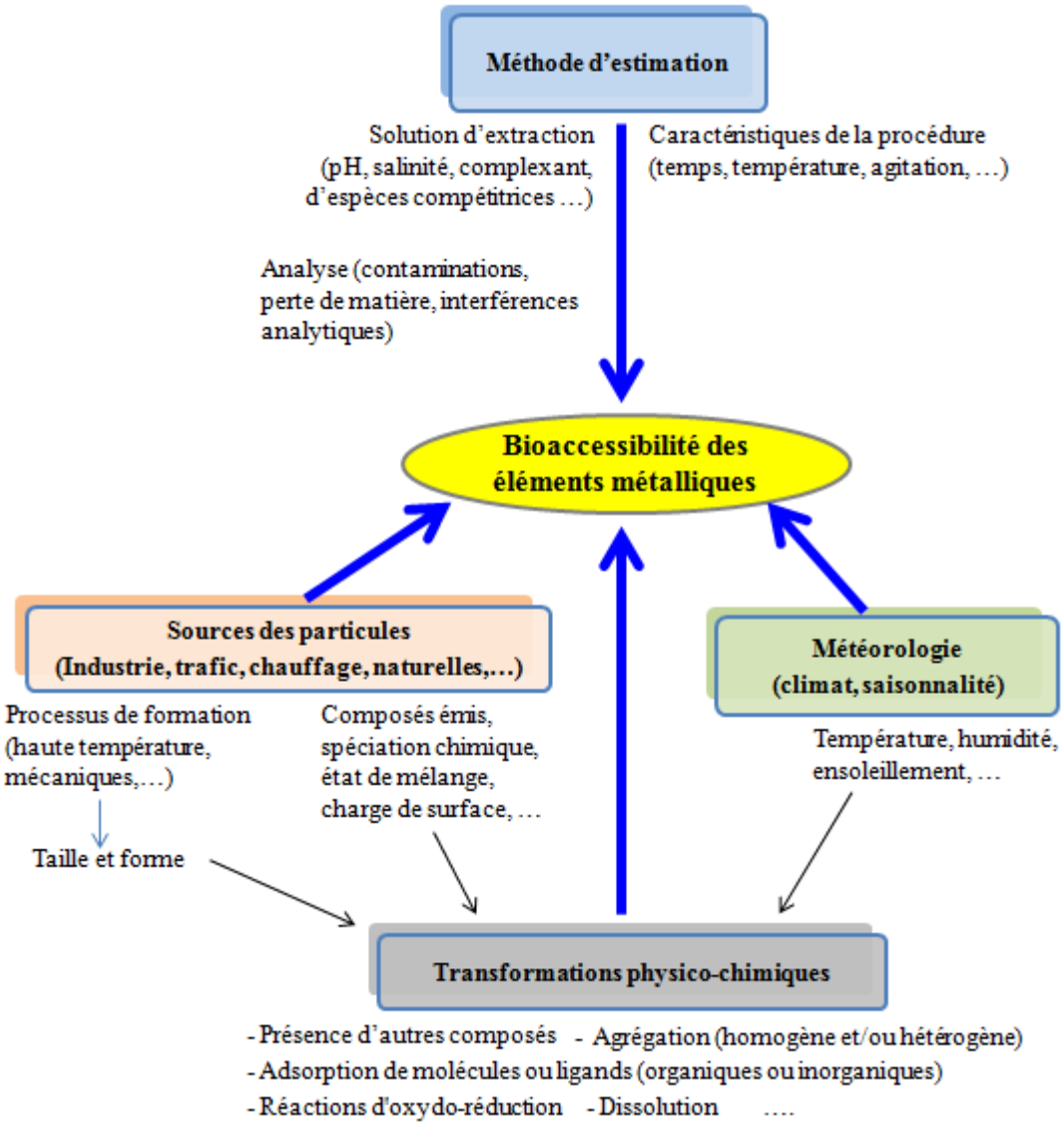


Figure 86 : Diagramme synthétique des différents paramètres influençant les valeurs de bioaccessibilité des éléments métalliques associés aux particules.

Les faibles valeurs de bioaccessibilité du Fe (Tableau 31) obtenues sur des sites de proximité industrielle et en milieu urbain, sont en accord avec ce qui a été rapporté dans la plupart des études (Fernandez-Espinoza *et al.,* 2002 ; Fernandez-Espinoza et Ternero, 2004 ; Schauer *et al.,* 2006 ; Richter *et al.,* 2007 ; Dos Santos *et al.,* 2009 ; Schleicher *et al.,* 2011), considérant cet élément comme le plus insoluble. Ces résultats confirment que Fe présent dans les particules atmosphériques ne serait pas sous forme de sels solubles tels que sulfates, nitrates ou oxalates (Dos Santos *et al.,* 2009), mais plutôt sous forme d'oxydes et/ou de silicates insolubles (Marris *et al.,* 2012 ; 2013).

Tableau 31 : Comparaison des valeurs de bioaccessibilité pulmonaire (solution Gamble) déterminées dans cette thèse (proximité industrielle et milieu urbain) avec les valeurs obtenues dans la littérature.

Références	Notre étude		Kyotani et Iwatsuki, 1998	Graney et *al.*, 2004	Heal *et al.*, 2005		Qureshi *et al.*, 2006	Dos Santos *et al.*, 2009	Schneidemesser *et al.*, 2010		Bikkes *et al.*, 2001		Voutsa et Samara, 2002	Schauer *et al.*, 2006	Koçak *et al.*, 2007	Falta *et al.*, 2008		Niu *et al.*, 2010	Mukhtar et Limbeck, 2011
Site de prélèvement	Site indus.	Site urbain	Tokyo, Japan	Towson, USA	Édimbourg, UK		New York, USA	Buenos Aires, Argentine	Lahore, Pakistan		K-Puszta, Hongrie		Thessalonique, Grèce	Milwaukee, USA	Erdemli, Turquie	Vienne, Autriche		Ottawa, Canada	Styrie, Autriche
Taille de particules	PM_4	PM_{10}	Poussière	$PM_{2,5}$	PM_{10}	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$ $PM_{2,5}$	PM_{10}	$PM_{2,5}$	PM_{10}	PM_1	$PM_{7,2}$	PM_{10}	PM	PM_{10}	$PM_{2,5}$	57nm – 10µm PM	PM_{10}
Méthode Solution	Gamble		Eau	Eau	Eau		Eau	Eau	Eau		NH 4 Ac.		S.S	Gamble	NH 4 Ac.	S.G.S		NH4 Ac.	S.G.S
Méthode Temps	24 h		20 min	90 min	60 min		90 min	60 min			15 min		61 min	8 h	15 min	2 h		2 h	60 min
Méthode T° (°C)	37		T°amb.	40	T°amb.		70		T°amb.		T°amb.		T°amb.	37	T°amb.	37		37	37
Al	14 ± 14	6 ± 4	67	83 ± 13			11 ± 8	<10	0,2 ± 0,3	1,5 ± 1,0	27	42		10-15	3,9 ± 1,2				
Ba	41 ± 18	7 ± 4		63 ± 20					11 ± 3	30 ± 10				25					78 ± 23
Cd	46 ± 11	22 ± 18		100 ± 53	74	75	12 ± 7		60 ± 21	73 ± 17	55	68	12	50 - 60	92 ± 8	88	86		
Co	44 ± 11	73 ± 29		35 ± 11			73 ± 1,2		14 ± 5	22 ± 6						44	44		38 ± 23
Cu	74 ± 11	52 ± 13		68 ± 15	46	50		<10	13 ± 7	13 ± 8	44	14	42		37 ± 4	74	78	46 - 54	80 ± 36
Fe	0,4 ± 0,7	7 ± 5	35		6	10	62 ± 1,1	0	0,4 ± 0,6	1,8 ± 1,3	3	11		10 - 25	2,6 ± 1,1			2 - 5	
K	30 ± 32	20 ± 16	99						41 ± 13	67 ± 15									
La	26 ± 22	2 ± 1		48 ± 22					0,8 ± 0,6	3 ± 1,7									
Mg	35 ± 13	54 ± 20	94	86 ± 6			88 ± 1,2	10 - 20	16 ± 6	22 ± 6									
Mn	27 ± 13	16 ± 11		89 ± 7	40	45	84 ± 1,0	18 - 40	31 ± 10	37 ± 9	10	8	52	90	53 ± 4	58	56	50 -60	55 ± 21
Mo	75 ± 11	54 ± 23							30 ± 7	37 ± 9						38	44	13 - 26	
Ni	68 ± 16	70 ± 20		89 ± 7	10	45	64 ± 0,9		15 ± 8	38 ± 19	48	32	45			80	64		32 ± 14
Pb	37 ± 24	4 ± 2	32	70 ± 23	40	50	88 ± 1,1	<10	6 ± 5	23 ± 16	85	62	< 1	25	85 ± 11	84	82	16 - 29	97 ± 36
Rb	84 ± 12	73 ± 21		100 ± 46					18 ± 9	50 ± 15									
Sb	55 ± 9	48 ± 17		94 ± 57			71 ± 0,8		34 ± 17	36 ± 18				50 - 60		38	54		
Ti	27 ± 14	14 ± 10		77 ± 32	4	14		0	0,1 ± 0,2	0,3 ± 0,2						6	2		
Zn	32 ± 23	10 ± 8	95	91 ± 6	38	75	90 ± 1,3	<10	58 ± 26	65 ± 22	82	43	40	50 - 60	66 ± 9	72	74	80 - 84	

S.S: sérum synthétique S.G.S: suc gastrique synthétique , T° : température ; T°amb. : température ambiante

Al, faiblement bioaccessible dans notre cas, possède aussi en général une faible solubilité, relevée dans de précédentes études (Qureshi *et al.,* 2006 ; Schauer *et al.,* 2006 ; Koçak *et al.,* 2007 ; Dos Santos *et al.,* 2009 ; Schneidemesser *et al.,* 2010). C'est également le cas de Ti (bioaccessibilité faible à modérée dans notre cas), qui affiche une solubilité relativement faible pour la plupart des cas reportés dans la littérature. La bioaccessibilité relativement faible pour ces trois éléments (Al, Fe et Ti) est en général liée à leur association avec des matériaux d'origine crustale (Schauer *et al.,* 2006). Par exemple, le Fe est en général en substitution de l'Al et du Si dans la matrice d'aluminosilicate (Dos Santos *et al.,* 2009).

Mn et Zn, très solubles dans la plupart des études, possèdent en revanche une bioaccessibilité modérée ou faible dans notre cas. Dans la zone étudiée, Mn est principalement émis par l'usine de ferromanganèse Glencore et généralement associé à des oxydes et aluminosilicates sous forme de mélange interne (Marris *et al.,* 2012). Mn est, avec Fe, l'un des principaux éléments de substitution de Si et Al dans les minéraux et demeure ainsi plus abondant dans la fraction résiduelle où il peut être présent sous forme de $MnFe_2O_4$ et / ou d'aluminosilicates (Dos Santos *et al.,* 2009). Ces oxydes de Mn sont insolubles comparés à d'autres espèces telles que les sulfates de Mn (Dorman *et al.,* 2001). Pour les émissions automobiles (PM_{10} de tunnel routier), Mn et Zn possèdent une solubilité très élevée dans la solution Gamble (Schauer *et al.,* 2006).

La bioaccessibilité modérée de Zn (32 ± 23 %), en site industriel, suggère que cet élément pourrait parfois être présent en quantité non négligeable sous des formes solubles comme les sulfate ($ZnSO_4$), chlorure ($ZnCl_2$) et carbonate ($ZnCO_3$). Cependant, dans la fraction résiduelle, cet élément pourrait aussi être largement sous forme d'oxydes mixtes de Fe/Mn, carbonate, aluminate, silicate et sulfures (Sammut *et al.,* 2006 et 2008 ; Dos Santos *et al.,* 2009).

Mg possède une bioaccessibilité de modérée (en proximité industrielle) à forte (en milieu urbain). De fait, des valeurs très variables ont été rapportées dans la littérature pour cet élément. Selon la situation géographique de Dunkerque (en zone littorale), la forme soluble de Mg serait attribuable au chlorure de magnésium présent au sein des embruns marins. Dans la fraction résiduelle, notamment en proximité industrielle (bioaccessibilité modérée), cet élément pourrait être lié à des oxydes et / ou des silicates insolubles (Dos Santos *et al.,* 2009), voire des argiles probablement associés aux minerais utilisés par l'activité métallurgique (Glencore ou Arcelor-Mittal).

La bioaccessibilité du K, déterminée dans notre cas, est plus faible que celle rapportée dans la

littérature par Kyotani *et al.* (1998) et Schneidemesser *et al.* (2010), utilisant de l'eau comme extractant sur des particules d'origine urbaine. Cette différence pourrait être attribuée aux variations dans la méthodologie d'extraction utilisée, mais aussi aux sources d'émissions. Le potassium soluble dans l'eau est associé aux émissions de combustion de biomasse ou du charbon (Fine *et al.,* 2004 ; Schneidemesser *et al.,* 2010). Cependant, dans notre zone d'étude, K peut provenir également des émissions sidérurgiques (KCl employé comme fondant). Cet élément pourrait donc se retrouver en mélange avec des matériaux détritiques issus des minerais (aluminosilicates) et serait dans ce cas relativement moins soluble. En effet, une analyse individuelle (Microscopie électronique en transmission) des particules fines collectées au sein des cheminées de Glencore (Figure 87) a permis de distinguer des aluminosilicates riches en K (Marris *et al.,* 2013).

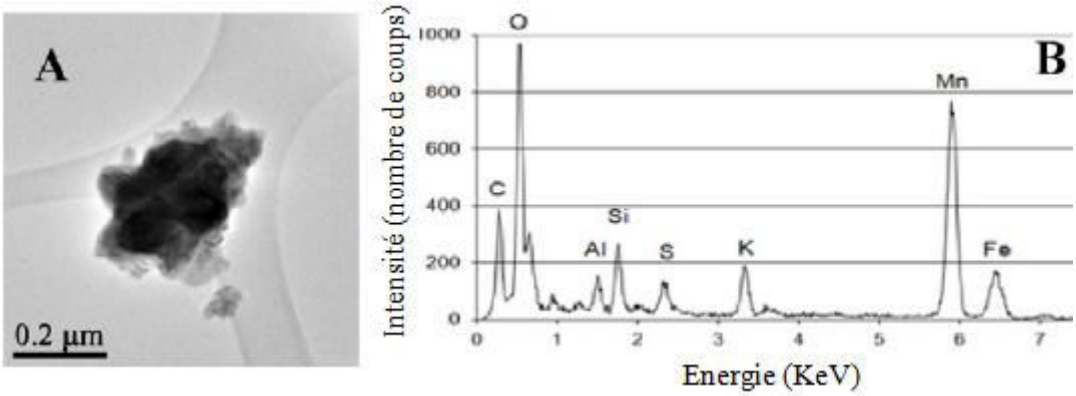


Figure 87 : Images (A) TEM d'une particule mixte d'aluminosilicate métallique, typiquement rencontrée dans les échantillons collectés dans la cheminée de refroidissement de Glencore et spectre EDS (détecteur de rayons X) correspondant (B) (Marris *et al.,* 2013).

Les valeurs de bioaccessibilité élevées pour le Rb (> 70 %) sont en accord avec celles rapportées pour les $PM_{2,5}$ par Graney *et al.* (2004) et Schneidemesser *et al.* (2010) dans l'eau (100 ± 46 % et 50 ± 15 %, respectivement). Mo présentant également une bioaccessibilité dans le « Gamble » très forte (> 50 %) dans notre cas, a une solubilité modérée dans l'eau (30 – 37 %) selon Schneidemesser et al. (2010) ou dans l'acétate d'ammonium (13 – 44 %) selon Falta *et al.* (2008) et Niu *et al.* (2010).

Pour Pb, les valeurs de bioaccessibilité sont très variables. La solubilité modérée (proximité industrielle) à faible (milieu urbain), dans la solution Gamble, est assez comparable à certaines valeurs rapportées dans la littérature (Kyotani *et al.,* 1998 ; Niu *et al.,* 2010 ; Schneidemesser *et al.,* 2010). Des valeurs de bioaccessibilité très faibles (< 1 %) ont cependant été également publiées par Voutsa et Samara, (2002). Selon ces auteurs, la faible

fraction bioaccessible du Pb pourrait être attribuée au pH neutre de la solution utilisée (sérum synthétique), où Pb montre une solubilité minimale et/ouou à l'absence de forts agents complexant pour cet élément.

Par ailleurs, Kida *et al.* (1996) ont rapporté que pour Pb, de nombreuses réactions peuvent avoir lieu dans une solution complexe, ce qui est le cas pour notre étude (solution Gamble). La bioaccessibilité relativement faible du Pb dans les fluides synthétiques pulmonaires peut sembler contradictoire avec la biodisponibilité élevée de cet élément pour des populations exposées à la pollution atmosphérique. Ainsi, les tests de bioaccessibilité pourraient ne pas être totalement représentatifs de l'absorption (*In-vivo*) du Pb qui est un processus complexe dépendant de nombreux facteurs physiologiques (Voutsa et Samara, 2002). Toutefois, la teneur en Pb dans le sang reste un indicateur fiable d'une exposition récente au Pb dans l'environnement et de l'imprégnation de l'organisme par ce métal (Christensen, 1995; OMS, 2000). Dans notre cas, la bioaccessibilité relativement faible du Pb pourrait donc être lié aux émissions industrielles de cet élément sous des formes (PbS, PbO, $PbSO_4$, $PbCO_3$ et $PbCrO_4$) moins solubles (Harrison et Perry, 1986; Ruby *et al.,* 1999 ; Sobanska *et al.,* 1999 ; Reeder et Schoonen, 2006 ; Uzu *et al.,* 2009) ou à une compétition et/ou réaction entre le plomb et les éléments présents dans la solution Gamble (Kida *et al.,* 1996 ; Reeder et Schoonen, 2006), en particulier le calcium et les phosphates (environ 10g/l de sel en solution dans le Gamble).

En effet, dans le cas d'une étude du système gastro-intestinal, des essais *in vitro* (Scheckel et Ryan 2003) ont démontré la formation rapide de chloropyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) lorsque des composés du Pb sont introduits en présence d'acide phosphorique (H_3PO_4), contenu dans les boissons gazeuses au cola. D'après ces auteurs, la formation de pyromorphite peut réduire l'absorption de Pb quand le pH augmente dû à la présence d'aliments. Par ailleurs d'autres études (Zhang *et al.,* 1998; Oomen *et al.,* 2003) ont constaté que le changement des conditions entre le milieu stomacal (pH acide) et intestinal (pH similaire à celui des poumons), provoque une transformation rapide et complète du plomb en phosphates de plomb, tels que chloropyromorphite. Or ces phosphates de plomb ont une très faible solubilité et leur formation pourrait donc limiter les concentrations en Pb soluble. On peut donc ainsi supposer que la présence de phosphates dans la solution Gamble (par exemple le Na_2HPO_4) entraine la formation de phosphates de plomb et donc une diminution de la solubilité du Pb.

Cd, Cu, Ni et Sb présentent une forte solubilité dans plusieurs études, ce qui est en accord avec la forte bioaccessibilité obtenue pour ces éléments dans notre cas. La forte solubilité du

Cu et Ni, notamment dans les solutions synthétiques pulmonaires, pourrait être liée à leur grande affinité pour les composés organiques (Voutsa et Samara, 2002 ; Lowry *et al.,* 2012), présents dans la solution « Gamble » sous forme de surfactant (DPPC).

De plus, des études ont rapporté qu'environ 50% du Ni total dans l'air ambiant est sous forme de $NiSO_4$ soluble et jusqu'à 8% est sous forme de NiO insoluble, le reste étant sous la forme d'oxydes complexes (CEPN, 1996; Svenes and Andersen, 1998). Les formes solubles du Ni sont principalement d'origine anthropique, liées notamment à la combustion de produits pétroliers, contrairement au Ni d'origine naturelle sous formes de silicate/oxyde insolubles (Fernandez Espinoza *et al.,* 2002). La forte solubilité du Cu indique que cet élément est présent sous forme de sels solubles (par exemple $CuSO_4$). En effet, le Cu insoluble est probablement lié à la matière organique et / ou aux sulfures (comme Cu_2S, CuS $CuFeS_2$ et Cu_5FeS_4) et / ou aux silicates (Dos Santos *et al.,* 2009).

Dans notre étude, la faible bioaccessibilité du Ba (7 ± 4 %) obtenue dans les PM_{10} collectées en milieu urbain est similaire à celle rapportée par Schneidemesser *et al.* (2010), également en milieu urbain, pour des PM_{10}, utilisant l'eau comme extractant. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues dans les PM_4 collectées à proximité industrielle (41 ± 18 %) dans notre cas. En milieu urbain, des valeurs élevées ont été également observées dans l'eau (63 ± 20 % et 30 ± 10 %, respectivement) par Graney *et al.,* (2004) et Schneidemesser *et al.* (2010), pour des $PM_{2,5}$ et dans un fluide gastrique artificiel (78 ± 23 %) par Mukhtar et Limbeck, (2011) pour des PM_{10}. La méthode d'extraction utilisée, mais aussi la diversité des sources de particules incriminées pourrait être évoquées pour expliquer ces résultats.

Le cobalt montrant en moyenne une forte bioaccessibilité dans notre étude (de 44 ± 11 à 73 ± 29 %), présentent des solubilités très variables, généralement modérées à fortes, dans la plupart des études.

La solubilité modérée (proximité industrielle) et faible (milieu urbain) du lanthane dans la solution Gamble est comprise entre celle rapportée par Schneidemesser *et al.* (2010) et par Graney *et al.* (2004) dans l'eau.

Conclusions

Dans cette partie, nous avons estimé et comparé la bioaccessibilité d'éléments métalliques associés à des particules fines et ultrafines, collectées sur différents sites sous l'influence plus ou moins proche d'émissions industrielles et urbaines. Les résultats obtenus ont ensuite fait l'objet de comparaisons avec les données de la littérature. Les valeurs de bioaccessibilité des éléments métalliques sont parfois très variables d'un élément à l'autre (entre Fe < 10 % et Rb > 80 % dans ce travail) et d'une étude à l'autre, lié notamment la variabilité des méthodes d'extraction employées. On voit donc ici tout l'intérêt de mettre en place des procédures normalisées qui permettront de multiplier les études et de mieux comparer les résultats de bioaccessibilité.

Nous avons montré dans cette étude que la bioaccessibilité n'est pas forcément liée aux concentrations totales des polluants mais plutôt aux propriétés physico-chimiques des particules. Les particules submicroniques en provenance des émissions industrielles sont fortement enrichies en éléments toxiques, mais les fractions bioaccessibles de certains d'entre eux (Cd, Mn, Ni, Pb et Zn) sont relativement plus faibles que lorsque ceux-ci sont associés à des particules d'origine urbaine. La spéciation chimique et la taille des particules en lien avec l'origine et les processus de formation sont les principaux paramètres qui gouvernent de la bioaccessibilité des métaux particulaires (bioaccessibilité < 40 % pour Cd, Mn, Pb et Zn pour le secteur NE-E et > 40 % pour le secteur N-NW). La bioaccessibilité apparait généralement plus élevée dans les particules submicroniques et ultrafines, toutes choses égales par ailleurs, en raison de leur plus grande surface spécifique, facilitant ainsi l'extraction des éléments métalliques qu'elles contiennent. C'est le cas notamment de Mn et Ti faiblement bioaccessibles (< 20 %) dans la fraction supermicronique et dont les valeurs de bioaccessibilité dans les $PM_{0,1}$ peuvent dépasser 60%.

4 Bioaccessibilité et évaluation des risques sanitaires

Les effets toxiques associés à l'inhalation de certains éléments métalliques ont été mis en évidence dans de nombreuses études (Tableau 32). Les éléments toxiques associés aux particules inhalées peuvent agir localement au niveau des voies respiratoires (Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn) ou sur d'autres tissus ou organes cibles (Cd, Cr, Mn, Pb, Zn). Cependant, les mécanismes par lesquels ces métaux particulaires inhalés peuvent affecter la santé humaine sont encore mal connus. En effet, diverses voies physiopathologiques ou mécanistiques peuvent être impliquées (Pope et Dockey, 2006). Selon Garçon *et al.* (2006), les concentrations élevées de métaux (tels que Fe, Al, Pb, Mn, Zn) dans les particules de la région dunkerquoise pourraient être impliquées dans la génération des conditions de stress oxydatif, et par conséquent, dans le développement de réponses inflammatoires des voies respiratoires.

L'exposition aux éléments métalliques sous formes solubles a été associée à une augmentation des risques sanitaires chez l'homme (Costa and Dreher, 1997 ; Stopford *et al.,* 2003). La bioaccessibilité, marqueur de la biodisponibilité potentielle, peut donc donner une indication sur les mécanismes par lesquels les métaux associés aux particules déposées dans les poumons peuvent agir sur l'organisme humain. Les éléments rapidement solubilisés dans les poumons devraient avoir un plus grand potentiel en termes d'effets aigus (immédiat ou survenant à court terme). Plusieurs voies incluant une modification de la composition et du fonctionnement du système de surfactant pulmonaire peuvent être évoquées (Schauer *et al.* 2006). Ces polluants en solution peuvent aussi être rapidement transférés à travers la circulation systémique vers les organes cibles.

L'incorporation du concept de bioaccessibilité dans l'évaluation des risques pour la santé humaine permettrait donc d'avoir une meilleure estimation de la proportion en métaux toxiques réellement disponibles, par adsorption dans les tissus de l'organisme (Denys *et al.,* 2006; Oomen *et al.,* 2006 ; Caboche, 2009).

Tableau 32 : Particules métalliques et impacts sur la santé.

Types de Particules		Effets potentiels sur la santé	Cibles (organes ou tissus)	Fractions concernées	Références
Pb		Intoxication systémique	Voies respiratoires, système sanguin	Inhalable	OMS 1999
TiO_2		Réponses inflammatoires	Alvéoles pulmonaires	Respirable ($PM_{0,02 \text{ et } 0,25}$)	Oberdorster *et al.*, 1994
Mn		Intoxication systémique, maladie de Parkinson	Voies respiratoires, système sanguin, système nerveux	Inhalable	OMS 1999 ; McMillan et Spiegel - Ciobanu 2007 ; Santamaria, 2008
Cr VI et III		Respiratoires, cardiovasculaires, gastro-intestinale, hépatique et rénale, asthme, cancer du poumon	Poumons, fosses nasales, reins		Assem et Zhu 2007
As, Cr (VI), Ni		Cancer du poumon	Poumons		Gao *et al.*, 2005
Cd		Effets rénaux	Reins		Seidal *et al.*, 1993 ; Fernandez *et al.*, 1996 ; Gao *et al.*, 2005
Cendres volantes de combustion de pétrole (ROFA)	Ni, V	Réponses inflammatoires	Poumons, cœur	Inhalable	Campen *et al.*, 2001
			Cellules épithéliales bronchiques et alvéolaires		Carter *et al.*, 1997; Kodavanti *et al*, 1998
	Zn	Dégénérescence, inflammation, fibrose	Cœur		Kodavanti *et al.*, 2003
	Al, Fe, Ni, V, Zn	Stress oxydatif	Tissus pulmonaires	Respirable	Lewis *et al.*, 2003
Fumées de soudage: Cr (plus abondant), Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, V, Ti		Stress oxydatif	Cellules épithéliales alvéolaires	Particules de fumées de soudage	McNeilly *et al.*, 2004
PM urbano-industrielles : Fe, Al, Pb, Mn, Zn		Stress oxydatif, réponses inflammatoires	Poumons	PM totale	Garçon *et al.*, 2006
PM proche de fonderie : Cd, Cr, Fe, Cu, Ni, Pb, V , Ti, Zn		Inflammation des voies respiratoires	Poumons	Respirable ($PM_{2,5}$)	Schaumann *et al.*, 2004
PM urbaines	Fe (III et II)	Stress oxydatif	Poumons	Inhalable (PM_{10})	Donaldson *et al.*, 1997
			Cellules épithéliales pulmonaires	SRM	Smith et Aust, 1997
	Zn	Réponses inflammatoires	Cellules épithéliales pulmonaires	Respirable	Adamson *et al.* 2000 ;
	Cr, Cu, Mn, Ni, Zn	Génotoxicité (ADN)		Respirable (PM_1)	Lingard *et al.*, 2005
	Cr , V	Stress oxydatif	Poumons		Sorensen *et al.*, 2005

La fraction bioaccessible correspondant à l'index de biodisponibilité (IB) des métaux associés aux particules selon Feng *et al.* (2009) (Chapitre 1, Equation 4) permet d'évaluer les risques liés à leur inhalation. En effet, un élément possédant un IB élevé (> 0,7) sera considéré presque totalement biodisponible pour l'organisme et donc les risques de toxicité liés à cet élément seront élevés. Ainsi pour ces éléments possédant un IB élevé (> 0,7), l'utilisation de la bioaccessibilité à la place de la concentration totale ne change pas significativement l'évaluation du risque de toxicité lié à cet élément. Par contre, pour un élément à faible IB (< 0,2), l'utilisation de la bioaccessibilité à la place de la concentration totale diminue considérablement l'appréciation de ce risque (de cancer par exemple).

Dans notre étude, les éléments réglementés tels que Cd, Ni et Pb ont des valeurs de bioaccessibilité qui peuvent être parfois supérieures (Ni) ou proches (Cd et Pb) de 70 %. Ceci pourrait constituer un risque en termes d'impact sanitaire, notamment pour Cd et Ni dont les valeurs cibles européennes, concernant les PM_{10}, ont probablement été dépassées durant la campagne en champ proche de l'usine de ferromanganèse.

Une exposition aiguë à de fortes concentrations en Cd peut entrainer un œdème pulmonaire sévère et une pneumonie pouvant mener au décès causé par un arrêt respiratoire. De même, l'inhalation chronique de plus faibles niveaux de Cd sur une longue période de temps résulte en une accumulation au niveau des reins et potentiellement à des problèmes rénaux ou à des maladies pulmonaires chroniques comme l'emphysème et la bronchite (Seidal *et al.,* 1993 ; Fernandez *et al.,* 1996 ; Carrière, 2009). Cette accumulation du Cd dans les reins passerait fort probablement par l'absorption dans le sang et donc par une solubilisation dans les poumons dans le cas d'une inhalation.

Selon Campen *et al.* (2001), l'inhalation du Ni à des concentrations élevées a été associée à des effets chroniques sur la santé de rats exposés : grave bradycardie (ralentissement du rythme cardiaque), hypothermie et arythmogènèse. Ces auteurs ont également montré des phénomènes de synergie, dus à la présence du Ni, favorisant la réponse immédiate du vanadium, en cas d'exposition à ces deux éléments.

A notre connaissance les propriétés toxicologiques du rubidium, élément le plus bioaccessible dans notre étude, sont peu documentées, notamment dans le cas d'une inhalation. Rb réagit aisément avec l'humidité pour former de l'hydroxyde de rubidium, qui cause des brûlures chimiques des yeux et de la peau. Cet élément est également considéré comme modérément

toxique par l'ingestion en grandes quantités (Johnson *et al.,* 1975). L'hydroxyde de rubidium est sévèrement corrosif pour les tissus. Il ne serait donc pas exclu que le Rb soluble puisse être agressif pour les tissus des voies respiratoires.

Nous avons montré par ailleurs que la bioaccessibilité est généralement plus élevée pour les particules submicroniques et ultrafines, lié à leur grande surface spécifique. Par exemple, des éléments toxiques tels que Mn (intoxication systémique, maladie de Parkinson), Ti (inflammation pulmonaire) faiblement bioaccessibles dans les $PM_{4,}$ ont une bioaccessibilité dans les $PM_{0,1}$ pouvant dépasser 60%.

Dans le cas du Mn, une augmentation du transfert vers le cerveau a été observée par suite d'une exposition par inhalation puis absorption de Mn dans les poumons et d'un transport direct de Mn vers le système nerveux central via le nerf olfactif (Tjalve *et al.,* 1999 ; Brenneman *et al.,* 2000 ; Dorman *et al.,* 2002). De plus, d'autres études ont montré que la présence de formes solubles de cet élément favorise son transfert des poumons vers le cerveau (Normandin *et al,* 2004). Selon Dorman *et al.* (2001), l'inhalation d'une forme soluble de Mn telle que le sulfate ($MnSO_4$) entraîne des concentrations en Mn dans le cerveau plus élevées que celles résultant de l'exposition à une forme insoluble de Mn telle que le tetroxide (Mn_3O_4).

Par ailleurs, il a été démontré que, pour une même composition chimique, plus les particules sont petites, plus elles sont aptes à générer un stress oxydant, là aussi associé à l'augmentation de leur surface d'échange avec les fluides biologiques et les cellules épithéliales (Donaldson *et al.,* 2000 ; Ruby *et al.,* 1996). Les mécanismes d'action de ces particules fines dans l'apparition de maladies respiratoires ne sont pas bien connus, mais le stress oxydatif lié au nombre ou à la surface spécifique élevée des particules ultrafines et à la présence de métaux de transition semble être important (Donaldson *et al.,* 2000-2002 ; Dieme *et al.,* 2012). Les métaux de transition sous forme soluble pourront favoriser la formation de radicaux libres en présence d'oxygène (Donaldson *et al.,* 1997/2003 ; Fubini et Hubbard, 2003 ; Schauer *et al.,* 2006).

Synthèse

En résumé, l'impact sanitaire des métaux est fonction des propriétés physicochimiques des particules, de leurs origines et des interactions potentielles entre éléments métalliques et composants des fluides pulmonaires. L'utilisation de la bioaccessibilité déterminée à partir de fluides synthétiques permet d'estimer de manière plus réaliste la fraction de métaux facilement transférables, à travers la circulation systématique (biodisponible), vers des organes cibles autre que les poumons. La bioaccessibilité permet donc d'appréhender les mécanismes potentiellement impliqués dans les effets toxiques, notamment les effets aigus, des métaux particulaires.

5 Spéciation des éléments métalliques particulaires en lien avec leur bioaccessibilité

La mobilité potentielle des éléments traces dans une solution dépend de leur spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle ils se présentent au niveau moléculaire (Dos Santos *et al.,* 2009 ; Uzu *et al.,* 2010). Une extraction séquentielle en 4 étapes, adaptée de celle établie par Fernandez-Espinoza (1998), a donc été appliquée à nos échantillons collectés en champ proche de l'industrie métallurgique et en milieu urbain, afin de répartir les éléments en 4 fractions spécifiques (Tableau 33).

Tableau 33 : Mobilité potentielle des différentes fractions extraites selon le schéma d'extraction séquentielle établie par Fernandez-Espinoza (1998).

Fractions	Réactifs	Mobilité
F_1 : solubles et échangeables.	15 mL H_2O (pH=7,4)	Fortement mobile
F_2 : éléments réductibles, liés aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et aux carbonates.	10 mL NH_2OH (0,25M) + HCl à pH = 2,0	Mobile
F_3 : éléments liés à la matière organique, oxydables et liés aux sulfures.	7,5 mL H_2O_2 30% 7,5 mL H_2O_2 30% 15mL CH_3COONH_4 (2,5M), à pH = 3,0	Faiblement mobile
F_4 : résiduelle.	10 mL (HNO_3 : HCl : $HClO_4$) (6 : 2 : 5)	Réfractaire

Les fractions extraites lors des deux premières étapes (F_1 et F_2) sont considérées comme les plus mobiles et sont par conséquent les plus bioaccessibles (Fernandez Espinoza *et al*., 2002 ; Feng *et al.,* 2009) contrairement aux fractions F_3 et F_4.

La spéciation chimique des éléments dans nos échantillons de particules sera appréhendée sur la base des résultats obtenus et à la lumière de la littérature. Ensuite, nous comparerons les tendances entre la mobilité potentielle déterminée par l'extraction séquentielle (F_1 et F_2) et la bioaccessibilité déterminée par extraction à la solution Gamble.

Il est cependant important de signaler que cette comparaison reste relativement délicate dans la mesure où la solubilité d'un élément est une valeur fortement conditionnée par la méthode d'extraction utilisée (Caboche *et al.,* 2011 ; Mukhtar et Limbeck, 2013).

5.1 Spéciation des éléments dans les particules collectées en champ proche de l'usine de ferromanganèse

La Figure 88 présente les concentrations des 11 éléments analysés (Al, Cd, Co, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Rb, Sb et Ti) dans les différentes fractions F_1, F_2, F_3 et F_4 des PM_4 collectées durant la campagne en champ proche selon les 3 secteurs de vent (NE-E, N-NW et S-SW).

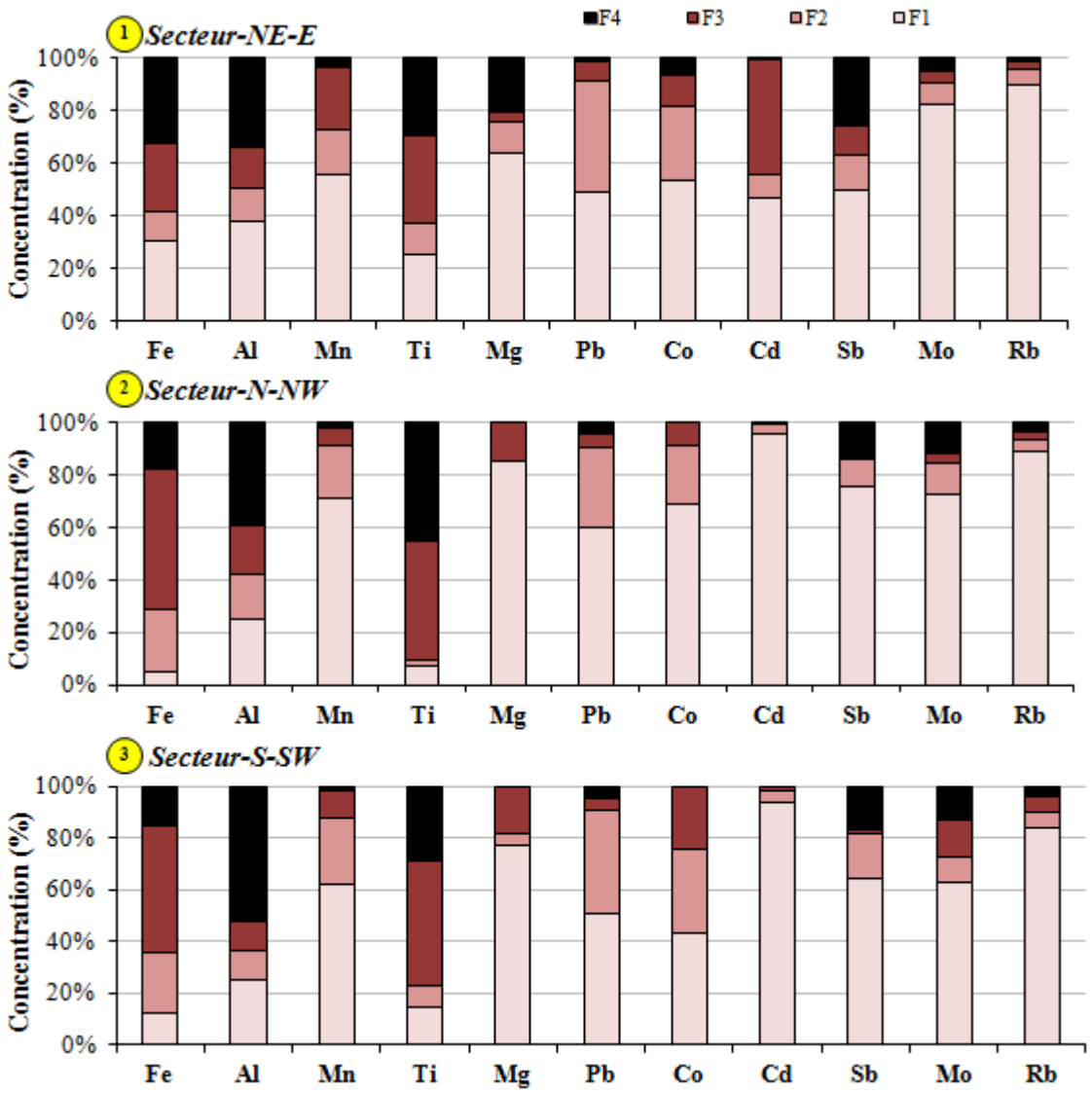


Figure 88 : Concentrations des 11 éléments analysés dans les différentes fractions F_1, F_2, F_3 et F_4 des PM_4 collectées durant la campagne intensive en champ proche.

Les concentrations dans les différentes fractions F_1, F_2, F_3 et F_4 sont variables selon l'élément et le secteur de vent considérés. Ces différences (Figure 88) traduisent l'existence de particules vectrices des métaux étudiés, de nature ou de taille différentes selon la source prépondérante, dans un secteur donné, ce qui expliquerait également la variabilité de la

bioaccessibilité mis en évidence précédemment.

5.1.1 Eléments de mobilité faible

Les éléments caractérisés par ce comportement (Figure 88) sont Al, Fe, et Ti qui sont généralement d'origine crustale ($EF_{croûte}$ proche de 1). Ces éléments sont très abondants dans les fractions F_3+F_4 (> 50 %) pour les trois secteurs et ont par conséquent une solubilité relativement faible dans l'eau (F_1). Ces résultats confirment leur faible présence sous des formes chimiques solubles (sulfate, nitrate ou oxalate), notamment dans le cas du Fe (Dos Santos *et al.,* 2009). Des observations similaires ont été faites pour ces éléments dans différentes études (Fernandez-Espinoza *et al.,* 2002 ; Feng *et al.,* 2009 ; Schleicher *et al.,* 2011). La faible mobilité de ces éléments serait liée, selon ces auteurs, à leur origine naturelle/crustale (érosion éolienne ou resuspension de sols). Cela conforte également la bioaccessibilité faible à modérée obtenue pour ces éléments (Al, Fe, et Ti) dans notre étude.

5.1.2 Eléments de mobilité élevée

Ces éléments sont caractérisés par un pourcentage élevé dans les deux premières fractions (F_1+F_2). Ils sont généralement d'origine anthropique (Cd, Co, Mn, Mo, Pb, Rb et Sb), à l'exception du Mg (Figure 88). Ces éléments ont soit un comportement qui est en cohérence avec la bioaccessibilité, soit un comportement qui ne l'est pas:

- ***Eléments ayant un comportement (abondance dans F_1+F_2) cohérent avec leur bioaccessibilité élevée (paragraphe 1.3) :*** C'est le cas du Cd, Co, Mo et Rb principalement associés à l'activité métallurgique dans la zone et Sb associé au trafic routier. Fernandez-Espinoza *et al.* (2002) ont rapportés des valeurs similaires dans le cas du Co, Feng *et al.* (2009) dans le cas du Mo et Schleicher *et al.* (2011) dans le cas du Rb. Ces études n'ont cependant pas apporté d'explications détaillées quand à l'origine de cette forte solubilité. Dans le cas du Rb, il a été rapporté que cet élément réagit facilement avec l'eau pour former de l'hydroxyde de rubidium (Johnson *et al.,* 1975) ce qui expliquerait donc sa forte présence dans la fraction. F_1.

Cd, présentant une forte abondance dans F_1, notamment pour les secteurs N-NW et S-SW, possède une bioaccessibilité élevée pour ces échantillons (> 40%). Pour rappel, parmi les 23 éléments analysés dans notre étude, Cd obtient le EF_{crust} le plus élevé, soulignant sont origine quasi exclusivement anthropique. Des résultats similaires ont été fournis par Schleicher *et al.* (2011) pour cet élément, avec une très forte abondance dans les fractions mobiles. La

bioaccessibilité du Cd relativement plus faible sous les vents de secteur NE-E est due à la fraction F_3 relativement plus importante. Vousta et Samara (2002) rapportent cependant que le sulfure de cadmium (extrait par la fraction F_3) est pratiquement insoluble dans les poumons. Compte tenu de leur abondance lorsque les vents sont de secteur NE-E, on peut supposer que les sulfures de Cd sont émis par la métallurgie, comme dans le cas du Pb (Ruby *et al.,* 1999). A noter toutefois que le sérum utilisé par ces auteurs présente une composition chimique différente de la solution « Gamble », bien que le pH soit similaire. Le Cadmium soluble dans l'eau serait associé aux sels tels que chlorures ($CdCl_2$), bromures ($CdBr_2$), iodures (CdI_2), nitrates [$Cd(N0_3)_2$] et sulfates ($CdS0_4$) (Carrière, 2009), les plus solubles étant les chlorures pouvant être absorbés à environ 90 %.

- ***Eléments ayant un comportement inattendu par rapport leur faible bioaccessibilité :***

Dans ce groupe nous avons Mg, Mn et Pb (Figure 88). Mg, très abondant dans la fraction F_1, est probablement lié aux embruns marins présent en grande quantité sur la zone notamment sous forme de $MgCl_2$.

Dans le cas du Pb, ces résultats semblent confirmer que sa bioaccessibilité pourrait être sous-estimée avec la solution Gamble (paragraphe 1.3), du fait des nombreuses réactions très complexes ou des compétitions avec d'autres espèces comme discuté précédemment (Kida *et al.,* 1996 ; Zhang *et al.,* 1998; Oomen *et al.,* 2003 ; Scheckel et Ryan 2003 ; Reeder et Schoonen, 2006). On pourrait supposer pour Mn des phénomènes similaires à ceux proposés dans le cas du Pb (réactions très complexes antagonistes ou compétitions avec d'autres espèces). Toutefois, Pb possède une fraction F_2 importante dans notre étude, assez comparable à ce qui a été rapporté dans des études antérieures (Fernandez-Espinoza *et al.,* 2002 ; Feng *et al.,* 2009 ; Schleicher *et al.,* 2011). On peut ainsi supposer que cette fraction F_2, composée principalement d'oxydes et de carbonates, soit très peu mobile dans la solution Gamble. Dans ce cas, la bioaccessibilité du Pb (entre 20 et 60 % en moyenne selon les secteurs de vent) se rapprocherait plus de la fraction F_1 (entre 20 et 60 %).

Mg et Mn présentant des fractions F_3+F_4 plus importantes dans le secteur NE-E, ont logiquement une bioaccessibilité plus faible pour ce secteur.

5.2 Spéciation des éléments dans les particules submicroniques : comparaison « champ proche industriel » / milieu urbain

Dans cette partie, nous allons nous focaliser particulièrement sur la fraction submicronique

dont la bioaccessibilité a été évaluée dans le paragraphe 3 de ce présent chapitre. La figure 89 compare les concentrations des éléments Al, Cd, Co, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Rb, Sb et Ti dans les différentes fractions F_1, F_2, F_3 et F_4 des PM_1 collectées à proximité de l'usine de ferromanganèse (700 m) et en milieu urbain (2000 m) selon les 2 secteurs de vent.

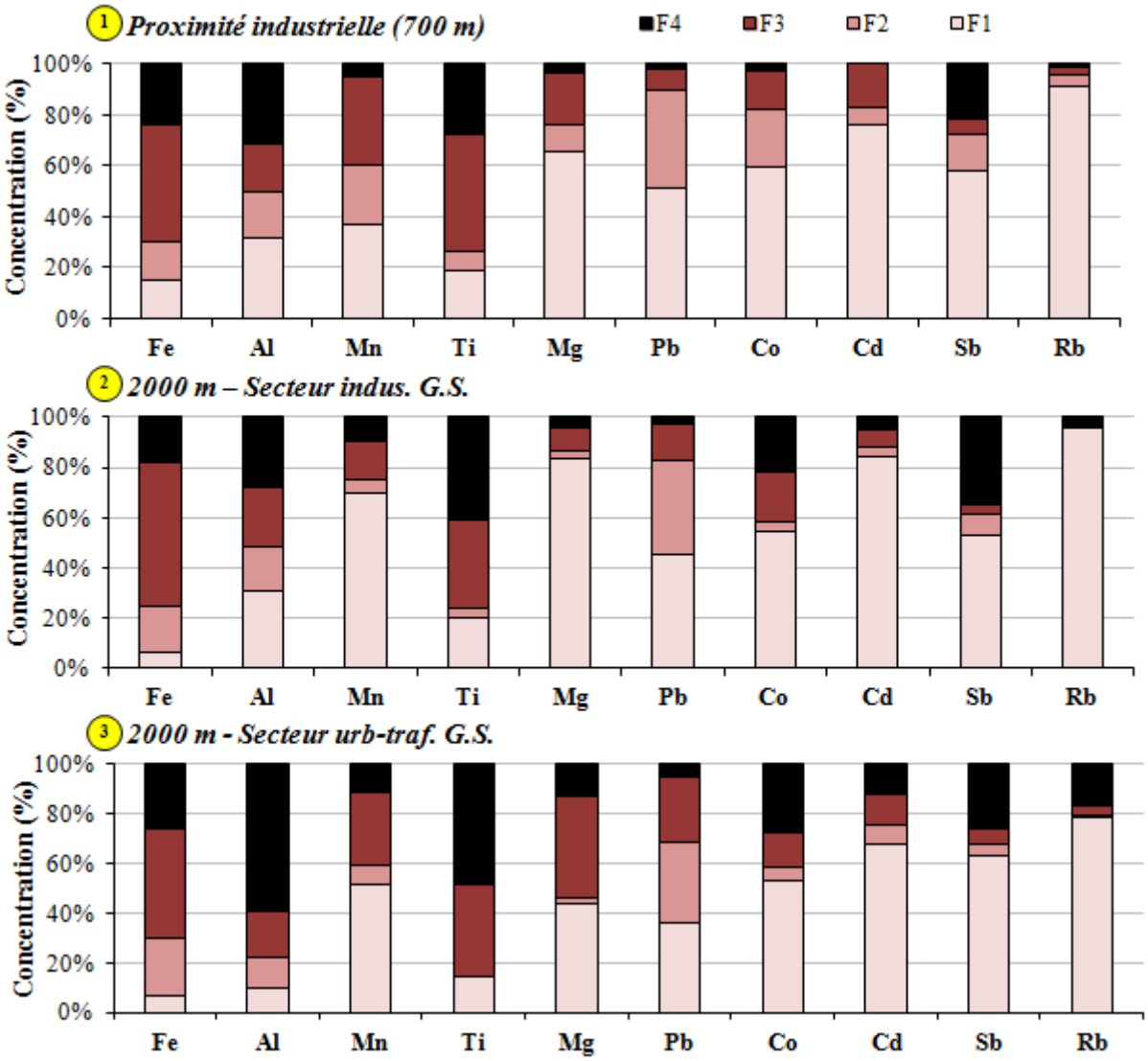


Figure 89 : Concentrations des 11 éléments analysés dans les différentes fractions F_1, F_2, F_3 et F_4 des PM_1 collectées à proximité de l'usine de ferromanganèse (700 m) et en milieu urbain (2000 m) selon les 2 secteurs de vents.

On constate que l'ensemble des éléments a en général un comportement assez comparable à ce qui a été observé précédemment dans les PM_4 collectées en champ proche. Nous avons d'une part, des éléments faiblement mobiles en accord avec leur faible bioaccessibilité (Al, Fe, et Ti) et d'autre part des éléments de mobilité élevée en cohérence (Co, Rb et Sb) ou non (Mg, et Pb) avec leur bioaccessibilité. Cd et Mn ont, en proximité industrielle, des valeurs de

bioaccessibilité dans les PM_1 en accord avec leur pourcentage élevé dans les fractions F_1+F_2.

Pour les échantillons collectés sous l'influence principale des sources industrielles (échantillons collectés en champ proche de l'usine de ferromanganèse et sous des vents provenant du secteur industriel à Grande Synthe), les éléments semblent globalement présents sous des formes chimiques similaires sur les deux sites considérés. Ceci semble indiquer que si évolution des particules il y a, entre la zone industrielle et la zone urbaine, celle-ci se traduit plus par des phénomènes du type « agglomération/coagulation », qui entraineraient une augmentation de la taille de ces particules, que par une évolution chimique modifiant la nature des particules vectrices de ces éléments.

On peut cependant constater une différence de comportement pour certains éléments. Mn présente une fraction F_2 (liée aux oxydes) relativement plus élevée à proximité industrielle. Ce résultat est cohérent avec les types de particules (oxydes de Mn notamment) identifiés précédemment au sein des panaches de l'usine Glencore (Marris *et al.,* 2012 ; 2013) et pourrait expliquer la bioaccessibilité plus faible sur des sites influencés par l'industrie (Dorman *et al.,* 2001).

L'aluminium et le titane possèdent une fraction détritique F_4 plus importante pour le secteur « urbain-trafic ». Cela pourrait suggérer qu'ils sont en plus grande proportion associés à de la remise en suspension de matériaux crustaux en zone urbaine. C'est également le cas pour Co et Sb qui présentent une fraction F_4 relativement plus abondante en milieu urbain, mais sans effet significatif sur la bioaccessibilité qui est assez comparable à leur fraction F_1. Dans ce contexte urbain où il y a beaucoup de trafic automobile, on pourrait supposer que ces éléments pourraient être liés, dans la fraction F_4, à la resuspension des poussières de routes, notamment le Sb émis par les véhicules (Weckwerth, 2001 ; Sternbeck *et al.,* 2002).

Pour les échantillons soumis aux masses d'air marines, c'est-à-dire ceux collectés sur site industriel et en milieu urbain, sous des vents provenant de la zone industrialo-portuaire, Mg possède une fraction F_1 plus importante que pour les prélèvements réalisés sous influence purement urbaine. Pour le secteur « urbain-trafic », Mg possède également une fraction F_3 importante (liée à la matière organique). Pour ce secteur, Mg pourrait donc être en parti issu de la remise en suspension de sols et/ou de poussières de route où il peut éventuellement s'associer à de la matière organique.

Conclusions

Dans cette partie, nous avons comparé les tendances entre la mobilité potentielle (liée à la spéciation chimique), déterminée par extraction séquentielle et la bioaccessibilité pulmonaire déterminée par extraction avec la solution Gamble. Nous avons pu confirmer que la bioaccessibilité des éléments métalliques est fortement influencée par les espèces chimiques présentes au sein des particules, en lien avec les sources principales des particules. Certains éléments (Al, Fe et Ti) associés à des sources naturelles présentent des concentrations élevées dans les fractions peu mobiles (F_3+F_4) et ont par conséquent des valeurs de bioaccessibilité relativement faibles. Au contraire, les éléments anthropiques (Cd, Co, Mo, Rb, Sb), fortement concentrés dans les fractions mobiles (F_1+F_2), sont en général plus bioaccessibles. Cependant, pour certains éléments, la bioaccessibilité semble être surtout liée à la fraction soluble/échangeable (F_1), la fraction F_2 apparaissant alors moins bioaccessible. Des compétitions et/ou réactions entre métaux particulaires (exemple Pb) et espèces chimiques présentes dans la solution Gamble, peuvent avoir lieu et entrainer ainsi une divergence entre les résultats obtenus selon les deux méthodes (extraction séquentielle et solution « Gamble »).

A l'issu de ce travail, il apparaît donc clairement que la bioaccessibilité pulmonaire doit être préférentiellement évaluée à l'aide d'une solution simulant au plus près les conditions physiologiques au risque d'en mésestimer les valeurs.

Conclusion générale et perspectives

L'agglomération dunkerquoise, par son importante activité industrielle et portuaire, constitue un exemple de contexte industrialo-urbain représentatif de la plupart des grandes zones industrielles du monde. Cette zone littorale, soumise à la fois à des influences anthropiques (industrie, tertiaire, transport) et naturelles (embruns marins, poussières du sol) est idéale pour l'étude de la pollution atmosphérique en proximité industrielle et de son impact sur la santé.

Ce travail de thèse avait pour ambition (1) d'identifier les principales sources de particules métalliques dans la zone urbano-industrielle de Dunkerque en se focalisant sur les fractions fines et ultrafines et (2) de déterminer la bioaccessibilité pulmonaire des polluants métalliques particulaires en fonction de leurs sources et de leur diamètre aérodynamique.

Pour atteindre ces objectifs, deux campagnes de mesures ont été menées, tout d'abord en milieu urbain à Grande-Synthe (janvier-mars 2012), dans la banlieue dunkerquoise, dans le cadre du programme de l'IRENI, puis en zone industrielle (mai-juin 2012) à proximité d'une usine de production d'alliage de fer et de manganèse (Glencore), dans le cadre du programme ADEME « NANO-INDUS ». Ces campagnes ont permis de collecter des particules fines et ultrafines dans des environnements très contrastés. Des prélèvements à l'émission (en cheminées) de l'usine de fabrication d'alliage de ferromanganèse, ainsi qu'en air ambiant à quelques centaines de mètre de l'usine ont permis de mieux caractériser les sources d'émissions industrielles et notamment de fournir des données originales quant à l'évolution des particules au sein des panaches industriels. Tous les prélèvements ont été effectués en tenant compte des directions de vents principales afin d'isoler au mieux des zones d'émissions spécifiques. Des impacteurs en cascade nous ont permis de sélectionner les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique et donc de déterminer la distribution granulométrique des métaux. Une méthode *In-vitro* d'estimation de la bioaccessibilité pulmonaire des éléments métalliques (extraction par une solution Gamble) préalablement développée au sein du département Chimie et Environnement / Mines de Douai (Caboche *et al.,* 2011) a été appliquée aux différentes fractions granulométriques des particules collectées lors des campagnes.

Les concentrations en PM_{10} obtenues à Grande-Synthe (23,6 ± 6,0 µg/m^3 à 29,8 ± 4,1 µg/m^3) se situent au niveau des valeurs moyennes obtenues par le réseau de surveillance et d'information de la qualité de l'air et sont assez comparables aux concentrations moyennes annuelles obtenues par d'autres auteurs dans la région. Selon ceux-ci la variabilité observée est due aux émissions transitoires de panaches industriels. Quelque soit l'origine de la masse

d'air échantillonnée, sous influence industrielle ou purement urbaine, les distributions granulométriques massiques sont centrées entre 0,5 et 2,5 µm. Cependant un troisième mode est observé pour le secteur industriel vers 8 µm.

Alors que l'origine des particules ultrafines collectées à Grande-Synthe semble très locale et liée aux émissions urbaines et au trafic automobile, les particules submicroniques présentent une signature beaucoup plus industrielle, enrichie en métaux issus notamment de la métallurgie et de la pétrochimie (As, Cd, Mn, Pb, Zn et V notamment).

Cette étude de l'abondance des métaux-lourds associés aux aérosols urbains, notamment submicroniques, a été complétée par une campagne de mesure réalisée dans l'environnement immédiat de sites industriels caractéristiques de l'agglomération dunkerquoise, ceci afin notamment d'appréhender les éventuelles évolutions physicochimiques se produisant au sein des panaches industriels, avant que ceux-ci n'atteignent les zones urbaines situées à proximité. Ceci nous a paru d'autant plus nécessaire que la législation n'oblige les industriels qu'à réaliser une autosurveillance de leurs émissions au niveau des rejets canalisés (cheminées). En aucun cas ceux-ci n'ont obligation de mesurer ce qui sort réellement du périmètre du site.

Au niveau des principales cheminées de l'usine de ferromanganèse faisant notamment l'objet de ce suivi, nous avons mis en évidence une variabilité temporelle des émissions en particules fines et de leurs concentrations en éléments métalliques. Ces variations ont été reliées notamment à des systèmes de filtrations d'efficacités différentes, à la nature du procédé industriel et aux matériaux utilisés. En cheminée, la formation de particules ultrafines ($PM_{0,1}$) est prépondérante avec près de 60% de la masse totale des particules fines ($PM_{2,5}$) émises, contenant de plus, de fortes teneurs en métaux (notamment Fe, Mn et Al, mais également K, Ca et Zn). En champ proche, la fraction ultrafine diminue rapidement à des valeurs classiquement retrouvées dans l'air ambiant au profit de la fraction fine. Cette évolution peut être liée à des transformations rapides pouvant avoir lieu en sortie de cheminées, dues notamment au changement rapide des conditions de température et d'humidité.

Lors de la campagne de prélèvement en champ proche de cette usine de ferromanganèse, trois secteurs de vents (NE-E, N-NW et S-SW) ont été plus particulièrement considérés. Une forte variabilité temporelle des concentrations en masse des $PM_{2,5}$ a été observée avec des dépassements de la limite annuelle (25 µg/m^3) fixée par la Directive 2008/50/CE, notamment

lorsque les masses d'air proviennent du secteur NE-E où sont localisées les sources métallurgiques (Glencore et Arcelor-Mittal principalement). On observe également des variations notables en termes de concentrations métalliques en fonction des directions de vents clairement reliées aux sources d'émissions présentes dans le secteur. Les pourcentages relatifs des teneurs en métaux totaux dans les $PM_{2,5}$ sous les vents de l'activité métallurgique peuvent dépasser 20 % contre ≤ 10 % pour les autres secteurs. Lorsque les panaches industriels atteignent le site instrumenté où se trouvent nos capteurs, de fortes concentrations en éléments traceurs de l'activité industrielle locale, notamment la métallurgie (Cd, Fe, K, Mn, Pb, …) sont observées. Malgré une complexité inhérente au contexte industriel dunkerquois, caractérisé par la présence de nombreux émissaires et une dynamique atmosphérique locale entrainant une accumulation de particules d'origines variées, nous avons pu identifier des traceurs robustes spécifiques à chacune des sources particulaires impactant notre site d'étude et sortir un modèle statistique pour estimer leurs contributions (%) relatives aux concentrations élémentaires. Les différents traceurs associés aux 7 principales sources de particules fines ($PM_{2,5}$) identifiées ainsi que leurs contributions relatives dans la zone sont : la production de ferromanganèse (Mn / 39 %), la sidérurgie (Pb / 4 %), la source terrigène (Al / 24 %), la source marine (Na / 21 %), la pétrochimie (Ni / 5 %), la combustion de charbons (coke essentiellement) (As / 5 %) et le trafic automobile (Cu / 2 %).

La bioaccessibilité des métaux mesurée sur des particules provenant de sources différentes montre une grande variabilité pouvant s'expliquer par l'origine et le processus de formation des particules qui influencent à la fois la spéciation chimique des métaux et leur distribution granulométrique. Certain éléments tels que Cd, Sb, Ni, Cu, Mo et Rb sont très bioaccessibles (entre 40 pour le Cd et 80 % pour le Rb). La spéciation chimique abordée sous l'angle d'une extraction séquentielle a permis également de mieux comprendre et interpréter le comportement des éléments métalliques en contact avec les fluides pulmonaires. Bien que les particules fines en provenance des émissions industrielles soient plus fortement enrichies en éléments métalliques potentiellement toxiques, il a été observé que les fractions bioaccessibles de certains d'entre eux (Cd, Mn, Ni, Pb et Zn) sont relativement plus faibles que lorsque ceux-ci sont associés à d'autres sources, notamment aux émissions urbaines. En effet, les sources industrielles, notamment la métallurgie, émettent des éléments sous des formes chimiques peu solubles telles que les oxydes, aluminosilicates et sulfures. En revanche, les émissions urbaines, notamment le trafic automobile, sont associées à des formes

chimiques plus solubles telles que les halogénures, carbonates, sulfates et nitrates. Par ailleurs, certains éléments (Al, Fe et Ti), bien que présents à de fortes teneurs dans les particules émises par des sources naturelles, sous formes d'oxydes et d'aluminosilicates, possèdent des valeurs de bioaccessibilité relativement faibles (< 20 %). Les particules submicroniques et ultrafines ont généralement une bioaccessibilité plus élevée, liée à leur plus grande surface spécifique, facilitant ainsi l'extraction des éléments métalliques associés. Ainsi, Mn et Ti sont faiblement bioaccessibles (< 20 %) dans la fraction grossière (> 1 µm) alors que dans les $PM_{0,1}$ leurs bioaccessibilité peuvent dépasser 60%. Durant le transport atmosphérique des particules fines, des transformations physico-chimiques très complexes (mélange/agglomération, agrégation, oxydoréduction, …) peuvent avoir lieu, induisant une diminution ou au contraire une augmentation de la bioaccessibilité de certains métaux. C'est le cas du Cd, Mn, Pb et Zn dont les valeurs de bioaccessibilité dans les PM_1 > ou proche de 40 % à proximité immédiate de l'industrie métallurgique, sont très faibles (< 10 %) lorsque les particules atteignent la zone urbaine. Ces transformations physico-chimiques restent encore mal connues. Toutefois, dans cette zone dunkerquoise multi-influencée en termes de sources, il semble que l'évolution de la bioaccessibilité des métaux durant le transport particulaire soit principalement liée à un phénomène de mélange/agglomération avec des particules déjà présentes dans la masse d'air.

Dans ce contexte industriel complexe, l'estimation de la bioaccessibilité par barbotage a été un défi méthodologique et analytique majeur, lié notamment aux faibles concentrations, aux problèmes de contaminations et la nécessité d'analyser la solution (échantillon) dans un délai très court. Pour le Mn, seul élément qui a pu être validé, les valeurs de bioaccessibilité obtenues par cette méthode sont assez comparables à celles obtenues par impaction. Les processus de solubilisation commençant de suite après l'inhalation des particules, la méthode de barbotage pourrait cependant permettre de simuler directement le comportement des métaux dans le milieu biologique.

Perspectives

Ces travaux ont permis de mieux caractériser et de mieux comprendre le comportement des particules fines et ultrafines en zone urbaine et industrielle et d'estimer la bioaccessibilité pulmonaire des métaux associés. Cependant, plusieurs questions auxquelles nous n'avons pas pu répondre, en lien avec la méthodologie et les techniques de prélèvement et d'analyses mises en œuvre dans ce travail, peuvent être soulevées.

- Cette étude s'est focalisée particulièrement sur les éléments métalliques qui ne représentent qu'un faible pourcentage de la masse des particules. Pour mieux comprendre le mode de formation et le comportement des particules ultrafines dans l'environnement, de nouvelles techniques de mesures (Aerosol Mass Spectrometry par exemple) permettraient d'étudier d'autres composés majeurs inorganiques et organiques (les sulfates, nitrates et HOA/OOA …) des particules submicroniques. D'autre part ces techniques de mesure à haute fréquence apporteraient une information capitale quant au devenir des particules ultrafines dont le temps de résidence dans l'atmosphère est court. Cela semble indispensable si l'on souhaite comprendre les transformations rapides ayant lieu lors du transport des PUF, juste après leur formation. Cela permettrait également d'élargir notre base de données et d'intégrer d'autres espèces afin d'estimer la contribution des sources, notamment de particules secondaires, à la masse totale particulaire (Thèse en cours : Shouwen Zhang).

- Nos résultats ont clairement montré l'impact de la dynamique atmosphérique sur les teneurs en particules fines et ultrafines. Des études devraient donc s'effectuer sur des périodes plus longues et sur différentes saisons de l'année, afin de collecter un plus grand nombre d'échantillons selon des conditions météorologiques variées et ainsi pouvoir mieux comprendre l'évolution de ces particules en fonction de la saisonnalité notamment.

- Les extractions dans des fluides physiologiques apportent une information capitale en termes de toxicité qu'il faudrait généraliser afin d'acquérir des jeux de données plus larges, tant d'un point de vue temporel que spatial, afin de mieux comprendre les paramètres gouvernant l'évolution de la bioaccessibilité. Il serait également intéressant d'estimer la bioaccessibilité sur des particules issues d'autres sources industrielles (la sidérurgie par exemple) présentes sur la zone, afin de pouvoir comparer avec les données acquises à partir des prélèvements effectués aux cheminées de l'usine de ferromanganèse.

- Il semble également assez logique de poursuivre l'étude de l'impact de la fraction bioaccessible et résiduelle d'un point de vue toxicologique par des méthodes *In-vitro* et *In-vivo*. Des tests de mutagénicité, de stress oxydant ou epigénétiques, en lien avec la cancérogénèse pulmonaire notamment, semblent nécessaires au regard du classement récent au rang de cancérogène pour l'homme des particules atmosphériques, par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) (Thèse en cours : Bérénice Leclercq « Pollution atmosphérique particulaire et cancérogenèse pulmonaire: Relation entre caractéristiques physicochimiques et mécanismes toxicologiques dans des modèles in vitro et in vivo innovants. »).

- Une des limites des méthodes d'extraction séquentielle réside dans son caractère global ne permettant pas d'identifier finement la spéciation des éléments au niveau moléculaire. Une approche directe à l'échelle moléculaire par des méthodes spectroscopiques telles que la microscopie électronique analytique (MEB-EDS), l'EXAFS et la micro-analyse RAMAN serait très complémentaire et permettrait de répondre à cette problématique. Les principales limites de ces méthodes restent leur moindre sensibilité pour certains éléments nécessitant donc des quantités de matière relativement importantes (vis-à-vis de la problématique des PUF) et leur faible résolution spatiale (impliquant de travailler sur des particules comprise entre 1 et 10 µm).

- La problématique du prélèvement par barbotage n'a pu qu'être effleurée lors de cette thèse: des travaux futurs devront tenter d'améliorer l'efficacité de piégeage des particules fines par barbotage et de limiter les risques de contamination pour conclure à la justesse et la reproductibilité de cette technique, notamment dans des atmosphères moins polluées.

Références bibliographiques

AFSSET (Agence Française de la Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), 2006. Les Nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Rapport d'expertise relative aux effets sur la santé des nanoparticules et des nanomatériaux, Copie D4E, DGE, DGCCRF : 221 p.

AFSSET (Agence Française de la Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), 2007. Estimation de l'impact sanitaire d'une pollution environnementale et évaluation quantitative des risques sanitaires. Ed. InVS/Afsset 2007 ; 162p.

Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. Environment International 30, 1009- 1017.

Adamson, I. Y. R., Prieditis, H., Vincent, R., 1999. Pulmonary Toxicity of an Atmospheric Particulate Sample Is Due to the Soluble Fraction. Toxicology and Applied Pharmacology 157: 43–50.

Adamson, I. Y. R., Prieditis, H., Hedgecock, C., Vincent, R., 2000. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. Toxicology and Applied Pharmacology, 166 : 111–119.

Agilent Technologies 2005. ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. www.agilent.com/chem/icpms.

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. Atmospheric Research 96, 612-625.

Allen, A.G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M., Greenwood, J.C., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. Atmospheric Environment, 35: 4581-4591.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. Atmospheric Environment 39, 3127–3138.

Almeidaa, S.M., Pio, C.A., Freitasa, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2006. Approaching PM2.5 and PM2.5 − 10 source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. Science of The Total Environment 368, 663–674.

Anderson, D.R., Booth, M.J., Collins, P., Ciaparra, D., Hodges, J.S., Louer, P.L., Drewick, F., Fricke-Begemann, C., Strauss, N., Dall'Osto, M., 2009. Ultrafine characterisation of emission and impact of ultrafine particulate. Research Fund for Coal and Steel; European Commission, 195p.

Appel, B.R., Tokiwa, Y., Haik, M., Kothny, E.L., 1984. Artifact particulate sulfate and nitrate formation on filter media. Atmospheric Environment, 18: 409–416.

Arya S.P., 1988: Introduction to Micrometerology, Academic Press, San Diego, California. 420 p.

Assem, L., Zhu, H., 2007. Chromium. Toxicological Overview, 14p.

ATMO Nord-Pas-de-Calais, Cadastre des émissions de polluants atmosphériques – 2006.

Attoui, M. B.,Renoux, A., Boulaud, D., 1998. Generation, detection and granulometry of nanoparticles in the air. Hungarian Meteorological Service, 102: 1-18.

Augustin, P., Delbarre, H., Lohou, F., Campistron, B., Puygrenier, V., Cachier, H., Lombardo, T., 2006, Investigation of local meteorological events and their relationship with ozone and aerosols during an ESCOMPTE photochemical episode. Annales Geophysicae, 24, 2809-2822.

Aujay, R., Fraboulet, I., Geffroy, S., Bihan, O.L., Marfaing, H., Mathé, F., Reynaud, M., Ramel, M., Robin, D., R. Perret, Poulleau., J., 2005. Utilisation du TEOM/FDMS pour la surveillance des PM. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, 19p.

Barner, E.C., 1936. Dust Determinations. American Journal of Public Health, 26: 274-278.

Beeston, M. P., Elteren, J. T-v., Selih, V. S., Fairhurst, R., 2009. Characterization of artificially generated PbS aerosols and their use within a respiratory bioaccessibility test. The Royal Society of Chemistry, 135: 351–357.

Benneth, R.L., Stockburger, L., 1994. Sampling carbonaceous aerosols: a review of methods and previous measurements. EPA Project Summary, EPA/600/SR-94/192, Research Triangle Park, NC 27711.

Bikkes, M., Polyáka, K., Hlavay, J., 2001. Fractionation of elements by particle size and chemical

bonding from aerosols followed by ETAAS determination. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 16, 74-81.
Birmili, W., Stratmann, F., Wiedensohler, A., 1999. “Design of a DMA-Based Size Spectrometer for a large Particle size range and stable operation” Journal of Aerosol Science, 30, 549-553.
Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic, Environ. Sci. Technol., pp. 1144-1153.
Biswas, P., Wu, C.-Y., 2005. Nanoparticles and the Environment. Journal of the Air & Waste Management Association 55, 708-746.
Bonnefoy, B., Frère, S., Maramotti, I., Moch, A. et Roussel, I. (2003). "La perception de la pollution atmosphérique d'orgine industrielle par les habitants de l'agglomération de Dunkerque." Pollution atmosphérique 178, 251-259.
Botta, A., Poyen, D., Signouret, M., Mathias, A., 1976. Les differents tests biologiques de dépistage d’une imprégnation saturnine applicables en médecine du travail. Archives des Maladies Professionnelles, 37 : 4-5, 437-443.
Brenneman, K.A., Wong, B.A., Buccellato, M.A., Costa, E.R., Gross, E.A., 2000. Dorman DC. Direct olfactory transport of inhaled manganese ((54)MnCl(2)) to the rat brain: Toxicokinetic investigations in a unilateral nasal occlusion model. Toxicology and Applied Pharmacology 169, 238-48.
Brook, R.D., Franklin, B., Cascio, W., Hong, Y., Howard, G., Lipsett, M., Luepker, R., Mittleman, M., Samet, J., Smith, S.C., Tager, I., 2004. Air Pollution and Cardiovascular Disease A Statement for Healthcare Professionals From the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association. American Heart Association 109, 2655-2671.
Bukowiecki, N., Dommen, J., Prévôt, A.S.H., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2003. Fine and ultrafine particles in the Zurich (Switzerland) area measured with a mobile laboratory. An assessment of the seasonal and regional variation throughout a year. Atmospheric Chemistry and Physics discussions 3, 2739–2782.
Buseck, P.R., Adachi, K., 2008. Nanoparticles in the Atmosphere. Elements 4, 389-394.
Buttner, M.P., Willeke, K., Grinshpun, S.A., 1997. Sampling and analysis of airborne microorganisms. In Manual of Environmental Microbiology. Ed. By Hurst, C.J. et al., American Society for Microbiology Press, Washington, D.C.: 137-140.
Caboche, J., 2009. Validation d'un test de mesure de bioaccessibilité. Application à quatre éléments trace métallique dans les sols: As, Cd, Pb et Sb. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France : 252 p.
Caboche J., Perdrix E., Malet B., Alleman L.Y., 2011. Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles. Journal of Environmental Monitoring, (sous presse).
Campen, M.J., Nolan, J.P., Schladweiler, M.C.J., Kodavanti, U.P., Evansky, P.A., Costa, D.L., Watkinson, W.P., 2001. Cardiovascular and Thermoregulatory Effects of Inhaled PM-Associated Transition Metals: A Potential Interaction between Nickel and Vanadium Sulfate. TOXICOLOGICAL SCIENCES 64, 243–252.
Canepari, S., Cardarelli, E., Giuliano, A., Pietrodangelo, A., 2006. Determination of metals, metalloids and non-volatile ions in airborne particulate matter by a new two-step sequential leaching procedure Part A: Experimental design and optimization. Talanta, 69: 581–587.
Canepari, S., Perrino, C, Olivieri, F., Astolfi, M.L., 2008. Characterisation of the traffic sources of PM through size-segregated sampling, sequential leaching and ICP analysis. Atmospheric Environment, 42: 8161–8175.
Carrière, P., 2009. Caractérisation du transport transépithélial de cadmium dans les cellules intestinales humaines TC7 cultivées sur filtres. Mémoire de Thèses - Université du Québec à Montréal. 125p.
Carter, J.D., Ghio, A.J., Samet, J.M., Devlin, R.B., 1997. Cytokine Production by Human Airway Epithelial Cells after Exposure to an Air Pollution Particle Is Metal-Dependent. Toxicology and Applied Pharmacology 146, 180–188.
Cass, G.R., Hughes, L.A., Bhave, P., Kleeman, M.J., Allen, J.O., Salmon, L.G., 2000. The Chemical

Composition of Atmospheric Ultrafine Particles. Philos. Trans. R. Soc. London 358, 2581-2592.
CEPN 1996. Centre d' Entude Sur l' Evaluation de la Protection dans le Domaine Nucleaire, 1996. Risk assessment associated with the nickel in the ambient air. Review of the European Situation. CEPN Report No. 249.
Chang, M.C., Sioutas, C., Kim, S., Gong Jr., H., Linn, W.S., 2000. Reduction of nitrate losses from filter and impactor samplers by means of concentration enrichment. Atmospheric Environment, 34: 85-98.
Chang, M.-C.O., Chow, J.C., Watson, J.G., Glowacki, C., Sheya, S.A., Prabhu, A., 2005. Characterization of Fine Particulate Emissions from Casting Processes. Aerosol Science and Technology 39, 947-959.
Chapman, R.S., P., W.W., K.L., D., D.L., C., 1997. Ambient particulate matter and respiratory and cardiovascular illness in adults: particle-borne transition metals and the heart-lung axis. Environmental Toxicology and Pharmacology 4, 331-338.
Chen, L.C., Lippmann, M., 2009. Effects of Metals within Ambient Air Particulate Matter (PM) on Human Health. Inhalation Toxicology 21, 1–31.
Cheng, Y.H., Tsai, C.J., 1997. Evaporation loss of ammonium nitrate particles during filter sampling. Journal of Aerosol Science, 28, 8: 1553–1567.
Choel, M., Deboudt, K., Flament, P., Lecornet, G., Perdrix, E., Sobanska, S., 2006. Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. tmospheric Environment 40 4439–4449.
Chow, J.C., Watson, J.G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D., Kohl, S.D., Engelbrecht, J.P., Green, M.C., 2004. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. Chemosphere 54, 185-208.
Christensen, J.M., 1995. Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results. The Science of the Total Environment 166, 39–135.
CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique),1997.
CITEPA, 2001. Inventaire des émissions de particules primaires. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, 147p.
CITEPA, 2011. Emissions dans l'air en France métropolitaine – Particules en suspension. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, 13p.
Claiborn, C. S., Larson, T., & Shepperd, L., 2002. Testing the metals hypothesis in Spokane, Washington. Environmental Health Perspectives, 110, 547–552.
Cohen, B.S., McCammon, C.S., 2001. Air sampling instruments for evaluation of atmospheric contaminants. 9th Edn. American Conference of Governmental Industrial llygienists, 135-148.
Colombo, C., Monhemius, A.J., Plant, A.J., 2008. Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids. Ecotoxicology and Environmental Safety 71, 722–730.
Costa, D.L., Dreher, K.L., 1997. Bioavailable Transition Metals in Particulate Matter Mediate Cardiopulmonary Injury in Healthy and Compromised Animal Models. Environmental Health Perspectives 105, 1053-1060.
Coulibaly, A.S., Monde, S., Aka, K., 2010. Biodisponibilité et Speciation Chimique des Elements Traces Metalliques dans Un Environnement Lagunaire Confine: La Baie De Bietry. EuroJournals Publishing, 213X : 41-52.
Dart, A., Thornburg, J., 2008. Collection efficiencies of bioaerosol impingers for virus-containing aerosols. Atmospheric Environment 42, 828-832.
Davis, A., Ruby, V. M., Bloom, M., Schoof, R., Freeman, G., Bergstom, P. D., 1996. Mineralogic constraints on bioavailbility of arsenic in smelte-impacted soils. Environmental Science & Technology, 30: 392-399.
Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. Chemosphere 44, 997-1009.
Davies, N. M., Feddah, M. R., 2003. A novel method for assessing dissolution of aerosol inhaler products. International Journal of Pharmaceutics, 255: 175-187.

Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H., 2005. Physique et chimie de l'atmosphère. Edition-BERLIN, France, 639 p.
Denys, S., Tack, K., Caboche, J., Delalain, P., 2006. Assessing metals bioaccessibility to Man in human health risk assessment of contaminated sites. Difpolmine Conference - Le Corum – Montpellier : 5 p.
DEKATI 2010. Fine Particle Measurement Products, Gravimetric Impactors: DLPI (Dekati® Low Pressure Impactor). WWW.dekati.com .
Dieme, D., Cabral-Ndior, M., Garçon, G., Verdin, A., Billet, S., Cazier, F., Courcot, D., Diouf, A., Shirali, P., 2012. Relationship between physicochemical characterization and toxicity of fine particulate matter (PM 2.5) collected in Dakar city (Senegal). Environmental Research 113, 1–13.
Diociaiuti, M., Balduzzi, M., Berardis, B.D., Cattani, G., Stacchini, G., Ziemacki, G., Marconi, A., Paoletti, L., 2001. The Two PM 2.5 (Fine) and PM 2.5-10 (Coarse) Fractions: Evidence of Different Biological Activity. Environmental Research Section A 86, 254-262.
DIRECTIVE 2008/50/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 21 mai 2008, concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe.
Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Benjamin G. Ferris, J., Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. The New England Journal of Medicine 329, 1753 -1759.
Donaldson, K., Brown, D.M., Mitchell, C., Dineva, M., Beswick, P.H., Gilmour, P., MacNee, W., 1997. Free Radical Activity of PM10: Iron-mediated Generation of Hydroxyl Radicals. Environmental Health Perspectives 105, 1285-1289.
Donaldson, K., Li, X.Y., MacNee, W., 1998. Ultrafine (nanometer) particle mediated lung injury. Journal of Aerosol Science. 29, 553-560.
Donaldson, K., Stone, V., Gilmour, P. S., Brown, D. M., MacNee, W., 2000. Ultrafine particles: mechanisms of lung injury. Philosophical Transactions of the Royal Society. 358, 2741–2749.
Donaldson, K., Tran, C.L., MacNee, W., 2002. Deposition and effects of fine and ultrafine particles in the respiratory tract. European Respiratory Monograph 21, 77–92.
Donaldson, K., Stone, V., 2003. Current hypotheses on the mechanisms of toxicity of ultrafine particles. Annali Dell Istituto Superiore di Sanita 39, 405-410
Dongarrà, G., Manno, E., Varrica, D., 2009. Possible markers of traffic-related emissions. Environmental Monitoring and Assessment 154, 117-125.
Dorman, D.C., Struve, M.F., James, R.A., Marshall, M.W., Parkinson, C.U., Wong, B.A., 2001. Influence of Particle Solubility on the Delivery of Inhaled Manganese to the Rat Brain: Manganese Sulfate and Manganese Tetroxide Pharmacokinetics Following Repeated (14-Day) Exposure. Toxicology and Applied Pharmacology 170, 79–87.
Dorman DC, Brenneman KA, McElveen AM, Lynch SE, Roberts KC, Wong BA. Olfactory transport: A direct route of delivery of inhaled manganese phosphate to the rat brain. Journal of Toxicology and Environmental Health 2002; 65 : 1493-1511.
Dos Santos, M., Gómez, D., Dawidowski, L., Gautier, E., Smichowski, P., 2009. Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborn particulate matter. Microchemical Journal, 9:133–139.
DREAL (Direction régionale de l'environnement, de l'aménagement et du logement) 2009. L'industrie au regard de l'environnement en Nord Pas de Calais. 151p.
DREAL 2010. L'industrie au regard de l'environnement en Nord Pas de Calais.
DREAL 2011. L'industrie au regard de l'environnement en Nord Pas de Calais. 121p.
DREAL 2012. L'industrie au regard de l'environnement en Nord Pas de Calais. 151p.
DREAL/BASIC 2012. Etude sur le parc de chauffage dans la région Nord-Pas de Calais. 64p.
Dreher K.L., Jaskot R.H., Lehmann J.R., Richards J.H., McGee J.K., Ghio A.J., Costa D.L., 1997. Soluble transition metals mediate residual oil fly ash induced acute lung injury. Journal of Toxicology and Environmental Health 50, 285–305.
Eatough, D.J., Aghdaie, N., Cottam, M., Gammon, T., Hansen, L.D., Lewis, E.A., Farber, R.J., 1990. Loss of semi-volatile organic compounds from particles during sampling on filters. In: Mathai, C.V. (Ed.), Transaction of Visibility and Fine Particles. Air and Waste Management

Association, Pittsburgh, PA, pp. 146-156.
El-Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., Jaffrezo, J.-L., 2011. Primary sources of PM2.5 organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 25435-25490.
EPA (US Environmental Protection Agency, Editor), 2004. Air quality criteria for particulate matter. Volume EPA/600/P-99/002aF. Washington, DC.
EPA 2011. SPECIATE (version 4.3, septembre 2011).
EURACHEM/CITAC (2000). "Guide EURACHEM/CITAC - Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques - 2ème édition".Traduit en Français sous l'égide du Laboratoire National d'Essais. Téléchargeable sur le site www.lne.fr.
Falta, T., Limbeck, A., Koellensperger, G., Hann, S., 2008. Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM 2.5 and PM 10 samples: a model study. Analytical and Bioanalytical Chemistry 390,1149–1157.
Fang, G.-C., Wu, Y.-S., Chang, S.-Y., Huang, S.-H., Rau, J.-Y., 2006. Size distributions of ambient air particles and enrichment factor analyses of metallic elements at Taichung Harbor near the Taiwan Strait. Atmospheric Research 81, 320-333.
Fernandez, M. A., Sanz, P., Palomar, M., Serra, J., Gadea, E., 1996. Fatal chemical pneumonitis due to cadmium fumes. Occupational Medicine 46, 372-374.
Fernández-Espinosa, A.J., 1998. Especiacion quimica y fisica de metales en la materia particulada atmosférica: aplicacion al estudio de la contaminacion ambiental de la ciudad de Sevilla. Doctoral Thesis. University of Seville. Spain.
Fernandez-Espinosa, A.J., Ternero, M., Barragan, F. J., Jimenez, J.C., 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. Chemosphere - Global Change Science 2, 123-136.
Fernandez-Espinosa, A.J., Rodriguez, M.T., Rosa, F.J.B.d.l., Sanchez, J.C.J., 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). Atmospheric Environment 35 2595-2601.
Fernández-Espinosa, A.J., Rodrıguez, M. T., Barragan de la Rosa, F. J., Jimenez Sanchez, J. C., 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. Atmospheric Environment, 36: 773–780.
Feng X.D., Dang W.L., Huang C., Yang, C., 2009. Chemical speciation of fine particle bound trace metals. International journal of Environmental Science and Technology., 6 (3), 337-346.
Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., Rosa, J.d.l., Campa, A.M.S.d.l., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Garcia-Orellana, I., Nava, S., 2012. Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain. Atmospheric Environment 61, 507-517.
Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2004. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species. Environmental Engineering Science 21, 705-721.
Finkele, K., Hacker, J.M., Kraus, H., Byron-Scott, R., 1995. A complete sea-breeze circulation cell derived from aircraft observations. Boundary-Layer Meteorol 73, 299-317.
Folgueras, M. B., Diaz, R. M., Xiberta, J. et Prieto, I., 2003. "Volatilisation of trace elements for coal-sewage sludge blends dring their combustion." Fuel 82, 1939-1948.
Foltescu, V.L., Selin-Lindgren, E., J.Isakson, Öblad, M., Tiede, R., Sommar, J., Pacyna, J.M., Toerseth, K., 1996. Airborne concentrations and deposition fluxes of major and trace species at marine stations in Southern Scandinavia. Atmospheric Environment 30, 3857-3872.
Fubini, B., Hubbard, A..K.., 2003. Role of Reactive Oxygen and Nitrogen Species (ROS/XRNS) in Lung Injury and Diseases. Free Radical Biology and Medicine 34, 1507-16.
Gamble J. L. Chemical Anatomy, Physiology, and Pathology of Extracellular Fluid: A Lecture Syllabus. 6th Ed. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1942, 164 p.
Gao, Y., Nelson, E.D., Field, M.P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R.M., Gigliotti, C.L., Ry, D.A.V., Glenn, T.R., Eisenreich, S.J., 2002. Characterization of atmospheric trace elements on PM 2.5 particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary. Atmospheric Environment 36 1077–1086.

Gao, X., Yu, Q., Chen, L-M., 2005. Health Effects of Airborne Particulate Matter Trace Elements. Biomedical and Environmental Sciences 18, 349-355.

Garçon, G., Dagher, Z., Zerimech, F., Ledoux, F., Courcot, D., Aboukais, A., Puskaric, E., Shirali, P., 2006. Dunkerque City air pollution particulate matter-induced cytotoxicity, oxidative stress and inXammation in human epithelial lung cells (L132) in culture. Toxicology in Vitro 20, 519–528.

Garg, B., Cadle, S., Mulawa, P., Groblicki, P., 2000. Brake Wear Particulate Matter Emissions. Environmental Science & Technology 34, 4463-4469.

Gensdarmes, F., Witschger, O., 2007. Caractérisation physiques des particules ultrafines. EDP Science 2007, les nanoparticules: un enjeu pour la santé au travail, 105-186.

Cetin, B., Yatkin, S., Bayram, A., Odabasi, M., 2007. Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. Chemosphere 69, 1267–1277.

Gietl, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A.J., Harrison, R.M., 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. Atmospheric Environment 44, 141-146.

Gladtke, D., Volkhausen, W., Bach, B., 2009. Estimating the contribution of industrial facilities to annual PM10 concentrations at industrially influenced sites. Atmospheric Environment 43, 4655–4665.

Godoy, M. L. D. P., Godoy, J. M. et Artaxo, P., 2005. "Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant - Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil." Atmospheric Environment 39, 5207-5324.

Godoy, M.L.D.P., Godoy, J.M., Roldao, L.A., Soluri, D.S., Donagemma, R.A., 2009. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. Atmospheric Environment 43, 2366–2374.

Goriaux, M., 2006. Etude des artefacts de prélèvement et de la distribution gaz-particules des HAP. Thèse, Université de Provence Aix-Marseille I, pp 191.

Goulaouic, S., 2009. Effet des particules fines atmosphériques sur la Sécrétion des cytokines pro-inflammatoires par les cellules THP-1 et mesures de marqueurs du stress oxydant. Thèse de Doctorat, l'Université Paul Verlaine de Metz : 169 p.

Graney, J.R., Landis, M.S., Norris, G.A., 2004 Concentrations and solubility of metals from indoor and personal exposure PM 2.5 samples. Atmospheric Environment 38, 237–247.

Gravellier A., 2007. Biodisponiobilité des métaux dans les sols et impact dans la sa prise en compte dans l'évaluation des risque sanitaire. Mémoire de fin d'étude d'ingénieur de génie sanitaire, Ecole Nationale de Santé Publique – Rennes : 109 p.

Gray, J.E., Plumlee, G., Morman, S., Higueras, P., Crock, J., Lowers, H., Witten, M., 2010. In Vitro Studies Evaluating Leaching of Mercury from Mine Waste Calcine Using Simulated Human Body Fluids. Environmental Science and Technology, 44: 4782–4788.

Grinshpun, S.A., Willeke, K., Uleuicius, V., Juozaitis, A., Tenieua, S., Donnelly, J., Stelma, G.N., Brenner, K.P., 1997. Effect of Impaction, Bounce and Reaerosolization on the Collection Efficiency of Impingers. Aerosol Science and Technology 26, 326-342.

Gugamsetty, B., Wei, H., Liu, C.-N., Awasthi, A., Hsu, S.-C., Tsai, C.-J., Roam, G.-D., Wu, Y.-C., Chen, C.-F., 2012. Source Characterization and Apportionment of PM 10 , PM 2.5 and PM 0.1 by Using Positive Matrix Factorization. Aerosol and Air Quality Research 12, 476–491.

Gundel, L.A., Lee, V.C., Mahanama, K.R.R., Stevens, R.K., Daisey, J.M, 1995. Direct Determination of the Phase Distributions of Semi-Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Annular Denuders. Atmospheric Environment, p: 1-28.

Gutiérrez-Castillo, M.E., Olivos-Ortiz, M., De Vizcaya-Ruiz, A., Cebria, M.E., 2005. Chemical characterization of extractable water soluble matter associated with PM10 from Mexico City during 2000. Chemosphere, 61: 701–710.

Hamel, S.C., Buckley, B., Lioy, P.J., 1998. Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to soil ratios in synthetic gastric fluid. Environ Sci Technol 32, 358-362.

Harrison, R.M., Perry, R., 1986. Handbook of Air Pollution Analysis, 2nd Edition. Chapman & Hall, London, pp. 247–271.

Heal, M.R., Hibbs, L. R., Agius, R.M., Beverland, I. J., 2005. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM10, PM2.5 and black smoke in Edinburgh, UK. Atmospheric Environment, 39, 1417–1430.

Herting, G., Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C., 2007. Metal release from various grades of stainless steel exposed to synthetic body Xuids. Corrosion Science, 49: 103–111.

Herting, G., 2008. Bioaccessibility of Stainless Steels – Importance of Bulk and Surface Features. Doctoral Thesis Division of Corrosion Science School of Chemical Science and Engineering Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden: 73 p.

Hieu, N.T., Lee, B.-K., 2010. Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea. Atmospheric Research 98, 526-537.

Hinds, W.C, 1999. Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, 2nd Edition. In Wiley, Chemical & Environmental Health and Safety, 481p.

Hitchins, J., Morawska, L., Wolff, R., Gilbert, D., 2000. Concentrations of submicrometre particles from vehicle emissions near a major road. Atmospheric Environment 34, 51-59.

Hitzenberger, R., Müller, K., Spindler, G., Maenhaut, W., Hillamo, R., Wieprecht, W., 2004. Intercomparison of methods to measure the mass concentration of the atmospheric aerosol during INTERCOMP2000—influence of instrumentation and cut sizes. Atmospheric Environment, 38: 6467–6476.

Hodzic, A., Vautard, R., Chazette, P., Menut, L., Bessagnet, B., 2006. Aerosol chemical and optical properties over the Paris area within ESQUIF project. Atmospheric Chemistry and Physics 6, 3257-3280.

Horvath, H., Kasaharat, M., Pesava, P., 1996. The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location. Journal of Aerosol Science 27, 417-435.

Hosiokangas, J., Ruuskanen, J., Pekkanen, J., 1999. Effects of soil dust episodes and mixed fuel sources on source apportionment of PM10 particles in Kuopio, Finland, Atmos Environ 33, 3821-3829.

Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. Atmospheric Environment 39, 637-651.

Hughes, L.S., Cass, G.R., 1998. Physical and Chemical Characterization of Atmospheric Ultrafine Particles in the Los Angeles Area. Environmental Science & Technology 32, 1153-1161.

Hussein, T., meri, K.H., Aalto, P.P., Paatero, P., Kulmala, M., 2005. Modal structure and spatial–temporal variations of urban and suburban aerosols in Helsinki—Finland. Atmospheric Environment 39, 1655–1668.

INVS (Institut de Veille Sanitaire) 2009. Évaluation de l'impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine – Unité urbaine de Perpignan – Impact à court et long terme. Saint-Maurice (Fra) : Institut de veille sanitaire, juin 2009, 21 p. Disponible sur : www.invs.sante.fr

Jang, H.-N., Seo, Y.-C., Lee, J.-H., Hwang, K.-W., Yoo, J.-I., Sok, C.-H., Kim, S.-H., 2007. Formation of fine particles enriched by V and Ni from heavy oil combustion: Anthropogenic sources and drop-tube furnace experiments. Atmospheric Environment 41, 1053-1063.

Juhasz, A.L., Weber, J., Smith, E., Naidu R., Marschner, B., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., Sansom, L., 2009. 'Evaluation of SBRC-Gastric and SBRC-Intestinal Methods for the Prediction of In Vivo Relative Lead Bioavailability in Contaminated Soils', Environmental Science & Technology, 43: 4503-4509.

John, W., Wall, S. M., Ondo, J. L. and Winklmayr, W., 1990. Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosols. Atmospheric Environment, 24A: 2349-2359.

Johnson, G.T., Lewis, T.R. Wagner, W.D., 1975. Acute toxicity of cesium and rubidium compounds. Toxicology and Applied Pharmacology 32, 239-245

Karar, K., Gupta, A.K., 2007. Source apportionment of PM10 at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata, India. Atmospheric Research 84, 30–41.

Karthikeyan, S., Joshi, U.M., Balasubramanian, R., 2006. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter: Evaluation of bioavailability Anal. Chimica Acta, 576: 23-30.

Kauth, A.D., 2001. Dissolution of chromium from inhalable paint particles into a simulated lung fluid. Thesis, department of the air force, Air university, 77 p.

Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P., 1999. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. Atmospheric Environment, 33: 4977-4986.

Khodeir, M., Shamy, M., Alghamdi, M., Zhong, M., Sun, H., Costa, M., Chen, L.C., Maciejczyk, P., 2012. Source apportionment and elemental composition of PM2.5 and PM10 in Jeddah City, Saudi Arabia. Atmospheric Pollution Research. 3, 331-340.

Kida, A., Noma, Y., Imada, T., 1996. Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes. Waste Management 16, 527-536.

Kim, K.-H., Kim, D.-S., Lee, T.-J., 1997. The temporal variabilities in the concentrations of airborne lead and its relationship to aerosol behavior. Atmospheric Environment 31, 3449–3458.

Kim, Y.K., Baek, D., Koh, Y.I, Cho, S.H, Choi, I.S, Min, K.U, Kim, Y.Y., 2001. Outdoor air pollutants derived from industrial processes may be causally related to the development of asthma in children. Annals of Allergy, Asthma and Immunology 86, 456-60.

Knibbs, L.D., Morawska, L., 2012. Traffic-related fine and ultrafine particle exposures of professional drivers and illness: An opportunity to better link exposure science and epidemiology to address an occupational hazard? Environment International 49 110-114.

Koçak, M., Kubilay, N., Herut, B., Nimmo, M., 2007. Trace Metal Solid State Speciation in Aerosols of the Northern Levantine Basin, East Mediterranean. Journal of Atmospheric Chemistry 56:239–257.

Kodavanti, U. P., Hauser, R., Christiani, D. C., Meng, Z. H., McGee, J., Ledbetter, A., Richards, J., and Costa, D. L. , 1998. Pulmonary responses to oil fly ash particles in the rat differ by virtue of their specific soluble metals. Toxicological Sciences 43, 204–212.

Kodavanti, U.P., Moyer, C.F., Ledbetter, A.D., Schladweiler, M,C., Costa, D.L., Hauser, R.,

Christiani, D.C., Nyska, A., 2003. Inhaled Environmental Combustion Particles Cause Myocardial Injury in the Wistar Kyoto Rat. Toxicological Sciences 71, 237–245.

Koike, E., Kobayashi, T., 2006. Chemical and biological oxidative effects of carbon black nanoparticles. Chemosphere, 65: 946-951.

Kumar., P., Robins., A., Vardoulakis., S., Britter., R., 2010. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. Atmospheric Environment, 44: 5035-5052.

Künzli, N., Kaiser, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak-Jr, F., Puybonnieux-Texier, V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J.-C., Sommer, H., 2000. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. THE LANCET 356, 795-801.

Kuo, S.-C., Hsieh, L.-Y., Tsai, C.-H., Tsai, Y.I., 2007. Characterization of PM2.5 fugitive metal in the workplaces and the surrounding environment of a secondary aluminum smelter. Atmospheric Environment 41, 6884-6900.

Kyotani, T., Iwatsuki, M., 1998. Determination of water and acid soluble components in atmospheric dust by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ion chromatography and ion-selective electrode method. Analytical Sciences 14, 741–748.

Kyotani, T., Iwatsuki, M., 2002. Characterization of soluble and insoluble components in PM2.5 and PM 10 fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan. Atmospheric Environment 36, 639–649.

Lamaison, L., 2006. Caractérisation des particules atmosphériques et indentification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle. Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 351p.

Lamaison, L., Alleman, L.Y., Robache, A., Galloo, J.C., 2009. Quantification of Trace Metalloids and Metals in Airborne Particles Applying Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Applied Spectroscopy 63, 87-91.

Law B., Bunn, W. B., Hesterberg, T.W., 1990. Solubility of polymeric organic fibers and man-made vitreous fibers in gambles solution. Inhalation Toxicology, 2: 321–339.

Ledoux, F., Zhilinskaya, E.A., Courcot, D., Abouka, A., Puskaric, E., EPR investigation of iron in

size segregated atmospheric aerosols collected at Dunkerque, Northern France. Atmospheric Environment 38, 1201–1210.
Ledoux, F., Courcot, L., Courcot, D., Aboukaïs, A., Puskaric, E., 2006. A summer and winter apportionment of particulate matter at urban and rural areas in northern France. Atmospheric Research 82, 633–642.
Ledoux, F., Bouhsina, S., Courcot, L., Courcot, D., Garçon, G., Shirali, P., Aboukaïs, A., Puskaric, E., 2009. Atmospheric aerosols behaviour at an industrial area in Northern France. International Journal of Environment and Pollution 39, 286–305.
Lee, S., Russell, A.G., 2007. Estimating uncertainties and uncertainty contributors of CMB PM2.5 source apportionment results. Atmospheric Environment 41, 9616-9624.
Lee, S., Liu, W., Wang, Y., Russell, A.G., Edgerton, E.S., 2008. Source apportionment of PM2.5: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States. Atmospheric Environment 42, 4126-4137.
Levy, J.I, Hammitt, J.K., Spengler, J.D., 2000. Estimating the mortality impacts of particulate matter: what can be learned from between-study variability? Environmental Health Perspectives. 108: 109–117.
Lewis, A.B., Taylor, M.D., Roberts, J.R., Leonard, S.S., Shi, X., Antonini, J.M., 2003. Role of metal-induced reactive oxygen species generation in lung responses caused by residual oil fly ash. Journal of Biosciences 28, 13–18.
Lim, J.-M., Jin-Hong, L., Jong-Hwa, M., Yong-Sam, C., Ki-Hyun, K., 2010. Airborne PM10 and metals from multifarious sources in an industrial complex area. Atmospheric Research 96, 53-64.
Lingard, J.J.N., Tomlin, A.S., Clarke, A.G., Healey, K., Hay, A.W.M., Wild, C.P., Routledge, M.N., 2005. A study of trace metal concentration of urban airborne particulate matter and its role in free radical activity as measured by plasmid strand break assay. Atmospheric Environment 39, 2377–2384.
Lok, C.N., Ho, C.M., Chen, R., He, Q.Y., Yu, W.Y., Sun, H., Tam, P.K.H., Chiu, J.F., Che, C. M., 2007. Silver nanoparticles: Partial oxidation and antibacterial activities. Journal of Biological Inorganic Chemistry 12, 527−534.
López-Cima, M.F., García-Pérez, J., Pérez-Gómez, B., Aragonés, N., López-Abente, G., Tardón, A., Pollán, M., 2011. Lung cancer risk and pollution in an industrial region of Northern Spain: a hospital-based case control study. International Journal of Health Geographics 10:10.
Lowry, G.V., Espinasse, B.P., Badireddy, A.R., Richardson, C.J., Reinsch, B.C., Bryant, L.D., Bone, A.J., Deonarine, A., Chae, S., Therezien, M., Colman, B.P., Hsu-Kim, H., Bernhardt, E.S., Matson, C.W., Wiesner, M.R., 2012. Long-Term Transformation and Fate of Manufactured Ag Nanoparticles in a Simulated Large Scale Freshwater Emergent Wetland. Environmental Science & Technology 46, 7027−7036.
Luk, K.K., Grohse, P.M., Gutknecht, W.F., 2000. Development of a Method for Speciation of Nickel. Research Triangle Institute Report No. RTI 91C-7454.
Manoli, E., Voutsa, D., Samara, C., 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. Atmospheric Environment 36, 949-961.
Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D-R., Pui, D.Y. H., 2000. Performance evaluation of the Electrical Low-Pressure Impactor (ELPI). Journal of Aerosol Science, 31: No. 2, 249-261.
Marris, M., 2012. Métrologie de la fraction fine de l'aerosol metallurgique: apport des techniques micro-analytiques (microspectrométrie X et spectroscopie de la perte d'énergie des électrons). Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale. 259p.
Marris, H., Deboudt, K., Augustin, P., Flament, P., Blond, F., Fiani, E., Fourmentin, M., Delbarre H., 2012. Fast changes in chemical composition and size distribution of fine particles during the near-field transport of industrial plumes. Science of The Total Environment 427-428, 126-138.
Marris, H., Deboudt, K., Flament, P., Grobéty, B., Giere, R., 2013. Fe and Mn Oxidation States by TEM-EELS in Fine-Particle Emissions from a Fe−Mn Alloy Making Plant. Environmental Science & Technology 47, 10832−10840.
Mbengue, S., Alleman L.Y., Flament, P., 2014. Size-distributed metallic elements in submicronic and

ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. Atmospheric Research 135–136, 35–47.
McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochemistry Geophysics Geosystems 2, 24.
McMillan, Spiegel-Ciobanu, V.E., 2007. Manganism, Parkinson's disease and welders' occupational exposure to manganese – Part 1: Sources of manganese exposure and its role and function in human health and disease. Welding and Cutting 6 No. 3, 161-165.
McMurry P.H, 2000. A review of atmospheric aerosol measurements. Atmospheric Environment 34: 1959-1999.
McMurry, P.H., Shepherd, M.F., Vickery, J.S., 2004. Particles matter science for policy makers: A NARSTO Assessment, Cambridge University Press, Cambridge, 510 p.
McNeilly, J.D., Heal, M.R., Beverland, I.J., Howe, A., Gibson, M.D., Hibbs, L.R., MacNee, W., Donaldson, K., 2004. Soluble transition metals cause the pro-inflammatory effects of welding fumes in vitro. Toxicology and Applied Pharmacology 196, 95 – 107.
Métivier, H., Aubineau-Laniece, I., Blanchardon, E., Bouvier-Capely, C., Boyard, M., Chiron, M., Diop, C.M., 2006. Radioprotection et ingénierie nucléaire. EDP Sciences, 2006 : 502 p.
Midander K., Pan J., Leygraf C, 2006. Elaboration of a test method for the study of metal release from stainless steel particles in artificial biological media. Corrosion Science, 48: 2855–2866.
Millero, F.J., 1974. The physical chemistry of sea water. Annual reviews of Earth and Planetary Science 2, 101-150.
Milne, A., Landing, W., Bizimis, M., Morton, P., 2010. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS). Analytica Chimica Acta 665: 200-207.
Mirivel, G., 2009. Développement de méthodes d'analyse de composés organiques dans les particules fines et étude de leur vieillissement en milieu contrôlé. Thèse de doctorat, l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 287 p.
Morandi, M.T., Daisey, J.M., Lioy, P.J., 1987. Development of a modified factor analysis/multiple regression model to apportion suspended particulate matter in a complex urban airshed. Atmospheric Environment 21, 1821–1831.
Morawska, L., Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. Chemosphere 49, 1045-1058.
Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E.R., Keogh, D.U., Ling, X., 2008. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure. Atmospheric Environment 42, 8113-8138.
Morishita, M., Keeler, G.J., Kamal, A.S., Wagner, J.G., Harkema, J.R., Rohr, A.C., 2011. Identification of ambient PM2.5 sources and analysis of pollution episodes inÂ Detroit, Michigan using highly time-resolved measurements. Atmospheric Environment 45, 1627-1637.
MSP (Micro Particle Science) 2007. MSP100-110-115, 01/07. www.mspcorp.com.
Mukhtar, A., Limbeck, A., 2011. Development of an ETV-ICP-OES procedure for assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 26, 2081-2088.
Mukhtar, A., Limbeck, A., 2013. Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review. Analytica Chimica Acta 774, 11– 25.
Nakane, H., Sasano, Y., 1986. Structure of sea-breeze front revealed by scanning lidar observation. Journal of the Meteorological Society of Japan 64, 787-792.
Nevalainen. A., Willeke, K. Liebhaber. F., Pastuszka, J., Burge, H., Henningson, E., 1993. In bioaerosol sampling: aerosol measurement principles, techniques and applications. Ed. By Van Nostand Reinhold, 471-492.
Ning, Z., Geller, M.D., Moore, K.F., Sheesley, R., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2007. Daily variation in chemical characteristics of urban ultrafine aerosols and inference of their sources. Environmental Science & Technology 41, 6000–6006.
Niu, J., Rasmussen, P. E., Chenier, M., 2008. Metals in ultrafine and nano-sized urban airborne particles: Concentration distribution and bioaccessibility assessment. 59th Pittsburgh

Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCON-2008). March 1–7, New Orleans.
Niu, J., Rasmussen, P.E., Hassan, N.M., Vincent, R., 2010. Concentration distribution and bioaccessibilty of trace elements in nano and fine urban airborne particulate matter: influence of particle size. Water Air Soil Pollution 213, 211-235.
Normandin, L., Ann Beaupre, L., Salehi, F., St -Pierre, A., Kennedy, G., Mergler, D., et al., 2004. Manganese distribution in the brain and neurobehavioral changes following inhalation exposure of rats to three chemical forms of manganese. Neurotoxicology 25, 433-41.
Nriagu, J.O, Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of wordwide contatmination of air, water and soils by trace metals. Nature 333, 134-139.
Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M.D., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2007. Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. Atmospheric Environment 41, 5684-5696.
Ny, M.T., Lee, B.-K., 2011. Size Distribution of Airborne Particulate Matter and Associated Metallic Elements in an Urban Area of an Industrial City in Korea. Aerosol and Air Quality Research 11, 643-653.
Oberdorster, G., Ferin, J., Lehnert, B.E., 1994. Correlation between Particle Size, In Vivo Particle Persistence, and Lung Injury Environmental Health Perspectives 102, 73-79.
Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005. Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studied of ultrafines particles. Environmental Health Perspectives, 113: 823-839.
Obiols, J., Devesa, R., Sol, A., 1986. Speciation of heavy metals in suspended particulates in urban air. Toxicological and Environmental Chemistry, 13: 121–128.
Oller, A. R., Cappellini, D., Hendersona, R. G., Bates., H. K., 2009. Comparison of nickel release in solutions used for the identification of water-soluble nickel exposures and in synthetic lung fluids. Journal of Environmental Monitoring, 11: 823-829.
Olson, D.A., Norris, G.A., 2005. Sampling artifacts in measurement of elemental and organic carbon: Low-volume sampling in indoor and outdoor environments. Atmospheric Environment, 39: 5437–5445.
Oomen A.G., Hack A., Minekus M., Zeijdner E., Cornelis C. Schoeters G, et al., 2002. Comparative of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants in an in vitro digestion model. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 46, 183-188.
Oomen, A.G, Tolls, J., Sips, A.J.A.M., Groten, J.P., 2003. In vitro intestinal lead uptake and transport in relation to speciation. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 44, 116-124
Oomen, A.G., Brandon, E.F.A., Swartjes, F.A., Sips, A.J.A.M., 2006. How can information on oral bioavailability improve human health risk assessment for lead-contaminated soils? Implementation and scientific basis. RIVM report 711701042: 108 p.
OMS, 1984. Evaluaion de l'exposition aux particules atmosphériques dans les ambiance de travail. OMS Publication offset N° 80, 78.
OMS, 1999. Hazar prevention and Control in the work environment : Airborne dust. Geneva - WHO/SDE/OEH/99.14, 246p.
OMS 2000. Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, Eur. Ser. No.91, Regional Office for Europe, Copenhagen.
OMS 2005. La pollution atmosphérique par les particules en suspension : ses effets sur la santé (Aide-mémoire EURO 04/05). Organisation Mondiale de la Santé : 4 p.
Oravisjarvi, K., Timonen, K.L., Wiikinkoski, T., Ruuskanen, A.R., Hein.anen, K., Ruuskanen, J., 2003. Source contributions to PM2.5 particles in the urban air of a town situated close to a steel works. Atmospheric Environment 37 1013-1022.
ORS (Observatoire régional de la santé), 2007. L'évaluation quantitative des risques sanitaires (EQRS), Principe et Méthode. Dossiers Santé-Environnement de l'ORS – Décembre 2007 - N°1 : 4 p.
Osornio-Vargas, Á.R., Bonner, J.C., Alfaro-Moreno, E., Martínez, L., García-Cuellar, C., Rosales, S.P.-d.-L., Miranda, J., Rosas, I., 2003. Proinflammatory and Cytotoxic Effects of Mexico

City Air Pollution Particulate Matter in Vitro Are Dependent on Particle Size and Composition. Environmental Health Perspectives 111, 1289-1296.
Pacyna, J., Pacyna, E.G., 2001. "An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide.". Environmental Reviews 9, 269-298.
Pakkanen, T.A., Kerminen, V.-M., Korhonen, C.H., Hillamo, R.E., Aarnio, P.a., Koskentalo, T., Maenhaut, W., 2001. Urban and ruralul trafine (PM0.1) particles in the Helsinki area. Atmospheric Environment 35, 4593-4607.
Pathak, R.K., Chan, C.K., 2005. Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM 2.5 in filter-based samplers. Atmospheric Environment, 39: 1597–1607.
PDU (Plan de Déplacement Urbains) - Dunkerque, 2002. 127p.
Perez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Lopez, J.M., Viana, M., 2008. Partitioning of major and trace components in PM10–PM2.5–PM1 at an urban site in Southern Europe. Atmospheric Environment 42, 1677–1691.
PerkinElmer Instruments 2000. ELAN DRC ICP-MS, System with dynamic bandpass tuning: an unequalled approach to reducing interferences and improving detection limits. www.perkinelmer.com.
Pope, C.A. III, Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long term exposure to fine particulate air pollution. Journal of the American Medical Association, 287: 1132–1141.
Pope, C.A. III, Burnett, R.T., Thurston, G.D., Thun MJ, Calle, E.E., Krewski, D., Godleski, J.J., 2004. Cardiovascular mortality and long term exposure to particulate air pollution: Epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease. Circulation, 109: 71–77.
Pope, C.A. III, Dockery, D.W., 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. Air & Waste Manage. Assoc. 56, 709-742.
PPA (Plan de Protection de l'Atmosphère) de l'Agglomération dunkerquoise, 2002. 40p.
PPA 2013. Plan d'actions pour améliorer la qualité de l'air. 123p.
Prati, P., Zucchiatti, A., Lucarelli, F., Mando, P.A., 2000. Source apportionment near a steel plant in Genoa (Italy) by continuous aerosol sampling and PIXE analysis. Atmospheric Environment 34, 3149-3157.
PSQA (Programme de Surveillance de la Qualité de l'Air en Nord – Pas de Calais) 2010. 116p.
Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemenn, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, H., C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. Atmospheric Environment 38, 2579-2595.
Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., P´erez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Koçak, M., 2009. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 9, 4575-4591.
Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Felicia Planaa, Ruiz, C.R., Cots, N., Massague, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. Atmospheric Environment 35, 6407-6419.
Querol, X., Alastuey, A., Rodr.guez, S., Viana, M.M., Art.nano, B., Salvador, P., Mantilla, E., Santos, S.G.d, Patier, R.F., Rosa, J.d.L., Campa, A.S.d.l, Menendez, M., Gil, J.J., 2004. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. Science of the Total Environment 334–335, 359–376.
Qureshi, S., Vincent, A.D., Khan, A.R., Swami, K., Yang, X.K., Husain, L., Schwab, J.J., Demerjian, L.K., 2006. Elemental composition of PM2.5 aerosols in Queens, New York: solubility and temporal trends. Atmospheric Environment 40, 238-251.
Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J.H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. Atmospheric Environment 34, 4215-4240.
Ragosta, M., Caggiano, R., D'Emilio, M., Macchiato, M., 2002. Source origin and parameters influencing levels ofheavy metals in TSP, in an industrial background area ofSouthern Italy.

Atmospheric Environment 36, 3071-3087.
Rahn, K.A., 1976. The chemical composition of the atmospheric aerosol. Technical Report. University of Rhode Island, 265 pp.
Ramgolam, K., Chevaillier, S., Marano, F., Baeza-Squiban, A., Martinon, L., 2008. Proinflammatory effect of fine and ultrafine particulate matter using size-resolved urban aerosols from Paris. Chemosphere 72, 1340–1346.
Rasmussen, P. E., 2004. Elements and their compounds in indoor environments. In E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, & M. Stoeppler (Eds.), Elements and their compounds in the environment (2nd ed.), vol. 1, chap. 11 (pp. 215–234). Weinheim: Wiley.
Reeder, R.J., Schoonen, M.A.A., 2006. Metal Speciation and Its Role in Bioaccessibility and Bioavailability. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 64, 55p.
Renoux, A., Boulaud, D., 1998. Les aérosols, Physique et Métrologie. Edition Lavoisier, Technique et Documentation, Paris.
Richter, P., Grino, P., Ahumada, I., Giordano, A., 2007. Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile. Atmospheric Environment 32, 6729–6738.
Rimetz-Planchon, J., 2008. Les aérosols de pollution en zone urbaine et industrielle sous influence marine, Physico-chimie des particules. Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 284 p.
Roos, F., Guimon, M., Vincent, R., 2003. Fibres d'aramide : élément pour l'évaluation des risques. INRS, Document pour le Médecin du Travail N° 95 : 12 p
Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., Sellstone, C.M., 1996. Estimation of lead and 659 arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test, Environmental Science & Technology, 30 : 422–430.
Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin , W., Goldade, M., Post, G., Harnois , M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., Chappell, W., 1999. Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. Environmental Science & Technology 33, 3697–3705
Salma, I., Ocskay, R., Raes, N., Maenhaut, W., 2005. Fine structure of mass size distributions in an urban environment. Atmospheric Environment 39, 5363-5374.
Samara, C., Vousta, D., 2005. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. Chemosphere, 59, 1197-1206.
Sanchez de la Campa, A., De la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2007. Geochemistry and origin of PM10 in the Huelva region, Southwestern Spain. Environmental Research 103, 305–316. 46.
Sammut, M.L. , Noack, Y., Rose, J., 2006. Zinc speciation in steel plant atmospheric emissions: A multi-technical approach. Journal of Geochemical Exploration 88, 239 –242.
Sammut, M.L., Rose, J., Masion, A., Fiani, E., Depoux, M., Ziebel, A., Hazemann, J.L., Proux, O., Borschneck, D., Noack, Y., 2008. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy. Chemosphere 70, 1945–1951.
Santamaria, A.B., 2008. Manganese exposure, essentiality & toxicity. Indian Journal of Medical Research 128, 484-500.
Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Muller, K., Bruggemann, E., Chi, X., Putaud, J.-P., Hitzenberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., Brink, H.t., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the ''INTERCOMP'' campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. Atmospheric Environment 38, 6487-6496.
Schauer, J.J., Lough, G.C., Shafer, M.M., Christensen, W.F., Arndt, M.F., DeMinter, J.T., Park, J.-S., 2006. Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles. Health Effects Institute - Synopsis of Research Report 133, 98p.
Schaumann, F., Borm, P.J.A., Herbrich, A., Knoch, J., Pitz, M., Roel P. F. Schins, Luettig, B., Hohlfeld, J.M., Heinrich, J., Krug, N., 2004. Metal-rich Ambient Particles (Particulate Matter2.5) Cause Airway Inflammation in Healthy Subjects. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 170, 898-903.

Scheckel, K.G., Ryan, J.A., 2003. In vitro formation of pyromorphite via reaction of Pb sources with soft-drink phosphoric acid. Science of The Total Environment 302, 253-265.
Schleicher, N. J., Norra, S., Chai, F., Chen, Y., Wang, S., Cen, K., Yu, Y., Stüben, D., 2011. Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing e A contribution to health impact assessments of aerosols. Atmospheric Environment 45, 7248-7265.
Schneidemesser, E.V., Stone, E.A., Quraishi, A.T., Shafer, M.M., Schauer, J.J., 2010. Toxic metals in the atmosphere in Lahore, Pakistan. Science of the Total Environment 408, 1640–1648.
Seidal, K.,.Jorqensen, N., Elinder, C.G., Sjogren, B., Vahter, M., 1993. Fatal cadmium-induced pneumonitis. Scandinavian Journal of Work, Environment & Health 19, 429-31.
Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998 Atmospheric chemistry and physics. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York., p 1326.
Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. Atmospheric chemistry and physic, from airborne pollution to climate change. John Wiley, New York, 1203 p.
Sellegri, K., 2002. Etude du processus d'activation des particules d'aérosol en gouttelettes de nuage: implications en chimie multiphases. Thèse, Université Joseph Fourier – Grenoblz I. 229 p.
Senaratne, I., Shooter, D., 2004. Elemental composition in source identification of brown haze in Auckland, NewZealand. Atmospheric Environment 38, 3049-3059.
Shah, M.H., Shaheen, N., 2010. Seasonal behaviours in elemental composition of atmospheric aerosols collected in Islamabad, Pakistan. Atmospheric Research 95 210-223.
Simon, P., Lemacon, C., 1987. Determination of aliphatic primary and secondary amines and polyamines in air by high-performance liquid chromatography. Analytical Chemistry 59, 480-484.
Sioutas, C., Koutrakis, P., Godleski, J.J., Ferguson, S.T., Kim, C.S., Burton, R.M., 1997. Fine particle concentrators for inhalation exposures - effect of particle size and composition. Journal of Aerosol Science, 28: 1057-1071.
Sioutas, C., Delfino, R.J., Singh, M., 2005. Exposure Assessment for Atmospheric Ultrafine Particles (UFPs) and Implications in Epidemiologic Research. Environmental Health Perspectives 113, 947-955.
Skakalova, T.S., Savov, P.B., Grigorov, I.V., Kolev, I.N., 2003. Lidar observation of breeze structure during the transition periods at the Southern Bulgarian Black sea coast. Atmospheric Environment 37, 299-311.
Stull, R.B., 1988. An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Kluwer Academy Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 666 pages.
Tjalve, H., Henriksson, J., 1999. Uptake of metals in the brain via olfactory pathways. Neurotoxicology 20, 181-95.
Smith, K.R., Aust, A.E., 1997. Mobilization of Iron from Urban Particulates Leads to Generation of Reactive Oxygen Species in Vitro and Induction of Ferritin Synthesis in Human Lung Epithelial Cells. Chem. Res. Toxicol. 10, 828-834.
Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Brémard, C, Laureyns, J., Merlin, J.C., Wignacourt, J.P., 1999. Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter. Environmental Science & Technology 33, 1334–1339.
Song, Y., Xie, S., Zhang, Y., Zeng, L., Salmon, L.G., Zheng, M., 2006. Source apportionment of PM2.5 in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX. Science of The Total Environment 372, 278-286.
Sorensen, M., Schins, R.P.F., Hertel, O. et al., 2005. Transition Metals in Personal Samples of PM2.5 and Oxidative Stress in Human Volunteers. 2005;14:1340-1343. Cancer Epidemiol Biomarkers Prevention 14, 1340-1343.
Soukup, J.M., Becker, 2001. Human Alveolar Macrophage Responses to Air Pollution Particulates Are Associated with Insoluble Components of Coarse Material, Including Particulate Endotoxin. Toxicology and Applied Pharmacology, 171: 20–26.
Štefancová, L., Schwarz, J., Maenhaut, W., Chi, X., Smolík, J., 2010. Hygroscopic growth of atmospheric aerosol sampled in Prague 2008 using humidity controlled inlets. Atmospheric Research 98, 237–248.
Stefaniak, A.B., Guilmette, R.A., Day, G.A., Hoover, M.D., Breysse, P.N., Scripsick, R.C., 2005.

Characterization of phagolysosomal simulant fluid for study of beryllium aerosol particle dissolution. Toxicology in Vitro, 19: 123–134.
Sternbeck, J., Sjodin, A., Andreasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. Atmospheric Environment 36, 4735-4744.
Stopford, W., Turner, J., Cappellini, D., Brock, T., 2003. Bioaccessibility testing of cobalt compounds. Journal of Environmental Monitoring, 5: 675–680.
Svenes, K.B., Andersen, I., 1998. Distribution of nickel in lungs from former nickel workers. International Archives in Occupational Environmental Health 71, 424–428.
Swietlicki, E., Krejci, R., 1996. Source characterisation of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 109/110, 519-525.
Talbot, C., Augustin, P., Leroy, C., Willart, V., Delbarre, H., Khomenko, G., 2007. Impact of a sea breeze on the boundary-layer dynamics and the atmospheric stratification in a coastal area of the North Sea. Boundary-Layer Meteorology 125, 133-154.
Tang, X.-Y., Zhu, Y.-G., Cui, Y.-S., Duan, J., Tang, L., 2006. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China. Environment International, 32: 682–689.
Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51: 844-851.
Tran, D.T., Alleman, L.Y., Coddeville, P., Galloo, J.-C., 2012. Elemental characterization and source identification of size resolved atmospheric particles in French classrooms. Atmospheric Environment 54, 250-259.
Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. Atmospheric Environment, 34: 2983–3013.
Twining, J., McGlinn, P., Loi, E., Smith, K., Giere, R., 2005. Risk ranking of bioaccessible metals from fly ash dissolved in simulated lung and gut fluids. Environmental Science & Technology, 39: 7749-7756.
Utsunomiya, S., Jensen, K.A., Keeler, G.J., Ewing, R.C., 2004. Direct Identification of Trace Metals in Fine and Ultrafine Particles in the Detroit Urban Atmosphere. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY 38 2289-2297.
Uzu, G., Sobanska, S., Aliouane, Y., Pradere, P., Dumat, C., 2009. Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-micronic particles in relation with lead speciation. Environmental Pollution 157, 1178–1185.
Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Sauvain, J.J., Pradère, P., Dumat, C., 2010. Characterization of lead-recycling facility emissions at various workplaces: Major insights for sanitary risks assessment. Journal of Hazardous Materials, HAZMAT 12467: 1–10.
Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlachogianni, T., 2008. Airborne Particulate Matter and Human Health: Toxicological Assessment and Importance of Size and Composition of Particles for Oxidative Damage and Carcinogenic Mechanisms. Journal of Environmental Science and Health Part C, 26, 339-362.
VAPCD 1998. The air toxics report Appendix A, Category I-Algorithm and Tables. The Vermont Air Pollution Control Division, http: ///www.anr.state.vt.us/air/AirToxics/ docs/ AirToxReportAppendix_A.pdf.
Varrica, D., Dongarra, G., Sabatino, G., Monna, F., 2003. Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy. Environmental Geology 44, 222-230.
Vassilakos, C., Saraga, D., Maggos, T., 2005. Temporal variation of PM2,5 in the ambient air of a suburban site in Athens, Greece. Science of the Total Environment, 349: 223-231.
Vassilev, S. V. et Vassileva, C. G., 1997. "Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations." Fuel Processing Technology 51, 19-45.
Vecchi, R., Marcazzan, G., Valli, G., Ceriani, M., Antoniazzi, C., 2004. The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM1and PM2.5 concentration and composition in the urban area of Milan (Italy). Atmospheric Environment 38, 4437–4446.
Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., Valli, G., 2008. A mass closure and PMF source apportionment study

on the submicron sized aerosol fraction at urban sites in Italy. Atmospheric Environment 42, 2240–2253.

Vecchi, R., Valli, G., Fermo, P., D'Alessandro, A., Piazzalunga, A., Bernardoni, V., 2009. Organic and inorganic sampling artefacts assessment. Atmospheric Environment, 43 : 1713–1720.

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wåhlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. Aerosol Science 39, 827-849.

Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Dos Santos, S.G., Herce, M.D., Fernández-Patier, R., 2009. Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. Environmental Science & Technology 43, 7472-7.

Voutsa, D., Samara, C., 2002. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. Atmospheric Environment 36 3583–3590.

Wang, H.C., John, W., 1988. Characteristics of the Berner Impactor for sampling inorganic ions. Aerosol Science and Technology, 8: 157-172.

Wang, G., Huang, L., Gao, S., Gao, S., Wang, L., 2002. Characterization of water-soluble species of PM10 and PM2.5 aerosols in urban area in Nanjing, China. Atmospheric Environment, 36: 1299–1307.

Wallace, J.M., Hobbs, P.V., 2006. Atmospheric science: an introductory survey (2nd edition). International Geophysics Series 92, 484.

Wang, Y.-F., Huang, K.-L., Li, C.-T., Mi, H.-H., Luo, J.-H., Tsai, P.-J., 2003. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. Atmospheric Environment 37: 4637–4643.

Weckwerth, G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). Atmospheric Environment 35, 5525-5536.

Wei, Z., Rosario, R.C., Montoya, L.D., 2010. Collection efficiency of a midget impinger for nanoparticles in the range of 3e100 nm. Atmospheric Environment 44, 872-876.

Whitby KT (1978) Physical characteristics of sulfur aerosols. Atmospheric Environment 12: 135-159.

Whitford, J., 2006. Ingestion bioavailability of arsenic, lead and cadmium in human health risk assessments: database, critical review, and recommendations. HEALTH CANADA Environmental Health Assessment Services - Safe Environments Program, Project N°. 50604, 69 p.

Wichmann, H-E., Spix, C., Tuch, T., Wölke, G., Peters, A., Heinrich, J., Kreyling, W. G, Heyder, J., 2000. Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany Part I: Role of Particle Number and Particle Mass. Health Effects Institute - Synopsis of Research Report 98, Part 1: 104p.

Wieprecht, W., Acker, K., Müller, K., Sprindler, G., Brüggemann, E., Maenhaut, W., Chi, X., Hitzenberger, R., Bauer, H., Brink, H.t., 2004. INTERCOMP2000: ionic constitution and comparison of filter and impactor. Atmospheric Environment, 38: 6477-6486.

Witschger, O., Fabriès, J-F, 2005. Particules ultra-fines et santé du travail – Caractéristiques et effets potentiels sur la santé. INRS – Hygiène et sécurité du travail – Cahiers de notes documentaires, 199 : 21-35

Wu, Y.-S., Fang, G.-C., Lee, W.-J., Lee, J.-F., Chang, C.-C., Lee, C.-Z., 2007. A review of atmospheric fine particulate matter and its associated trace metal pollutants in Asian countries during the period 1995â€"2005. Journal of Hazardous Materials 143, 511-515.

Zatka, V. J., Warner, J. S., Maskery, D., 1992. Chemical Speciation of Nickel in Airborne Dusts: Analytical Method and Results of an Interlaboratory Test Program. Environmental Science & Technology. 26: 138-144.

Zereini, F., Alt, F., Messerschmidt, J., Wiseman, C., Feldmann, I., AV, B., Müller, J., Liebl, K., Püttmann, W., 2005. Concentration and distribution of heavy metals in urban airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY 39, 2983-2989.

Zhang P, Ryan J, Yang J (1998) In vitro soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite. Environmental Science & Technology 32, 2763-2768.

Zhang, H.Z., Gilbert, B., Huang, F., Banfield, J.F., 2003. Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature. Nature 424, 1025−1029.
Zhang, Y., Zhu, X., Slanina, S., Shao, M., Zeng, L., Hu, M., Bergin, M., Salmon, L., 2004. Aerosol pollution in some Chinese cities. Pure and Applied Chemistry 76, 1227-1239.

ANNEXES

Annexe 1 : Les éléments métalliques, non métalliques et les métalloïdes

Les métaux (en bleu sur le tableau ci-dessous) sont les éléments qui possèdent les quatre propriétés métalliques, soit l'éclat métallique, la conductibilité électrique et thermique, la réaction aux acides et la malléabilité. Ils peuvent former des liaisons métalliques ou ioniques dans le cas des alcalins.

Les non-métaux (en rouge dans le tableau ci-dessous) sont les éléments qui ne possèdent aucune des quatre propriétés métalliques.

Les métalloïdes (en violet dans le tableau ci-dessous) sont les éléments qui possèdent au moins une propriété métallique et une propriété non-métallique.

Tableau périodique des éléments

Légende
- = métaux
- = non-métaux
- = métalloïdes

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 La-Lu	72 Hf Hafnium	73 Ra Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhénium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Ac-Lr	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Uun Ununnilium	111 Uuu Unununium	112 Uub Ununbium						

57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praséodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutétium
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendélévium	102 No Nobélium	103 Lr Lawrencium

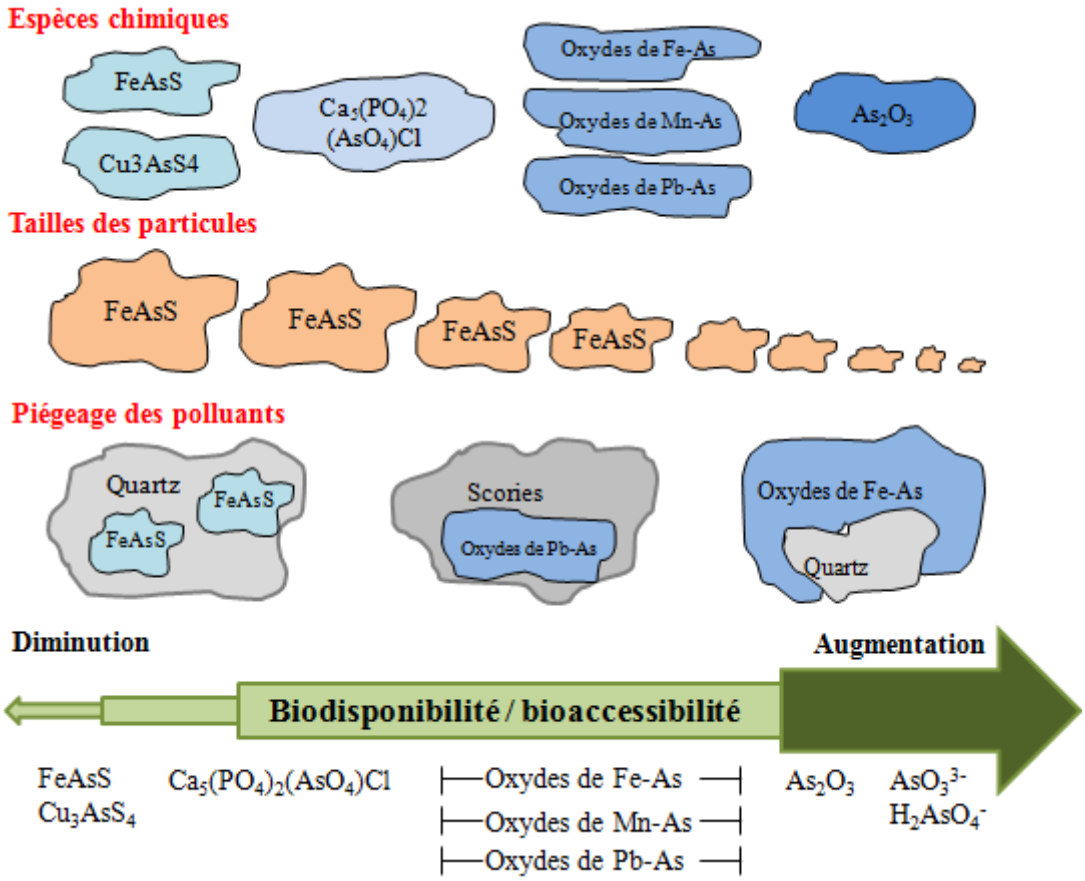
Annexe 2 : Composition de la solution lysosomale alvéolaire : ALF (Stopford *et al.,* 2003)

Composé	Concentration mg/l
Chlorure de sodium	3210
Hydroxyde de sodium	6000
Acide citrique	20800
Chlorure de calcium	97
Phosphate de sodium	179
Sulfate de sodium	39
Chlorure de magnésium	106
Glycine	59
Citrate de sodium	77
Tartrate de sodium	90
Lactate de sodium	85
Pyruvate de sodium	86
Formaldéhyde	1 ml

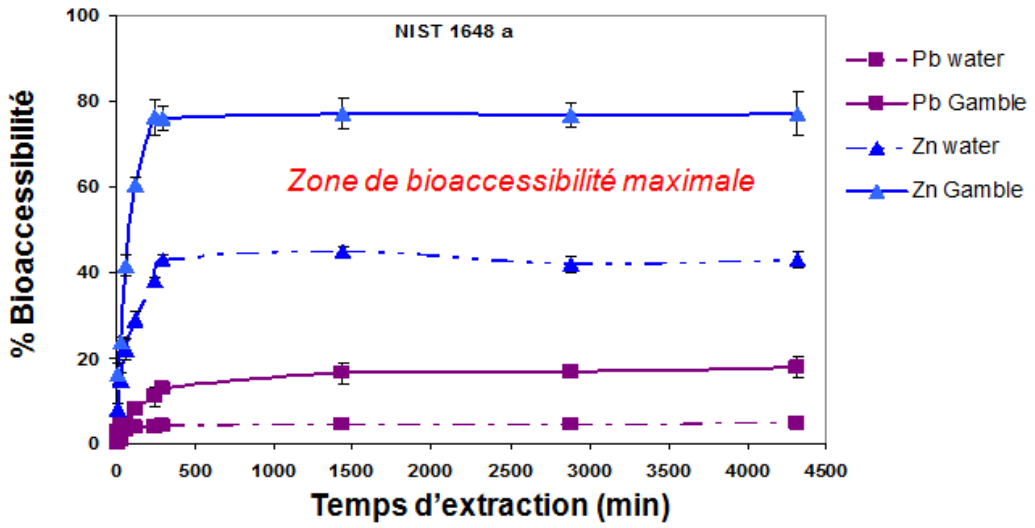
Annexe 3 : Composition de la solution tampon phosphate (Midander *et al.,* 2006)

Produits	Concentration (g/L)
NaCl	8,77
KH_2PO_4	1,36
Na_2HPO_4	1,28
pH	7,2-7,4

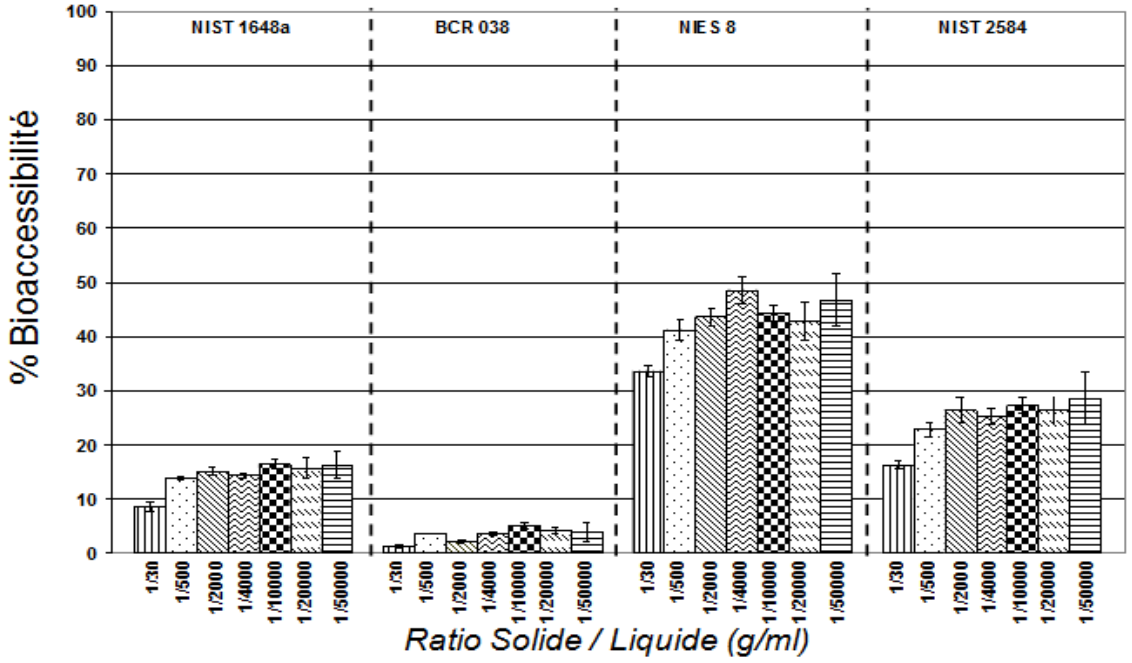
Annexe 4.a : Diagramme montrant la variation de la biodisponibilité de l'As en fonction de la spéciation chimique, de la taille et de la morphologie des particules (adapté de Ruby *et al.*, 1996).



Annexe 4.b: Variation de la bioaccessibilité du Pb et du Zn contenus dans un MRC (NIST 1648 a) en fonction du temps d'extraction pour la solution Gamble et l'eau ultrapure (à pH = 7,4) (Caboche *et al*., 2011)



Annexe 4.c: Bioaccessibilité du Pb dans une solution Gamble en fonction du Ratio liquide / solide pour différents MRC de particules atmosphériques (Caboche *et al.,* 2011).



Annexe 5: Calcul de l'Apport Quotidien Chronique (AQC).

$$AQC\ (mg/kg/jr) = \frac{C \times Vj \times E}{P \times 70 \times 365}$$

où
- **C**: concentration de la substance toxique (mg/m^3)
- ***Vj:*** volume d'air inspiré par jour (m^3/jr)
- **E** : fréquence d'exposition (jr/an)
- **P** : poids corporel de la cible (kg)
- **70 :** durée de vie (ans)
- **365** : nombre de jour de l'année (jrs)

Le risque supplémentaire de cancer au cours de la vie ou Incremental Lifetime Cancer Risk (ILCR) peut être évalué en multipliant le facteur de risque de cancer d'un élément par son Apport Quotidien Chronique (AQC). Les cancérogènes tels que Cr, As, Cd et Ni ont des facteurs de risque de cancer respectifs de 41, 15, 6,3 and 0,84 mg/kg/jour dans l'air (VAPCD 1998).

Annexe 6 : Brise de mer, phénomène météorologique local (Marris, 2012).

Dans le cas particulier d'un milieu côtier comme c'est le cas notamment sur le littoral dunkerquois, la redistribution verticale des particules peuvt être influencée par les épisodes de brises de mer. Ce phénomène peut être responsable notamment d'épisodes ponctuels de pollution en empêchant la dispersion des polluants (Rimetz-Planchon *et al.,* 2008).

La circulation de la brise de mer est générée en situation ensoleillée et par vent faible, par la différence de température entre la mer et la terre plus chaude. Un gradient de température est créé produisant un gradient de pression entre la mer et la terre entraînant la propagation d'un courant d'air marin vers la terre. L'intensité de la brise dépend principalement du gradient thermique établi. Comme l'illustre le cas idéal présenté sur la figure ci-dessous, la brise de mer est constituée d'un front séparant l'air marin de l'air continental, suivi d'une tête de brise où règne une forte turbulence et du courant de brise constitué de l'air marin (Nakane and Sasano, 1986).

La brise de mer peut s'étendre horizontalement plus ou moins loin vers l'intérieur des terres (20-200km). Lorsque la masse d'air marine se déplace de la surface froide de la mer vers la surface plus chaude de la terre, une couche convective se forme. Cette couche convective, plus froide que son environnement, est appelée couche limite interne thermique (TIBL). La hauteur de la TIBL croît progressivement de la côte vers l'intérieur des terres. La formation de cette couche entraine une réduction de la hauteur du mélange des polluants et les piège dans une couche peu épaisse. Un courant de retour en direction de la mer peut se développer au dessus du courant de brise créant une zone de cisaillement où l'écoulement change de direction allant de la terre vers la mer (Finkele *et al.,* 1995; Skakalova *et al.,* 2003).

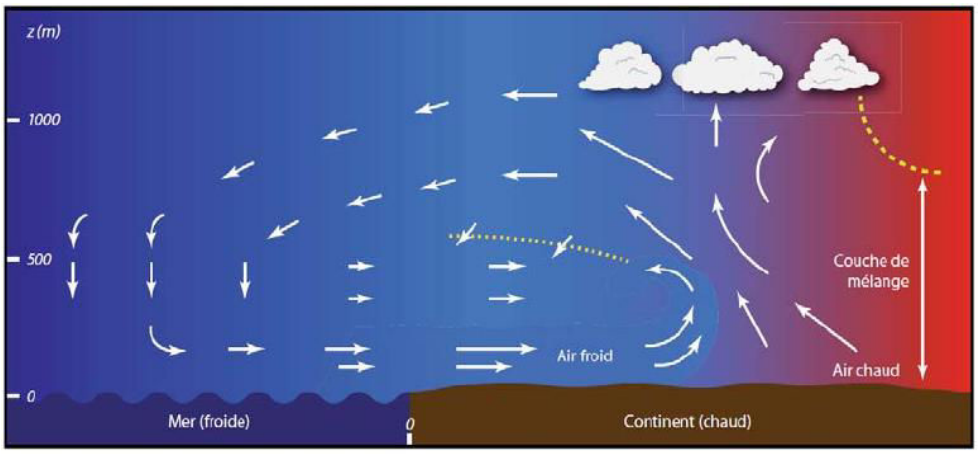
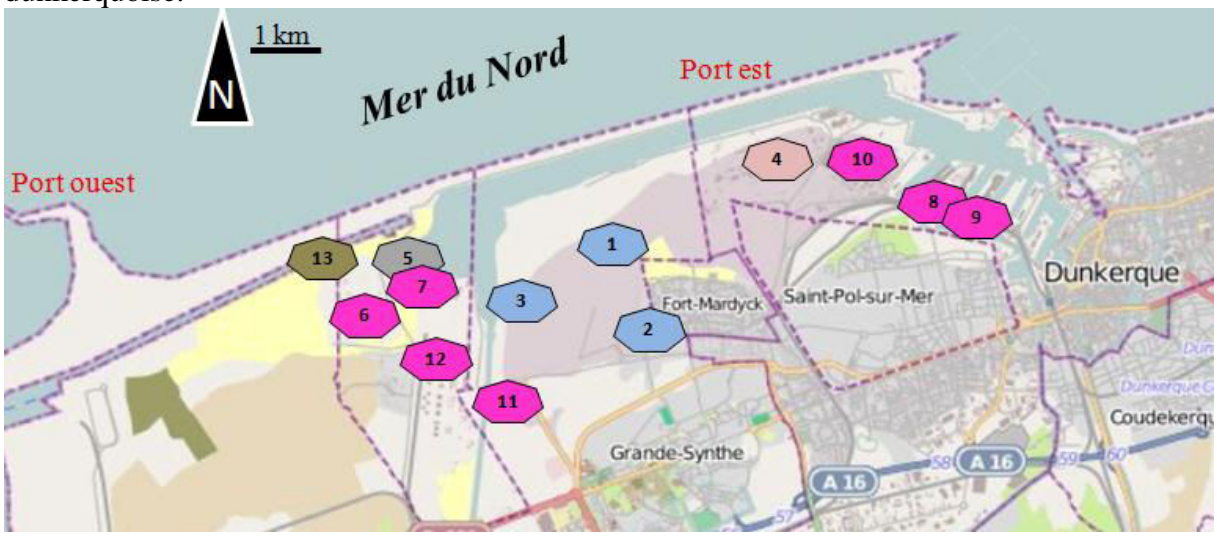


Schéma représentatif d'une structure idéale de brise de mer (Stull, 1988).

Annexe 7: Localisation des principaux établissements industriels implantés dans la zone dunkerquoise.



Classement par secteurs d'activité (rapport IRE DRIRE, 2007 – adapté de Crenn 2013)

Etablissement	Commune	Activité	Production	Emissions Ps totales (t/an)
Sidérurgie – métallurgie – fonderie				
Arcelor Mittal Dunkerque **(1)**	Dunkerque	Sidérurgie, métallurgie, coke	6 124 957 T	2 850*
GTS industries **(2)**	Grande Synthe	Laminage de tôles fortes	725 000 T	16,14
Glencore **(3)**	Grande Synthe	Production de ferromanganèse	139 533 T	261*
Energie				
Dk6 **(4)**	Dunkerque	Production d'électricité	2 860 GWh	98,88
Verre – matériaux				
Kerneos **(5)**	Dunkerque	Fabrication d'Aluminates de calcium	-	4,78
Chimie – parachimie – pétrole				
Polimeri Europa France Dunes **(6)**	Loon Plage	Pétrochimie	353 890 T	64,61
Polimeri Europa France Fortelet **(7)**	Loon Plage	Pétrochimie	-	-
Rubis Terminal Môle v **(8)**	Dunkerque	Dépôts de pétrole, produits dérivés ou gaz naturel	-	-
Rubis Terminal Unican **(9)**	Dunkerque	Dépôts de pétrole, produits dérivés ou gaz naturel	-	-
Société de raffinerie de Dunkerque **(10)**	Dunkerque	Raffinages de pétrole, carburants et lubrifiants	1 014 445 T	244,60
Sogif Groupe Air Liquide **(11)**	Grande Synthe	Production des gaz de l'air	-	-
Total France – Raffinerie des Flandres **(12)**	Mardyck	Raffinages de pétrole, carburants et lubrifiants	-	174,00
Plastique				
Polychim Industrie **(13)**	Loon Plage	Fabrication de matières plastiques de base	-	-

* IREP: http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php

Annexe 8 : Paramètres mesurés, instruments et partenaires associé au projet NANO-INDUS.

Espèces/paramètres visées	Matériel	Résolution temporelle	Partenaire
Particules de 10 nm à 1 µm : distribution en taille et en nombre *In Situ*	SMPS	≈ 6 min (continu)	LPCA (Dunkerque)
Particules de 0,3 à 2,5 µm	OPC	≈ 5 min (continu)	
Nombre de particules	CPC	≈ 5 min (continu)	
Morphologie et analyse élémentaire des particules individuelles en mode automatique	Impacteur en cascade 3 étages	≈ 20min (ponctuel)	
Particules non-réfractaires (organiques dont HAP, inorganiques majeurs) de 50 nm à 1 µm : concentrations massiques, distribution en taille *In Situ*	HR-ToF-AMS	≈ 4 min (continu)	Mines Douai
$PM_{2.5}$: concentrations massiques *In Situ*	Jauge beta	≈ 1h (continu)	
Carbone élémentaire (EC) et carbone organique (OC)	Préleveur Partisol (filtres)	≈ 24h (continu)	
Analyse des majeurs et métaux traces, tests de bioaccessibilité et extraction séquentielle	***Impacteur en cascade 3 étages***	***24 – 48 h (continu)***	
	Impacteur en cascade sur 13 étages (filtres)	***24 – 48 h (continu)***	
Echantillonnages spécifiques aux tests de bioaccessibilité	***Barbotage (solution Gamble)***	***24 – 48 h (ponctuel)***	
Particules réfractaires (métaux, ions majeurs) de 100 nm à 3 µm, *In Situ*	A-ToF-MS	≈ 5 min (continu)	UCC (Irlande)
Particules de 10 nm à 500 nm : distribution en taille et en nombre *In Situ*	SMPS	≈ 6 min (continu)	
Phase gazeuse			
Espèces gazeuses d'affinités protoniques supérieures à celle de l'eau (alcènes, alcools, esters, cétones, aldéhydes, nitriles, etc.)	PTR-MS	≈ 5 min (continu)	PC2A (Lille)
SO_2, NO_x, O_3, CO	Analyseurs automatiques	≈ 15 min ± (continu)	LPCA (Dunkerque)
Alcanes (C9-C16) et aldéhydes (C9-C11) lourds	Préleveur automatisé (cartouches d'adsorbants)	≈ 2h (continu)	Mines Douai
CO_2	Analyseur automatique	≈ 1 min (continu)	
Dynamique atmosphérique			
Suivi du panache, hauteur de la Couche Limite Atmosphérique (CLA)	LIDAR aérosols	≈ 5 min (continu)	LPCA (Dunkerque)
Turbulence, vitesse et direction du vent au sein de la CLA	Anémomètre ultrasonique	≈ 5 min (continu)	
Pression, température, humidité relative	Station météo	≈ 5 min (continu)	
Turbulence, profil vertical du vent	SODAR	(continu)	

Annexe 9 : Développement d'une méthode de prélèvement par barbotage.

Dispositif expérimental mis en place lors des campagnes tests

Le dispositif est constitué d'une tête de prélèvement de $PM_{2,5}$ (Figure 1) suivie de 3 flacons laveurs (placés en série), contenant chacun 100 ml de solution, afin de pouvoir piéger quantitativement toutes les PM. Le flux d'air sortant des flacons laveurs passe par un flacon vide pour piéger les gouttelettes de solution. Ensuite, un desséchant placé en amont de la pompe, permet de sécher le flux d'air et d'éviter ainsi à cette dernière de s'abimer par accumulation d'eau. Deux dispositifs avec des solutions de barbotage différentes (eau ultra-pure et solution Gamble) ont été utilisés en parallèle à un débit de 3 l/min pendant 24 h sur le même site (EMD-Douai), pour une campagne test de collecte de PM.

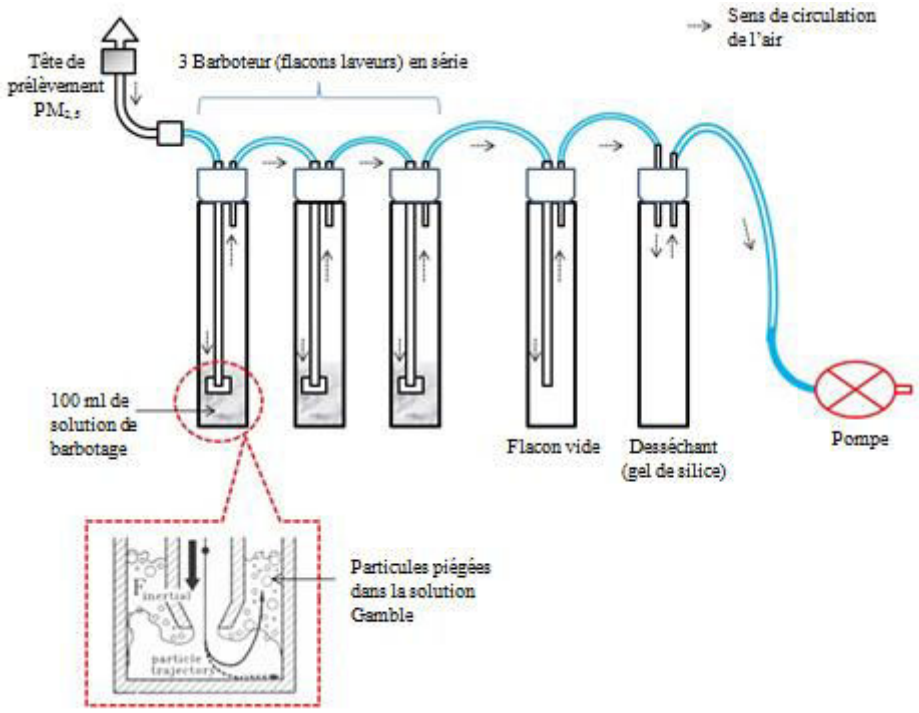


Figure 1: Dispositif de prélèvement par barbotage.

Optimisation de la méthode par barbotage

Ces expériences de test en laboratoire et sur le terrain (voir annexes) semblent confirmer une faible efficacité de piégeages des PM, notamment les PM_1. Or des travaux récents (Niu *et al.,* 2010) ont montré que la bioaccessibilité des métaux augmente avec la diminution de la taille des particules. Afin d'améliorer l'efficacité de piégeages des particules les plus fines, nous avons mis au point un système permettant d'augmenter le temps de contact entre les particules et la solution et d'améliorer ainsi l'efficacité de captage des PM. Pour cela, des billes en téflon sont introduites dans les flacons laveurs. Deux types de billes de diamètres différents ont été testés séparément : 2 et 4 mm. Les billes de 4 mm semblent plus appropriées car les billes de 2 mm forment un ensemble trop compact qui est propulsé vers le haut par le flux d'air (3 l/mn). Tout en permettant de réduire le volume de solution (50 mL) afin d'augmenter

le ratio signal/bruit au niveau des concentrations élémentaires, ces billes vont augmenter le temps de remontée des particules (Figure 2) en constituant des obstacles pour ces dernières.

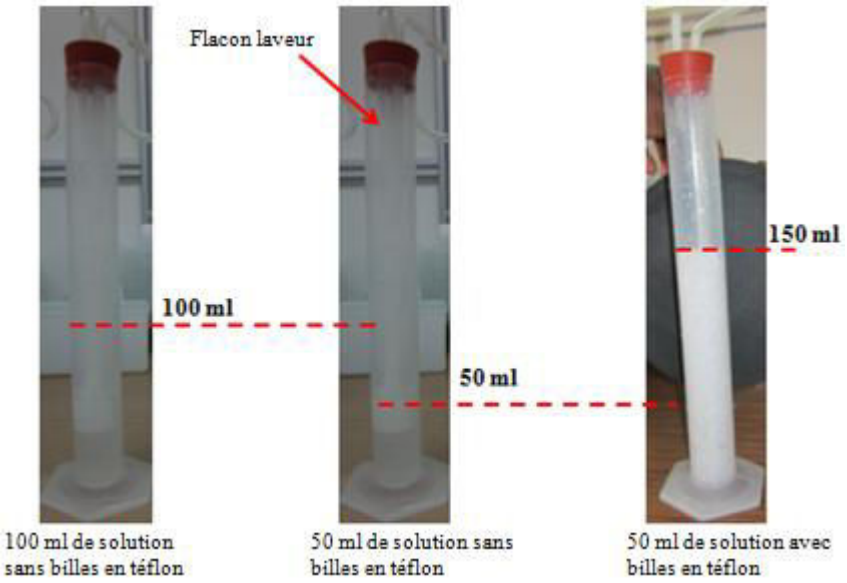


Figure 2 : Système flacon laveur – billes en téflon permettant d'améliorer l'efficacité de captage des PM_1.

Il est cependant nécessaire de s'assurer que les billes en téflon n'apportent pas de contamination. Des tests de blancs sont donc réalisés pour vérifier le niveau de contamination dans les flacons laveurs. Après une imprégnation dans l'eau acidifiée (4 % HNO_3) pendant 24 h, les billes sont rincées plusieurs fois avec de l'eau ultrapure (18 MΩ). Les premiers résultats montrent des niveaux de contamination très élevés notamment en Zn, Ni, Cu (Figure 3). Pour améliorer les blancs, les billes ont fait l'objet d'une série de nettoyage aux ultrasons avec une alternance bain acide fort (10 % HNO_3) - acide faible (2 % HNO_3) – bain eau ultrapure, de 30 min chacun. Entre chaque bain aux ultrasons, les billes sont rincées 3 fois avec l'eau ultrapure puis stockées dans l'eau ultrapure pendant 48 h. Des essais de blancs sont ensuite réalisés avec de l'eau ultrapure à deux pH différents (7,4 et 1,8).

La figure 3 montre les résultats de 15 éléments analysés par ICP-MS. On observe une diminution très nette de la quantité de Zn, Ni, Cu, Mn et Co après les bains ultrasoniques. Pour ces métaux, les quantités sont cependant plus élevées dans l'eau à pH 1,8 qu'à pH 7,4.

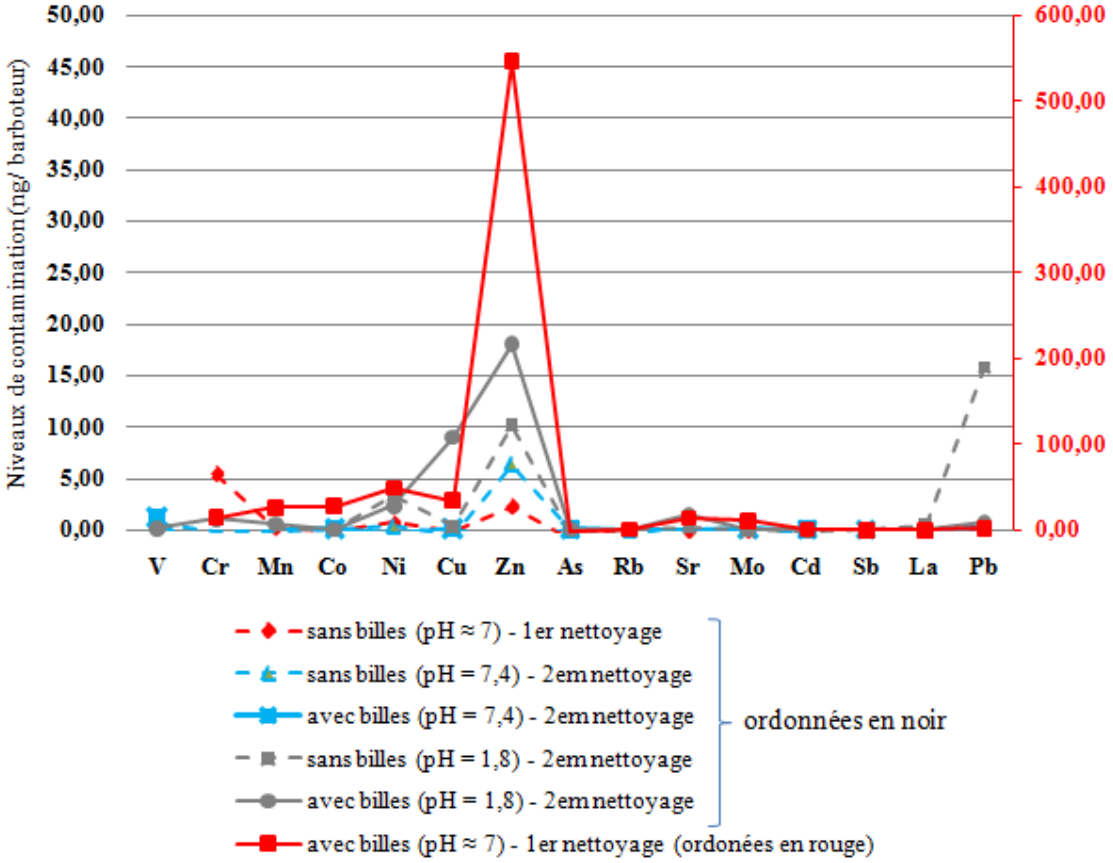


Figure 3: Niveaux de contamination des blancs de barbotage (1er nettoyage : avant bains ultrasoniques ; blancs à 2ème nettoyage : bains ultrasoniques).

Annexe 10 : Les détails du programme de prélèvement durant la campagne intensive sont donnés en annexe 10.

	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M
Date	15-mai	16-mai	17-mai	18-mai	19-mai	20-mai	21-mai	22-mai	23-mai	24-mai	25-mai	26-mai	27-mai	28-mai	29-mai	30-mai	31-mai	01-juin	02-juin	03-juin	04-juin	05-juin	06-juin
Vents NE-E																							
Impacteur 3 étages (0,1µm)	1	2	3	4	5		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		16	17		18		
Impacteur 3 étages (1µm)	1		2		3		4		5	6		7		8		9		9	10		11		
Impacteur 13 étages		1		2		3		4	5		6		7		8		9	10		11		12	
Barbotage en milieu Gamble																							

Annexe 11

Annexe 11.a : Reproductibilité des analyses calculées à partir des matériaux certifiés de référence NIST SRM 1648a.

NIST SRM 1648a (µg/g)				
Eléments	Valeurs mesurées (n=29)		Valeurs certifiées	Recouvrement (%)
	moy ± $S_{reproductibilité}$	CV (%)	moy ± $S_{reproductibilité}$	
Al	35854±2716	8,0	34496±4783	104±8
As	134,7±9,9	5,8	115,5±3,9	116±8
Ba	706±40	6,7	828±90	96±6
Ca	62613±5986	10,0	58733±8145	106±10
Cd	79,3±5,4	14,6	73,7±2,3	106±7
Co	18,1±1,3	6,7	17,93±0,68	101±7
Cr	245±36	6,4	402±13	61±9
Cu	640±43	12,8	610±70	105±7
Fe	40272±4459	11,0	39424±1468	102±11
K	11949±2041	16,0	10620±2033	113±19
La	32,3±2,1	4,6	39±3	77±5
Mg	8949±1256	14,0	8176±562	109±15
Mn	830±106	7,8	790±44	106±13
Mo	16,7±1,7	13,5	-	-
Na	4223±564	13,0	4240±60	100±13
Ni	90,2±6,4	7,0	81,1±6,8	110±8
Pb	6261±287	9,7	6587±913	96±4
Rb	46,3±2,7	7,6	51,0±1,5	89±5
Sb	48,3±3,8	9,6	45,4±1,4	107±8
Sr	208±28	11,1	215±17	97±13
Ti	3808±407	23,0	4021±86	95±10
V	127±14	16,6	127±11	100±11
Zn	5494±263	4,8	4800±270	114±5

Annexe 11.b : Limites de Détection Analytique (LDa) et Limites de Quantification Méthodologique (LQm) des 23 éléments analysés par ICP-MS et par ICP-AES

	LDa (n = 10)	Filtre en polycarbonate (n = 7)		Filtre en teflon (n = 5)	
		LQm filtre 25mm	LQm filtre 47mm	LQm filtre 25mm	LQm filtre 47mm
ICP-MS	ng/L	ng/filtre		ng/filtre	
As	6	0,4	0,5	4,3	2,8
Ba	5	2,4	4,6	8,5	20,5
Cd	1,8	0,4	0,7	4,4	1,2
Co	1,1	0,9	1,5	0,6	1,2
Cr	75	6	8	14	33
Cu	1,3	3,4	3,8	8,3	7,2
La	0,17	0,12	0,43	0,16	0,13
Mn	5	2,3	1,2	7,8	11,7
Mo	4	1,3	2,2	2,2	2,5
Ni	1,8	14	23	38	67
Pb	5	2,3	2,4	1,7	2,0
Rb	0,5	0,2	0,4	1,1	1,5
Sb	0,4	0,9	1,2	0,7	1,4
Sr	0,3	3,1	3,0	1,1	1,5
Ti	14	17	104	57	64
V	19	6	16	12	11
Zn	230	36	47	26	42
ICP-AES	µg/L	µg/filtre		µg/filtre	
Al	7	7	9	4	8
Ca	10	0,7	0,5	0,5	0,9
Fe	7	3,3	5,2	2,4	2,1
K	12	20	18	17	17
Mg	0,5	0,1	0,2	3,9	4,0
Na	15	46	50	12	12

Annexe 11.c : Justesse des analyses calculées à partir des solutions certifiées de référence (QC).

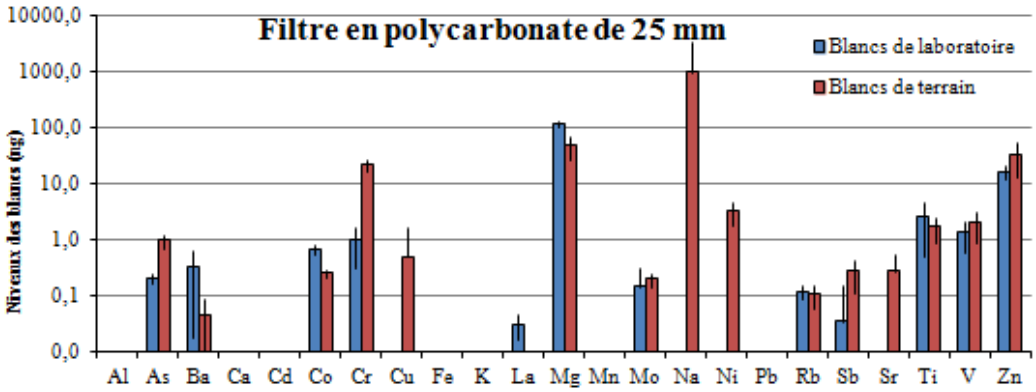
1 . Calcul de répétabilité

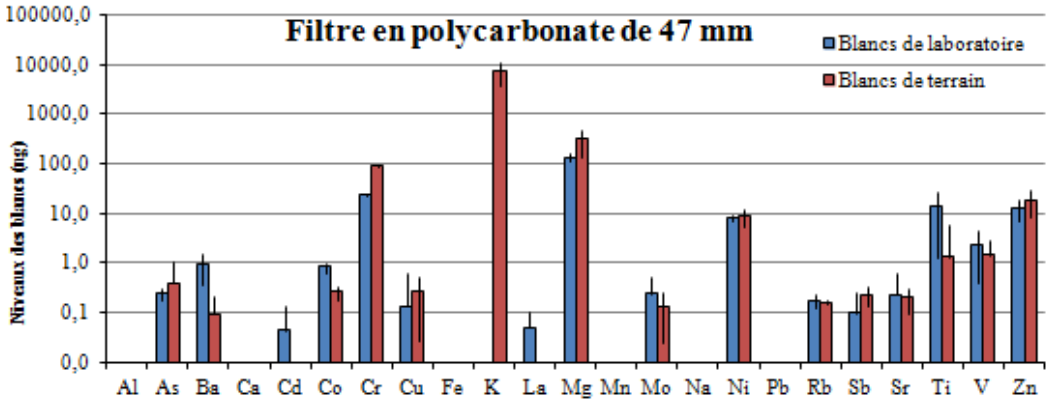
Analyse par ICP-MS	QC4 : 400 ng/L (n = 10)				QC33 : 400 ng/L (n = 10)			
	moy	$S_{répétabilité}$	CV (%)	Recouvrement (%)	moy	$S_{répétabilité}$	CV (%)	Recouvrement (%)
As	443	18	4	110 ± 5	431	12	3	108 ± 3
Ba	390	8	2	97 ± 2	392	12	3	98 ± 3
Cd	424	12	3	106 ± 3	423	14	3	106 ± 4
Co	407	11	3	102 ± 3	407	6	2	102 ± 2
Cr	415	15	4	104 ± 4	393	5	1	98 ± 1
Cu	429	8	2	107 ± 2	422	6	1	107 ± 1
La	-	-	-	-	376	15	4	94 ± 4
Mn	407	7	2	102 ± 2	398	6	1	99 ± 1
Mo	392	7	2	98 ± 2	380	6	2	95 ± 2
Ni	423	15	3	106 ± 4	417	7	2	104 ± 2
Pb	399	15	4	100 ± 4	394	19	5	99 ± 5
Rb	-	-	-	-	415	9	2	104 ± 2
Sb	420	17	4	105 ± 4	413	16	4	103 ± 4
Sr	-	-	-	-	406	8	2	101 ± 2
Ti	380	19	5	95 ± 5	380	29	8	95 ± 7
V	404	11	3	101 ± 3	399	10	3	99 ± 3
Zn	432	29	7	108 ± 7	420	16	4	105 ± 4
Analyse par ICP-AES	**QC4 : 100 µg/L (n = 10)**							
	moy	$S_{répétabilité}$	CV (%)	Recouvrement (%)				
Al	104	4	3	104 ± 4				
Ca	103	1	1	103 ± 1				
Fe	107	2	2	107 ± 2				
K*	936	6	1	94 ± 1				
Mg	99	2	2	99 ± 2				
Na	100	8	8	100 ± 8				

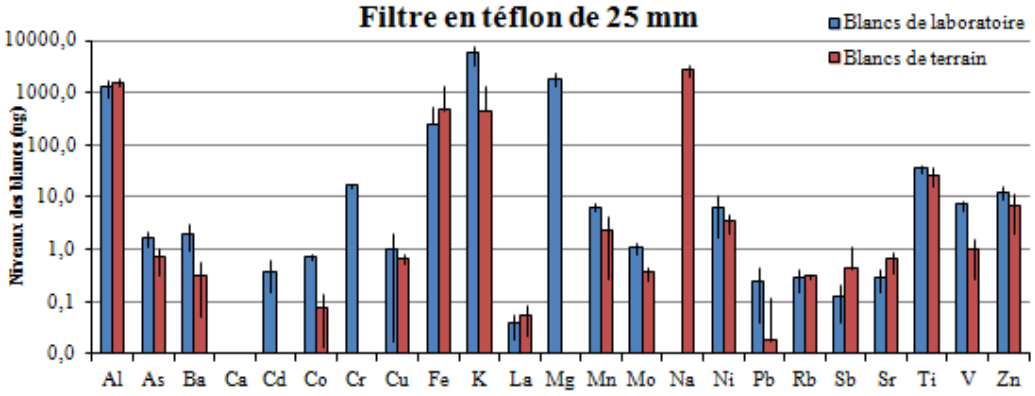
2. Calcul de reproductibilité

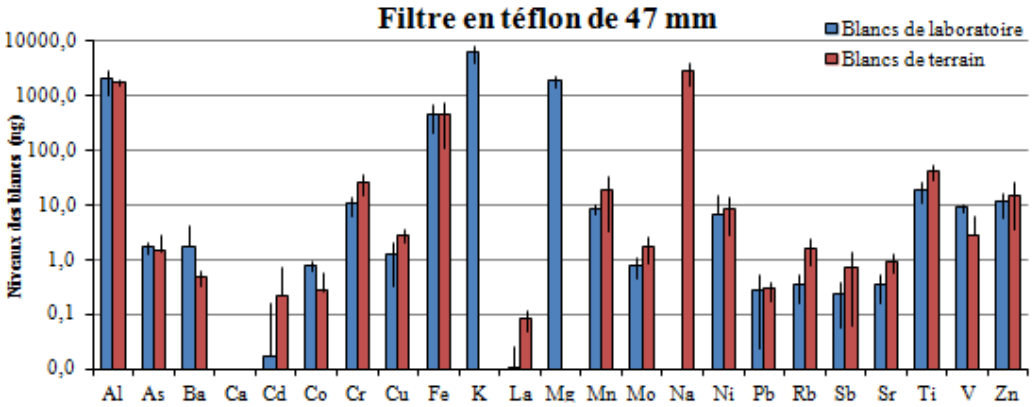
Analyse par ICP-MS	QC4 : 400 ng/L (n = 50)				QC33 : 400 ng/L (n = 50)			
	moy	$S_{reproductibilité}$	CV (%)	Recouvrement (%)	moy	$S_{reproductibilité}$	CV (%)	Recouvrement (%)
As	391	41	10	98 ± 10	393	27	7	98 ± 7
Ba	388	22	6	97 ± 6	380	20	5	95 ± 5
Cd	377	45	12	94 ± 11	398	18	4	100 ± 4
Co	391	45	12	98 ± 11	409	18	4	102 ± 4
Cr	411	63	15	103 ± 16	391	24	6	97 ± 6
Cu	384	44	11	96 ± 11	398	21	5	99 ± 5
La	-	-	-	-	383	23	6	96 ± 6
Mn	401	39	10	100 ± 10	402	25	6	100 ± 6
Mo	388	22	6	97 ± 6	389	15	4	97 ± 4
Ni	399	45	11	100 ± 11	411	20	5	103 ± 5
Pb	390	27	7	97 ± 7	386	30	8	96 ± 7
Rb	-	-	-	-	402	17	4	101 ± 4
Sb	374	42	11	93 ± 11	383	30	8	96 ± 7
Sr	-	-	-	-	399	19	5	100 ± 5
Ti	398	47	12	99 ± 12	397	42	10	99 ± 10
V	391	32	8	98 ± 8	392	32	8	98 ± 8
Zn	406	51	12	102 ± 13	416	51	12	104 ± 13
Analyse par ICP-AES	**QC4 : 100 µg/L (n = 50)**							
	moy	$S_{reproductibilité}$	CV (%)	Recouvrement (%)				
Al	109	8	7	109 ± 8				
Ca	105	5	5	105 ± 5				
Fe	104	5	5	104 ± 5				
K*	953	69	7	95 ± 7				
Mg	104	7	6	104 ± 7				
Na	102	15	14	102 ± 15				

3. Comparaison des niveaux de blancs de laboratoire et de terrains (n = 6).









Annexe 12 : Incertitudes relative des mesures ($\mathbf{u}_{(c)}$) pour les 23 éléments analysés.

Eléments	U fidélité (%) (n=10)	U justesse (%) (n=29)	Ud (%)		U contamination (%)		$u_{(c)}$ (%)	
			12L/min	30L/min	12L/min	30L/min	12L/min	30L/min
Al	0,95	14	3	1			18	16
As	5,73	4	3	1	3,82	3,80	16	14
Ba	2,64	11	3	1	0,03	0,03	16	15
Ca	0,32	14	3	1			17	15
Cd	3,77	3	3	1			10	8
Co	3,41	4	3	1	2,07	2,06	12	11
Cr	4,85	4	3	1	6,56	6,53	18	16
Cu	2,68	12	3	1			17	15
Fe	0,63	14	3	1			18	16
K	0,32	14	3	1			18	16
La		8	3	1			11	9
Mg	0,63	14	3	1	0,83	0,82	19	17
Mn	2,37	6	3	1			11	10
Mo	2,28		3	1	0,71	0,71	6	4
Na	2,53	3	3	1	6,55	6,52	15	13
Ni	4,67	9	3	1	1,55	1,54	18	16
Pb	4,83	14	3	1			22	20
Rb		3	3	1	0,23	0,23	6	4
Sb	5,44	3	3	1	1,79	1,78	14	12
Sr		8	3	1	0,37	0,37	12	10
Ti	6,02	3	3	1	0,53	0,53	12	11
V	3,34	9	3	1	0,95	0,95	16	14
Zn	9,30	6	3	1	2,72	2,71	21	19

Ufidélité est calculée à partir des QC4.

Ujustesse est calculée à partir des NIST 1648a.

12 et 30 L/min sont les débits de prélèvement lors des campagnes.

$u_{(c)}$: incertitude type composée

Ud : l'incertitude-type liée au volume d'échantillonnage (d : débit)

Annexe 13: Validation de la méthode d'estimation de la bioaccessibilité (solution Gamble).

Limite de détection et de quantification

	LDa (n = 10)	Filtre en polycarbonate (n = 6)	
		LQm filtre 25mm	LQm filtre 47mm
ICP-MS	ng/L	ng/filtre	
Ba	8,5	9,8	8,2
Cd	7,0	0,6	0,6
Co	4,5	8,0	8,1
Cu	28	15	13
La	0,6	0,5	1,9
Mn	21	14	44
Mo	5,5	2,8	1,3
Ni	45	15	12
Pb	6,0	3,0	4,0
Rb	5,8	0,9	1,0
Sb	1,5	0,7	1,6
Ti	40	64	87
Zn	180	28	20
ICP-AES	µg/L	µg/filtre	
Al	12	4,0	4,7
Fe	42	11,2	11,9
K	27	66	57
Mg	21,3	1,45	0,78

Justesse d'analyse

Analyse par ICP-MS	QC4				QC33			
	moyenne	Ecart-type	CV (%)	Recouvrement (%)	moyenne	Ecart-type	CV (%)	Recouvrement (%)
Ba	397	12	3	99 ± 3	401	7	2	100 ± 2
Cd	405	11	3	101 ± 3	408	12	3	102 ± 3
Co	417	15	4	104 ± 4	420	12	3	105 ± 3
Cu	367	43	12	92 ± 11	363	48	13	91 ± 12
La	-	-	-	-	389	4	1	97 ± 1
Mn	438	36	8	109 ± 9	435	42	10	109 ± 10
Mo	413	22	5	103 ± 6	432	70	16	108 ± 17
Ni	478	67	14	119 ± 17	461	67	14	115 ± 17
Pb	397	19	5	99 ± 5	399	32	8	100 ± 8
Rb	-	-	-	-	389	27	7	97 ± 7
Sb	406	6	1	101 ± 1	405	9	2	101 ± 2
Ti	432	36	8	108 ± 9	424	22	5	106 ± 5
Zn	372	31	8	93 ± 8	369	41	11	92 ± 10
Analyse par ICP-AES	moyenne	Ecart-type	CV (%)	Recouvrement (%)				
Al	106	4	3	106 ± 4				
Fe	106	1	1	106 ± 1				
K	1010	29	3	101 ± 3				
Mg	107	3	2	107 ± 3				

Validation des tests d'extraction de la fraction bioaccessible par la solution Gamble : Calcul du taux de recouvrement à partir des matériaux certifiés de référence NIST SRM 1648a.

NIST SRM 1648a (µg/g)					
	Valeurs mesurées (n=12)			Valeurs certifiées	Recouvrement (%)
	Soluble	Résiduelle	Soluble + Résiduelle		
Al	8214±5783	27754±5038	35968±6717	34496±4783	102±19
Ba	87±29	596±39	683±48	828±90	93±7
Cd	34,6±11,7	38,1±17	72,7±7,1	73,7±2,3	97±9
Co	8,0± 2,2	11,8±4,3	19,8±2,6	17,93±0,68	109±14
Cu	330,2±30,8	219,3±41,0	503,7±155,3	610±70	83±25
Fe	1642±927	33075±5874	34443±5218	39424±5467	92±13
K	6967±5511	9365±3386	14771±3325	10620±1473	108±24
La	1,4±0,8	28,3±2,2	27,7±8,6	39±3	65±20
Mg	2883±749	4821±271	7704±889	8176±1133	86±10
Mn	216±69	502±145	658±217	790±44	84±27
Mo	10,0±1,1	7,1±0,8	17,1±1,6	-	-
Ni	41,6±5,8	61,7±5,2	103,3±10,3	81,1±6,8	125±13
Pb	1532±403	4662±599	6194±445	6587±913	95±6
Rb	7,4±0,6	32,4±4,9	36,4±11,9	51,0±1,5	70±23
Sb	14,5±1,8	26,2±3,8	40,7±4,1	45,4±1,4	91±9
Sr	107,6±25	54,8±5,0	162,4±26,2	215±17	76± 15
Ti	219±69	2851±646	3070±631	4021±86	77±15
Zn	1722±535	2648±924	4369±491	4800±270	92±10

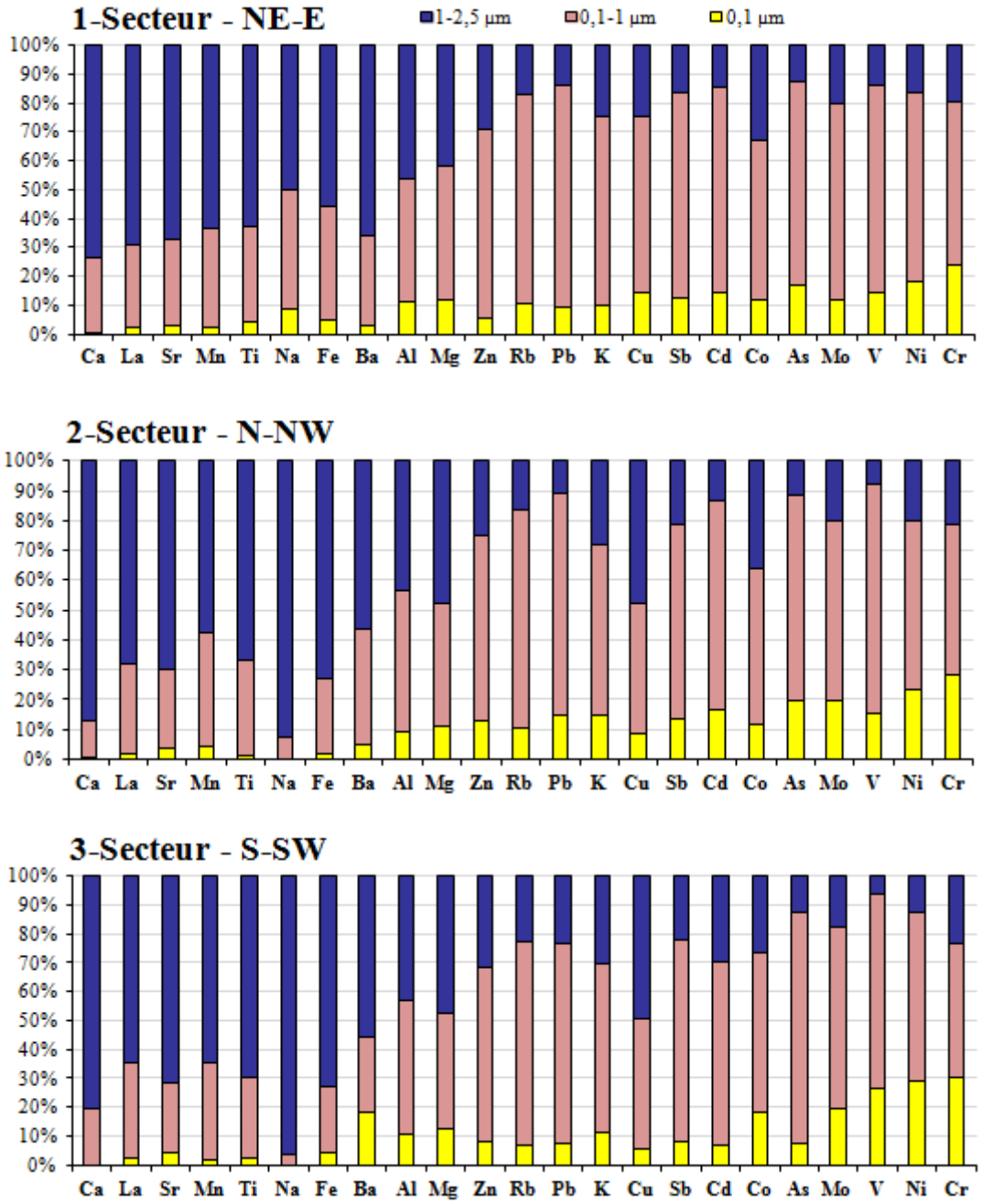
Annexe 14 : Validation des tests d'extraction séquentielle : Calcul du taux de recouvrement à partir des matériaux certifiés de référence NIST SRM 1648.

	Concentrations mesurées (µg/g) (n = 9)										Concentrations théoriques (µg/g)		R (%)	
	F1		F2		F3		F4		TOTALE					
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
ICP-MS														
Ba	215,9	33,2	306,5	29,5	45,7	10,7	56,4	8,4	624,5	33,0	828	90	75	4
Cd	54,0	3,5	10,5	1,5	5,1	0,8	5,0	1,9	74,5	4,0	73,7	2,3	101	5
Co	5,9	0,4	1,0	0,2	1,5	0,3	2,6	0,5	11,1	0,6	17,93	17,93 ± 0,68	62	3
Cu	247,3	17,2	160,8	14,1	135,6	22,3	24,6	5,9	568,3	37,9	610	70	93	6
La	4,1	0,7	7,7	1,1	3,7	1,1	7,9	4,6	23,5	5,1	39	3	60	13
Mn	338,9	20,9	114,5	40,8	89,2	21,5	102,2	28,5	644,8	70,1	790	44	82	9
Mo	9,7	0,7	1,8	0,2	2,3	0,4	1,3	0,2	15,1	0,6	-	-	-	-
Ni	32,9	2,1	4,7	0,6	10,2	3,0	13,3	2,4	61,0	5,1	81,1	6,8	75	6
Pb	2460,6	380,7	3600,8	337,8	178,7	49,3	34,5	13,3	6274,5	195,8	6587	913	95	3
Rb	28,4	2,4	6,1	0,6	4,4	1,0	11,6	2,3	50,5	2,8	51	1,5	99	5
Sb	16,7	1,5	7,1	0,5	-	-	5,7	1,6	27,6	1,6	45,4	1,4	61	4
Ti	183,4	39,1	181,0	39,1	1297,4	321,1	1743,2	346,4	3405,0	495,8	4021	86	85	12
Zn	3332,5	196,3	391,2	61,8	216,8	43,7	218,5	78,0	4159,0	216,0	4800	270	87	5
ICP-AES														
Al	2829	1190	6368	1153	4633	1615	11020	1778	24850	1434	33207	1787	75	11
Fe	2838	1996	8225	4328	6417	4454	11723	7384	29204	8911	37846	7686	77	13
Mg	2314	1002	4151	2985	1174	1059	977	1014	8616	4154	9612	3127	90	17

Annexe 15: Valeurs des concentrations élémentaires mesurées selon les directions des vents pour les différentes fractions granulométriques.

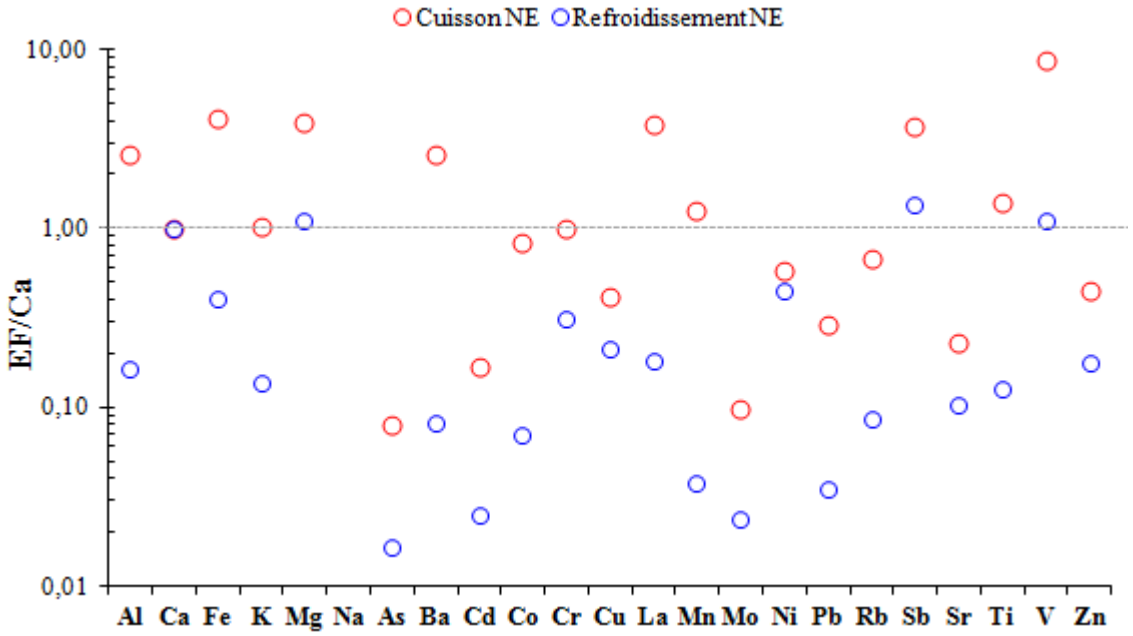
	Concentration moyenne (ng/m3)dans les PM2,5						*Concentration moyenne (ng/m3)dans les PM1*						*Concentration moyenne (ng/m3)dans les PM0,1*					
	NE-E		*N-NW*		*S-SW*		*NE-E*		*N-NW*		*S-SW*		*NE-E*		*N-NW*		*S-SW*	
	moy-	*ecrt-*	*moy-*	*ecrt-*	*moy-*	*ecrt-*	*moy-*	*ecrt-*	*moy-*	*ecrt-*	*moy-*	*ecrt-*	*moy-*	*ecrt-*	*moy-*	*ecrt-*	*moy-*	*ecrt-*
Na	1413,5	359,7	254,3	117,9	71,7	45,7	1048,3	239,0	19,3	27,3	1,2	1,9	179,6	90,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe	1338,1	1008,5	160,1	65,7	131,0	59,9	571,9	434,9	72,5	49,5	49,1	36,4	55,1	46,4	4,2	5,3	10,1	10,0
Ca	682,8	415,1	161,0	74,0	159,0	63,4	155,5	110,6	46,6	16,4	28,1	14,2	2,3	4,0	1,1	1,6	0,2	0,3
K	617,2	114,2	352,1	96,9	234,3	52,8	466,9	109,8	238,7	78,3	171,5	46,7	58,3	42,8	44,6	31,1	27,4	17,4
Al	428,0	98,6	247,1	42,4	210,0	83,9	209,6	48,9	136,9	24,5	123,2	57,7	41,3	3,7	23,2	5,3	23,6	7,2
Mn	408,3	256,8	146,1	77,8	74,2	43,3	154,1	103,3	45,2	16,8	27,5	15,1	7,2	4,9	1,4	0,9	1,7	0,6
Mg	290,9	60,0	183,9	27,3	184,6	65,8	163,8	44,9	86,2	8,8	109,3	54,9	31,7	14,6	18,2	0,6	27,8	13,2
Zn	153,4	76,1	27,8	19,9	27,1	15,1	110,9	60,0	18,4	12,1	20,3	11,9	5,3	3,0	3,4	2,5	2,0	0,7
Pb	54,6	23,5	15,7	8,0	9,4	3,4	47,2	20,9	12,7	6,8	8,0	3,0	4,5	2,9	2,6	1,9	0,9	0,3
V	16,7	6,6	5,3	2,1	5,1	4,0	13,7	6,0	4,9	2,1	4,8	3,8	2,4	1,0	1,3	0,5	1,3	1,2
Cr	16,7	3,9	17,0	2,6	18,9	4,8	13,2	3,1	13,6	2,8	15,0	3,1	3,8	0,9	5,0	0,7	5,2	1,8
Ti	14,5	6,7	5,4	2,2	6,0	2,5	5,0	2,7	1,9	1,1	2,4	1,0	0,5	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2
Ni	14,5	4,8	5,5	1,6	5,7	2,8	11,8	4,1	4,8	1,6	4,9	2,4	2,2	0,9	1,5	0,5	1,6	1,0
Ba	9,0	5,7	2,0	0,3	2,5	1,9	2,8	1,7	0,7	0,1	1,4	1,4	0,2	0,1	0,1	0,0	0,8	1,2
Cu	8,7	3,1	3,2	1,3	2,9	1,5	6,6	2,4	1,7	0,9	1,9	1,5	1,2	0,6	0,2	0,1	0,5	0,5
Rb	5,52	3,01	1,44	0,85	0,69	0,30	4,58	2,50	1,25	0,84	0,59	0,26	0,48	0,33	0,29	0,21	0,05	0,03
Mo	3,21	1,69	0,94	0,34	0,98	0,40	2,55	1,38	0,76	0,28	0,85	0,39	0,33	0,17	0,16	0,05	0,17	0,06
Sr	2,59	1,23	0,81	0,15	0,73	0,25	0,78	0,36	0,21	0,04	0,25	0,09	0,06	0,02	0,02	0,00	0,03	0,02
As	2,17	0,57	1,65	1,17	1,24	0,68	1,88	0,50	1,51	1,18	1,15	0,66	0,40	0,17	0,27	0,27	0,15	0,09
Cd	2,17	1,55	0,83	0,76	0,25	0,09	1,87	1,36	0,68	0,64	0,20	0,08	0,16	0,11	0,23	0,27	0,03	0,02
Sb	0,97	0,27	0,49	0,15	0,73	0,32	0,79	0,22	0,38	0,11	0,62	0,28	0,12	0,07	0,04	0,02	0,09	0,04
Co	0,78	0,20	0,31	0,04	0,29	0,12	0,50	0,13	0,19	0,04	0,21	0,09	0,08	0,02	0,04	0,01	0,05	0,03
La	0,34	0,09	0,12	0,03	0,13	0,09	0,09	0,03	0,04	0,01	0,05	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Annexe 16 : Distributions granulométriques des 23 éléments analysés dans les $PM_{2,5}$ collectées en champ proche en fonction des directions des vents (NE-E, N-NW et S-SW).

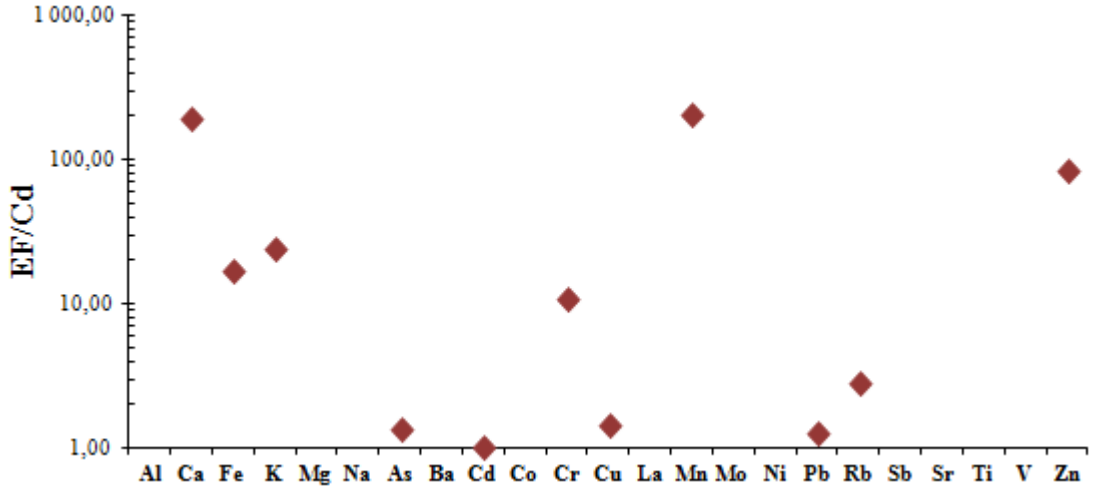


Annexe 17

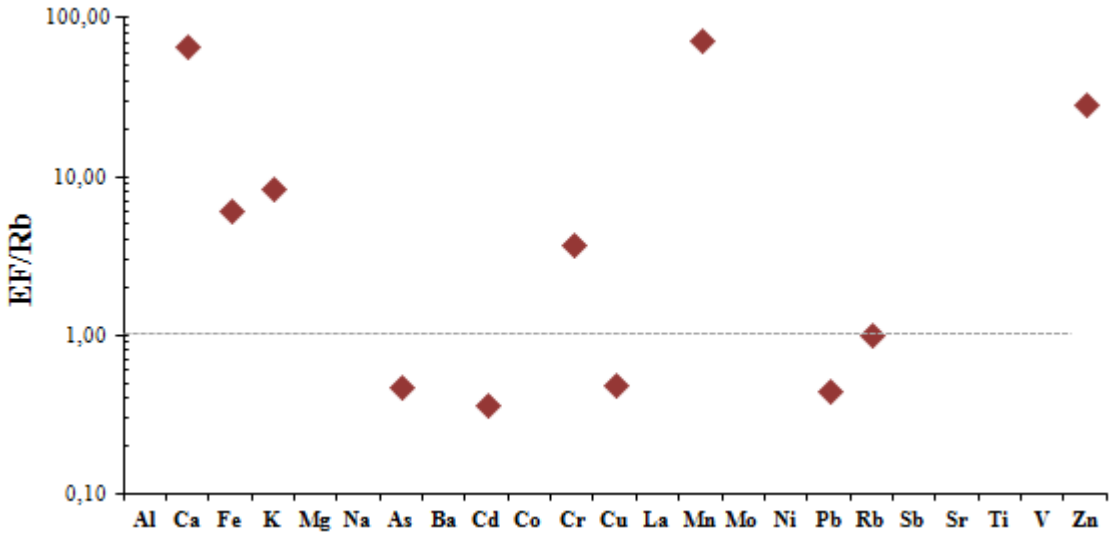
Annexe 17.a : Facteurs d'enrichissement des $PM_{2.5}$ collectées en champ proche du site métallurgique et calculés par rapport aux échantillons des cheminées « cuisson » et « refroidissement » de Glencore. Le Ca est utilisé comme élément de référence.



Annexe 17.b : Facteurs d'enrichissement par rapport aux profils SPECIATE 28301 2.5 (activité sidérurgique), pour les $PM_{2,5}$ collectées en champ proche du site métallurgique. Le Cd est pris comme élément de référence.



Annexe 17.c : Facteurs d'enrichissement par rapport aux profils SPECIATE 28301 2.5 (activité sidérurgique), pour les $PM_{2,5}$ collectées en champ proche du site métallurgique. Le Rb est pris comme élément de référence.



Annexe 18 : Mbengue, S., Alleman L.Y., Flament, P., 2014. Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. Atmospheric Research 135–136, 35–47.

Atmospheric Research 135–136 (2014) 35–47

Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmos

Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France

Saliou Mbengue [a,b,*], Laurent Y. Alleman [a,b], Pascal Flament [a,c]

[a] Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France
[b] Mines de Douai, Chimie-Environnement, 941 rue Charles Bourseul, CS10838, F-59508 Douai, France
[c] Université du Littoral-Côte d'Opale (ULCO), LPCA, 189A, Avenue Maurice Schumann, F-59240 Dunkerque, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 February 2013
Received in revised form 25 July 2013
Accepted 20 August 2013
Available online 28 August 2013

Keywords:
Submicronic particles
Metals
Monitoring
Size distribution
Industry
Traffic

ABSTRACT

To determine the size distribution of potentially toxic trace metals (TM) in atmospheric particulate matter (PM), sampling experiments were performed in the urban–industrial area of Dunkirk (North of France) during winter 2012. Total mass concentrations are in accordance with typical values obtained at European urban background sites but lower than the concentrations reported for some Asian industrial countries. Considering the local wind directions, mass concentrations are higher downwind of urban influences than downwind of industrial emissions. The mean PM_{10} mass concentration (25–30 μg/m^3) is less than the European Union and US EPA limit values (40–50 μg/m^3) but greater than the WHO guidelines (20 μg/m^3). The calculated TM crustal enrichment factors (EF_{Crust}) suggest the anthropogenic origins of most of the studied TM (Sb, Cd, As, Mo, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Mn and V). The highest TM concentrations were obtained for Zn and Mn (>50 ng/m^3) under industrial influence, but the finest particle (< 0.29 μm) concentrations were higher for the urban sector than for the industrial sector. This enrichment may be attributed to local urban traffic. In contrast, trace metals are more abundant in the coarser fraction (> 0.29 μm) downwind of industrial emissions. Moreover, mechanical operations associated with industrial processes (excavating, crushing, and sintering), as well as the resuspension of industrial soils, likely represent some significant TM source-terms in the supermicronic fraction. The EF_{Crust} comparison between the two prevailing sectors demonstrates the importance of steelworks and smelting emissions in the abundance of some TM (As, Cd, Fe, Mn, Mo, Pb, Rb and Zn). In contrast, the Cr and Co concentrations seem to be more related to coal combustion emissions, Cu and Sb to automotive traffic, and V, La and Ni to petrochemical activities.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Over the past several decades, atmospheric particulate pollution and its related human health impacts have become a major concern not only for researchers but also for governments and the general public, particularly in urban and highly industrialized areas (Chapman et al., 1997; Dockery et al., 1993; Pope-III and Dockery, 2006). Airborne particulate matter (PM) comes from natural and/or anthropogenic sources through various physicochemical processes (Buseck and Adachi, 2008; Horvath et al., 1996) that greatly influence their concentration, size distribution and chemical composition (Pakkanen et al., 2001). Primary particles are directly emitted into the atmosphere, whereas secondary PM may also occur through homogeneous or heterogeneous

* Corresponding author at: Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France. Tel.: +33 327712629.
E-mail addresses: saliou.mbengue@mines-douai.fr (S. Mbengue), laurent.alleman@mines-douai.fr (L.Y. Alleman), pascal.flament@univ-littoral.fr (P. Flament).

0169-8095/$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.08.010

chemical transformations of particulate/gaseous pollutants (Buseck and Adachi, 2008). Among the many criteria for PM classification, the size (defined as an equivalent diameter) is one of the most important parameters. The aerodynamic diameter (D_p) is commonly used to divide PM into coarse (2.5 μm < D_p < 10 μm), fine (0.1 μm < D_p < 2.5 μm) and ultrafine (D_p < 0.1 μm) fractions. Coarse particles are generally emitted through natural and mechanical processes (soil erosion from wind, abrasion by friction, resuspension of dust from roads or storage piles, or marine aerosols). Fine ($PM_{2,5}$) and ultrafine particles ($PM_{0,1}$) originate largely from anthropogenic sources, such as combustion processes and/or photochemical reactions and gas to particle conversion (condensation and coagulation). Depending on the size of the constituent particles, PM may remain suspended for minutes to weeks in the atmosphere (Buseck and Adachi, 2008) and is removed by dry or wet deposition at various distances from the sources (Seinfeld and Pandis, 1998).

Industrial processes, such as metal refining and fossil fuel combustion, are known to release fine particles ($PM_{2,5}$ and $PM_{0,1}$), which are often very enriched in trace metals (TM) (Gao et al., 2002; Jang et al., 2007; Prati et al., 2000). In contrast with many organic compounds, most trace elements are only slightly influenced by atmospheric processes during their transport in the atmosphere and can therefore be considered conservative tracers (Zhang et al., 2011; Alleman et al., 2010; Dongarrà et al., 2009; Lim et al., 2010; Morawska and Zhang, 2002; Ny and Lee, 2011; Wu et al., 2007) of urban and industrial sources (e.g., As, Cu, Fe, Mn, Pb for steelworks and non-ferrous metallurgy; Cr for coal combustion; Ni and V for fuel and oil combustion; Cd, Pb and Zn for waste incineration; and Sb, Cu and Ba for road traffic).

Particle size governs the toxicity of the aerosols by controlling the transfer and deposition sites in the airways of the lungs (Donaldson et al., 2002). Fine particles penetrate deep into the pulmonary system and are therefore difficult to eliminate. Furthermore, submicron particles, especially $PM_{0,1}$, have a very high number concentration and specific surface area, which confer important surface chemistry in contact with the epithelial cells (Donaldson et al., 2002). Consequently, metallic elements containing $PM_{2,5}$ and $PM_{0,1}$ (bronchoalveolar fractions) are potentially more harmful when inhaled (Schaumann et al., 2004). Some of the metallic elements are highly toxic (V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg and Pb) (Campen et al., 2001; Donaldson et al., 2002; Garçon et al., 2006) and are known as human carcinogens (Cr, As, Cd and Ni). Therefore, determining the size-resolved chemical composition of particles is crucial in quantifying their potential deleterious effects on human health and to the environment.

Most previous studies of PM and associated metallic elements have generally focused on the total suspended particles (TSP), PM_{10} and, more recently, on $PM_{2.5}$. These studies often analyzed urban PM (Cabada et al., 2004; Fang et al., 2000; Rizzio et al., 1999), and there have been very few studies investigating the size distribution of metallic elements in industrial areas (Hieu and Lee, 2010; Ny and Lee, 2011; Oravisjarvi et al., 2003; Prati et al., 2000), particularly for the submicron fractions (PM_1).

Approximately 30% of PM_{10} emissions in France (CITEPA, 2011) are due to industrial activities. The Dunkirk region is one of the most industrialized zones in France and the third largest French commercial harbor. Some previous studies performed in this region (Alleman et al., 2010; Garçon et al., 2006; Ledoux et al., 2006) indicated that the air quality in Dunkirk was clearly affected by emissions from the harbor industrial complex and heavy diesel motor vehicles. However, these studies did not specifically consider the fine and ultrafine fractions and did not assess their most common sources.

The goal of the present study is to provide insights regarding the size distribution of potentially toxic heavy metals (from PM_{10} to ultrafine particles) in an urban–industrial area, representative of major industrial regions in Europe. We performed a tentative source assessment based on these findings and compared it with previous studies.

2. Material and methods

2.1. Sampling location

The sampling site, previously described in Alleman et al. (2010), is represented in Fig. 1. Briefly, it is located in the Dunkirk region (210 000 inhabitants), a French harbor along the southern bight of the North Sea. The Dunkirk area is connected by highways with high traffic density (A25: ≈40 000 vehicles/day; A16: ≈30 000 vehicles/day). The local climate is characterized by humid (120 days of rain per year) and cool temperatures, with monthly means ranging from 5 to 16 °C, inducing a rather long heating season (October to May). The region is characterized by the use of natural gas heating (65% of the heating energy), whereas coal, oil and wood for home heating are less common in the Dunkirk area (10%). The sampling station was situated on the roof of an elementary school (≈6 m high), in the suburb of Grande-Synthe City, approximately 2 km south of the main industrial complex, which includes steel, cement and petrochemical plants, refineries, and port activities. The industrial area is also under the influence of the seashore, which regularly brings fresh air masses towards the land and the sampling site.

2.2. Particle collection

We collected PM in January and February 2012 using the cascade impaction technique to separate atmospheric particles depending on their aerodynamic diameter through impaction plates, with each corresponding to a specific cut-off diameter. For this purpose, collection was performed in parallel with 3-stages (50% efficiency equivalent aerodynamic diameters – $D_{p,50}$ – respectively equal to 10, 1 and 0.1 μm, plus a backup filter) and 13-stages of cascade impactors (DEKATI™) ($D_{p,50}$ respectively equal to 10, 6.7, 4.0, 2.5, 1.65, 1.0, 0.65, 0.4, 0.25, 0.17, 0.1, 0.06 and 0.03 μm), operating at a flow rate of 30 l/min on polycarbonate membranes (25 mm diameter, Whatman™). The two impactor types were used (1) to obtain a detailed segregation of the particle sizes (provided by the 13-stage impactor) and (2) to collect a sufficient mass for trace element analyses (with the 3-stage impactor). The PM_{10} and PM_1 fractions were determined by summing the masses collected on the impaction stages (filter substrates) with $Dp_{,50}$ < 10 and 1 μm,

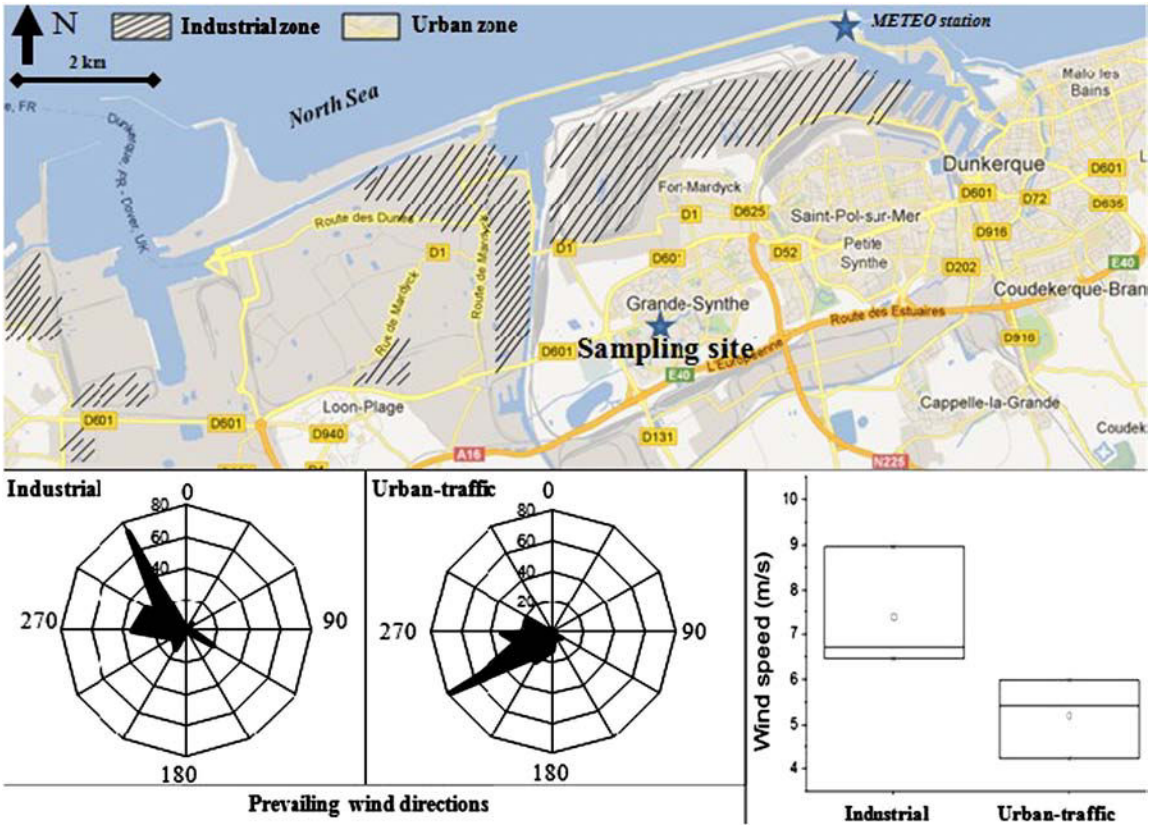


Fig. 1. Sampling site location and meteorological conditions during the sampling campaign (prevailing wind directions and wind speeds).

respectively. The ultrafine fraction was defined as particles collected on the polycarbonate backup membranes (47 mm diameter — Whatman™) for the 3-stage cascade impactors. Because the mass collected on the first four levels of the 13-stage impactor was systematically close to the ultrafine mass fraction collected on the backup filter of the 3-stage impactor, the 2 samples collected with the 13-stage impactor were employed as a cut-point reference. Consequently, the sum of the first four stages of the 13-stage sampler, corresponding to a cut-point of approximately 0.29 μm, was considered equivalent to the ultrafine fraction of the 3-stage impactor (see Supplementary data). A drawback of this approach is that the nano-size fraction discussed in this study ($PM_{0.29}$) may include part of the accumulation mode (Seinfeld and Pandis, 1998).

2.3. Rationale for sampling

Sampling was conducted based on the local wind directions, which are subject to rapid change due to small-scale turbulence within the atmospheric boundary layer. Therefore, the sampling inlet (PM_{10} head) was connected to an anemometer indicating the instantaneous wind direction. Based on previous studies in the area (Alleman et al., 2010), we separated the sampled air parcels into two main prevailing wind sectors (primarily "urban–traffic" when PM was sampled downwind of the urban emissions from the city of Grande-Synthe and the traffic emissions from the highways—Fig. 1—and primarily "industrial" when samples were collected downwind of the emissions from the Dunkirk harbor industrial zone). For each wind sector, three samples were taken with the 3-stage cascade impactor and one with the 13-stage cascade impactor, representing in total eight individual samples (Table 1). Each sampling period ranged from 69 to 168 h under the industrial influence and from 47 to 238 h for the "urban–traffic" wind sector.

2.4. Chemical analyses

We determined the PM mass concentrations by gravimetric analysis using a micro-balance (UMT2, Mettler Toledo,

Table 1
Sampling durations and sampled air volumes.

Samples	Sampling duration (h)	Sampled volume (m^3)
Indus. 1	168	253
Indus. 2	98	159
Indus. 3	69	102
Indus. 4[a]	94	145
Urb.l	144	224
Urb.2	72	104
Urb.3	47	76
Urb.4[a]	238	368

[a] Performed with the 13-stage cascade impactor.

Switzerland) with a precision of 1 μg. All blank and sample filters were stored before and after sampling under controlled conditions (temperature of 22 ± 1 °C and humidity of 58 ± 2%) for 24 h prior to weighing (performed in triplicate). Each filter was digested in a mixture of ultrapure reagents (8 ml HNO_3; 0.5 ml HF; 2 ml H_2O_2) with a microwave oven (Milestone ETHOS) according to the CEN standard 14902: 2005. The digests were adjusted to a final volume of 50 ml using ultrapure water and stored in a refrigerator at 4 °C until analyses. Concentrations of six major (Al, Ca, Fe K, Mg and Na) and seventeen trace elements (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V and Zn) for the different size fractions were analyzed by ICP-AES (IRIS Intrepid, Thermo-Scientific) and ICP-MS (ELAN 6100 DRC, Perkin Elmer), respectively. Repeated measurements were performed on acid blanks and quality control (QC) standard solutions (a multi-element standard diluted to 400 ng l^{-1} in the same matrix as the samples) accredited by the US NIST (National Institute of Standards and Technology). To validate the microwave mineralization, 1 to 5 mg of standard reference material (SRM 1648a, urban particles) was digested in the same acid mixture as the samples. Mean recovery rates were 100 ± 15% (n = 29) for most elements, except for Cr (61 ± 9%) and La (77 ± 5%), and were considered satisfactory. An internal standard (^{115}In) was added (1 μg l^{-1}) to all analyzed solutions to correct the drift of the ICP-MS signal. These methods were validated with a recovery rate of 100 ±15% for the different elements analyzed in the QC and the SRM. Methodological quantification limits based on repeated blank filter measurements and defined for the smallest air sampling volume collected during the campaign (76 m^3) ranged from 3 ng/m^3 for Mg to 434 ng/m^3 for Na (ICP-AES) and from 0.01 ng/m^3 for La to 1.1 ng/m^3 for Cr (ICP-MS).

2.5. Enrichment factor analysis

Enrichment factors relative to the average composition of the upper continental crust (EF_{crust}) are widely employed in atmospheric chemistry to classify the natural and anthropogenic origins of metals in the atmosphere (Alleman et al., 2010; Gao et al., 2002; Hieu and Lee, 2010; Lim et al., 2010; Manoli et al., 2002). The crustal EF in PM samples is defined by the equation:

$$EF_{crust} = \frac{\frac{E_{atm}}{R_{atm}}}{\frac{E_{crust}}{R_{crust}}} \quad (1)$$

where E and R are the concentrations of the element of concern and the reference element, respectively, and are each calculated for aerosols (atm) and crustal material (crust). In this study, aluminum (Al) was used as the reference element, following Alleman et al. (2010), based on the average chemical composition of the upper continental crust given by McLennan (2001). Metals with EF_{crust} values close to unity are predominantly primarily associated with crustal sources, whereas elements with EF_{crust} values between 5 and 10 have a significant contribution from non-crustal sources. Elements with high EF_{crust} (>10) are essentially completely from anthropogenic origin. For a better evaluation of the extent to which industrial and urban emissions influence the PM chemical composition at our receptor site, EF_{crust} ratios based on concentrations measured under industrial and urban–traffic influences [$EF_{(Indus)}/EF_{(Urb\text{-}Traf)}$] have also been calculated.

2.6. Meteorological conditions

Meteorological data such as temperature, relative humidity (RH), rainfall, wind speed and prevailing wind direction (Fig. 1) were provided by a *METEO-FRANCE* station only 5.5 km northeast of the sampling site. The temperature and the RH were relatively stable at approximately 7 ± 2 °C and 82 ± 6% for the "industrial" sector and 8 ± 1 °C and 85 ± 6% for "urban–traffic" sector throughout the monitoring campaign. Rainfalls was often more abundant and frequent during sampling under industrial influence (Fig. 2). Wind-speed was significantly higher for the industrial sector (7.4 ± 1.4 m/s) than for the "urban–traffic" sector (5.2 ± 0.9 m/s). The prevailing winds observed during the campaign were from the NW and W-SW for the "industrial" and "urban–traffic" sectors, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Mass concentrations and size distributions

The PM mass size distributions obtained with the 13-stage impactors (Fig. 3) were trimodal for the "industrial" sector and bimodal for the "urban–traffic" sector. The ultrafine fraction ($PM_{0.1}$) was not significantly different between the sectors, but the mass concentration was higher in the accumulation mode (0.1–1 μm) of the downwind urban and traffic emissions (dotted line in Fig. 3). In all cases, the first two concentration maximums were centered on ≈0.5 and 2.5 μm. The third maximum was only observed downwind of industrial emissions and centered on 8 μm. The $PM_{0.1}$ mass concentrations

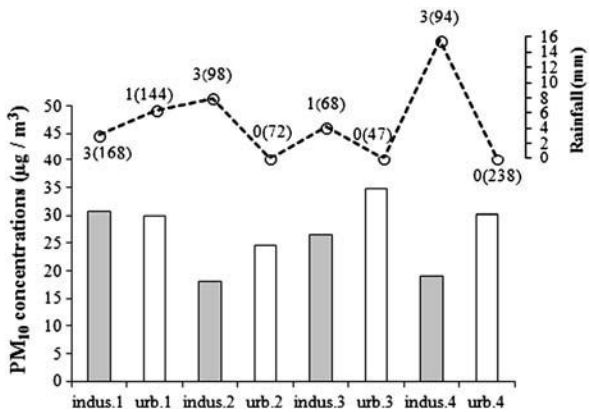


Fig. 2. PM_{10} concentrations (μg/m^3) and recorded rainfalls (mm). Above each bar of the chart, the number of rainy events during each sampling experiment and the sampling duration (in brackets) is reported.

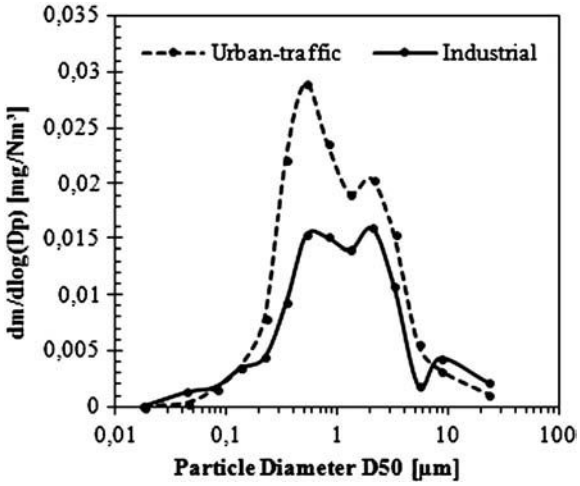


Fig. 3. Mass size distributions of particles collected downwind industrial and urban–traffic emissions (unique sample collected with the 13-stage impactor).

obtained for the two "13-stage impactor" samples (Table 2) are similar to those observed in previous studies performed under urban, traffic and industrial influences. As anticipated, the ultrafine fraction collected on the backup filter for the "3-stage impactor" samples ($PM_{0.29}$) displayed higher concentrations that are consistent with the mass concentrations reported by Ning et al. (2007) and Ntziachristos et al. (2007) for the $PM_{0.18}$ fraction (Table 2).

Considering all of the samples, the mean PM_{10}, PM_1 and $PM_{0.29}$ mass concentrations were slightly lower for the industrial sector (23.6 ± 6.0, 10.1 ± 4.1 and 2.4 ± 1.1 μg/m^3, respectively) than for the urban–traffic sector (29.8 ± 4.1, 16.6 ± 3.9 and 5.8 ± 2.1 μg/m^3, respectively). Limited rain events during sampling of the "urban–traffic" influence may partially explain these differences. The lowest PM_{10} concentrations were observed for industrial samples 2 and 4 (Fig. 2), for which rainfall was more intense (8.0 and 15.6 mm, respectively) and frequent (3 rainfall events over 98 and 94 h, respectively). Indeed, precipitation may decrease PM concentrations in ambient air via rainout or washout mechanisms (Hieu and Lee, 2010). Throughout the sampling period, the air quality monitoring and information network for northern France ("Atmo Nord-Pas de Calais") reported similar PM_{10} concentrations (29.3 ± 12.9 μg/m^3) in the city of Grande-Synthe. The mean PM_{10} concentrations were thus lower than the annual limit values specified by the European Community (40 μg/m^3) and the US EPA (50 μg/m^3)

Table 2
Mass–size distributions obtained with cascade impactors: comparison with literary data.

Studies	Location	Environment	Total concentrations (μg/m^3)		
			PM_{10}	PM_1	$PM_{ultrafine}$
This study	Dunkirk region	Industrial sector	19.4[a]	10.0[a]	($PM_{0.1}$) 0.8[a]
			25.1 ± 6.4[b]	10.2 ± 5.0[b]	($PM_{0.29}$) 2.5 ± 1.3[b]
		Urban–traffic sector	29.8[a]	16.8[a]	($PM_{0.1}$) 0.5[a]
			29.8 ± 5.1[b]	16.5 ± 4.8[b]	($PM_{0.29}$) 6.7 ± 1.4[b]
Rimetz-Planchon et al. (2008)	Dunkirk region	Urban–industrial	23 ± 10–29 ± 1		
Tran et al. (2012)			29.1–55.7		
Ariola et al. (2006)	Italy	Urban	41 ± 13	22 ± 6	
Cass et al. (2000)[c]	California (USA)	Urban–industrial			($PM_{0.1}$) 0.6–1.2
Cetin et al. (2007)	Turkey	Industrial	87 ± 36		
		Urban	52 ± 5		
Gladtke et al. (2009)	Germany	Urban–industrial	27.3 ± 14.3		
Godoy et al. (2009)	Brazil	Urban	20–27		
Gugamsetty et al. (2012)[c]	Taiwan	Urban–industrial	39.5 ± 11,6		($PM_{0.1}$) 1.4 ± 0.6
Hieu and Lee (2010)	Korea	Urban–industrial	50.5	18.5	
Karar and Gupta (2007)	India	Industrial	197 ± 88		
		Urban	140 ± 43		
Lim et al. (2010)	Korea	Urban–industrial	87.2 ± 25.1		
		Industrial	73.9 ± 21.6		
			88.4 ± 26.4		
Ning et al. (2007)[c]	California (USA)	Urban			($PM_{0.18}$) 2.6–7.3
Ntziachristos et al. (2007)[c]	California (USA)	Urban–traffic	21	11	($PM_{0.18}$) 2.6 ± 0.5
Oravisjarvi et al. (2003)	Finland	Urban–industrial	16.5		
Pakkanen et al. (2001)[c]	Finland	Urban			($PM_{0.1}$) 0.5
Perez et al. (2008)	Spain	Urban background	45	19	
Querol et al. (2004)	Spain	Regional background	13–19		
		Urban–industrial	37–56		
		Urban background	25–33		
		Road site	33–42		
		High traffic road sites	40–46		
Querol et al. (2009)	European countries	European urban background	13–98	9–14	
Ramgolam et al. (2008)	France (Paris)	Urban background	12–42		
Sanchez de la Campa et al. (2007)	Spain	Urban–industrial	29, 33 and 37		
Vecchi et al. (2008)	Italy	Urban–industrial		11.5 ± 5.4–48.8 = 22.9	
Zhang et al. (2004)	China	Urban (industrial influence)	70–220		

[a] With 13 stage cascade impactor.
[b] With 3 stage cascade impactor.
[c] Ultrafine particles collected with cascade impactors.

but higher than the World Health Organization (WHO) reference value (20 μg/m^3). These PM_{10} concentrations were comparable to the annual mean concentrations (23 ± 10 to 29 ± 1 μg/m^3) reported by Rimetz-Planchon et al. (2008) in the Dunkirk region (Table 2), where the observed variability was explained by transient industrial plume emissions. Recently, in a study performed a few kilometers east of our site, Tran et al. (2012) reported mean PM_{10} concentrations of 29.1 and 55.7 μg/m^3 during a short monitoring period (two weeks). These latter results were potentially affected by the activities of children due to the location of the sampler (school courtyard). Ramgolam et al. (2008) published comparable values in Paris (France), ranging from 12 to 42 μg/m^3 for PM_{10}, which could be considered typical values for European urban background sites (Querol et al., 2009). The PM_{10} and PM_1 concentrations observed in the present study were equivalent to those previously reported in urban–industrial regions in Europe and the USA but much lower than those observed in Turkey (Cetin et al., 2007) and in some Asian industrial countries (Karar and Gupta, 2007; Lim et al., 2010; Zhang et al., 2004).

The relative mean mass size distributions combining the 4 samples for the industrial and the urban–traffic wind sectors were significantly different: the PM_1 and $PM_{0.29}$ fractions accounted respectively for approximately 41.8 ± 10.8% and 9.8 ± 2.4% of PM_{10} for the industrial sector and 56.8 ± 16.2% and 20.2 ± 9.3% of PM_{10} for the urban–traffic sector. The industrial sector had higher mass concentrations for the coarse fraction (PM_{1-10}), whereas the urban sector presents higher values for the submicronic and ultrafine fractions. These differences between the two wind sectors might be partially related to the higher wind speeds for the industrial sector (7.4 m/s), which could promote soil and road dust (coarse particles) resuspension, whereas at low wind speeds, submicronic particles could remain advantageously in suspension in the air (Kim et al., 1997). Similarly, Hussein et al. (2005) explained that the depleted concentration of ultrafine particles detected with wind speeds in the range of 5 to 10 m/s was due to higher coagulation rates, better air mixing, and more particle losses due to deposition and scavenging. Furthermore, metallurgical plants located in the Dunkirk Harbor area are possible sources of coarse particles associated with the crude ore transport and storage (11.2 million tons in 2011). In addition to resuspension events from the ore piles, it is likely that mechanical procedures related to the use of these materials in industrial processes (excavating, crushing, sintering and separation) act as coarse particle emission sources.

3.2. An insight into the origin of fine particles

In the urban environment, combustion processes related to household heating and traffic emissions are known sources of submicronic and ultrafine particles (Fernández-Camacho et al., 2012; Hitchins et al., 2000). According to Knibbs and Morawska (2012), the abundance of fine and ultrafine particles on and near roadways is largely due to the proximity of motor vehicles and the incomplete combustion of diesel, gasoline and other fuels. Ultrafine particles may be primary particles, which are more "localized" and mainly observed close to their emission sources, or secondary particles, which are more homogeneously dispersed over an urban area (Sioutas et al., 2005). Consequently, the larger proportion of $PM_{0.29}$ obtained for the "urban sector" may be associated with the proximity of our sampling site to this type of source.

During the cold season, which was the case for our campaign (winter period), household heating might be an additional source-term for submicronic particles (Vecchi et al., 2004). This source contributes to primary particulate matter as well as secondary aerosol production because of its high emissions of gaseous precursors. Cold temperatures greatly enhance the formation of ultrafine particles (Bukowiecki et al., 2003) and favor the aerosol particle phase over the gaseous phase by the formation of secondary particles and the stability of semi-volatile species (not measured in this study), such as nitrate and organic species (Putaud et al., 2004).

The PM_1 fraction could include ultrafine aged particles that have evolved towards a larger size fraction through condensation and aggregation phenomena. According to Fernández-Camacho et al. (2012), greater than 90% of fine

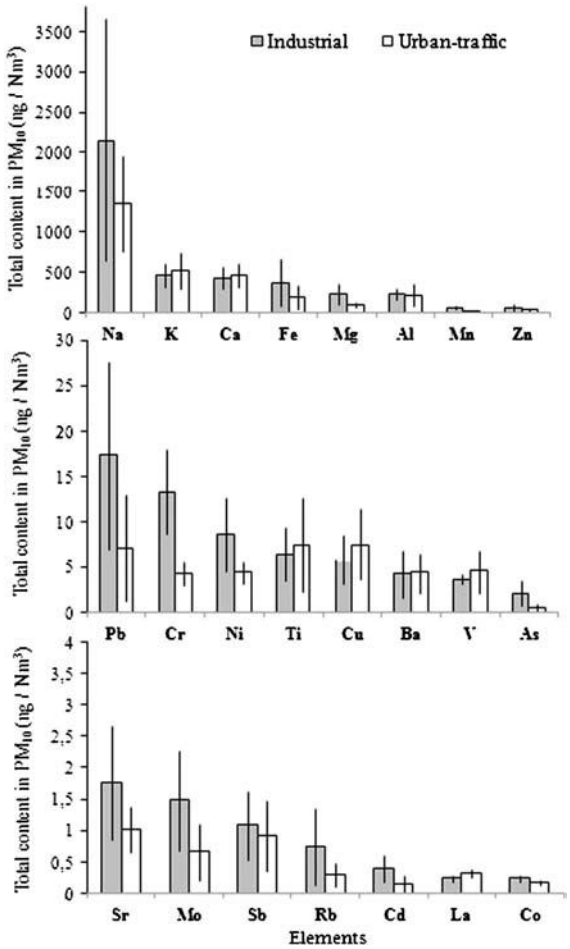


Fig. 4. Average elemental concentrations in PM_{10} (ng/m^3) downwind industrial and urban–traffic emissions (±standard deviations).

particle mass concentration occurs in the accumulation mode (0.1–1 μm) and might be linked to the aging of these ultrafine particles.

3.3. Minor and trace elements in ambient particles

Fig. 4 shows the mean TM concentrations in PM_{10} collected at Grande-Synthe, according to the two main wind directions. The concentrations fall in the range of those previously observed in the Dunkirk region (Alleman et al., 2010; Garçon et al., 2006; Ledoux et al., 2009). The regulated elements were below the target/limit values (6, 5, 20 and 500 ng/m^3, respectively, for As, Cd, Ni and Pb), established by the European Community.

Examined as a whole, the major element concentrations ranged from 2.1 ± 1.5 μg/m^3 for Na to 0.22 ± 0.07 μg/m^3 for Al for downwind industrial emissions and 1.4 ± 0.6 μg/m^3 for Na to 0.09 ± 0.02 μg/m^3 for Mg for downwind urban and traffic emissions. The highest TM concentrations were measured for Mn (60 ± 23 ng/m^3), Zn (50 ± 43 ng/m^3), Pb (17 ± 10 ng/m^3) and Cr (13 ± 5 ng/m^3) for downwind industrial emissions and Zn (25 ± 23 ng/m^3) and Mn

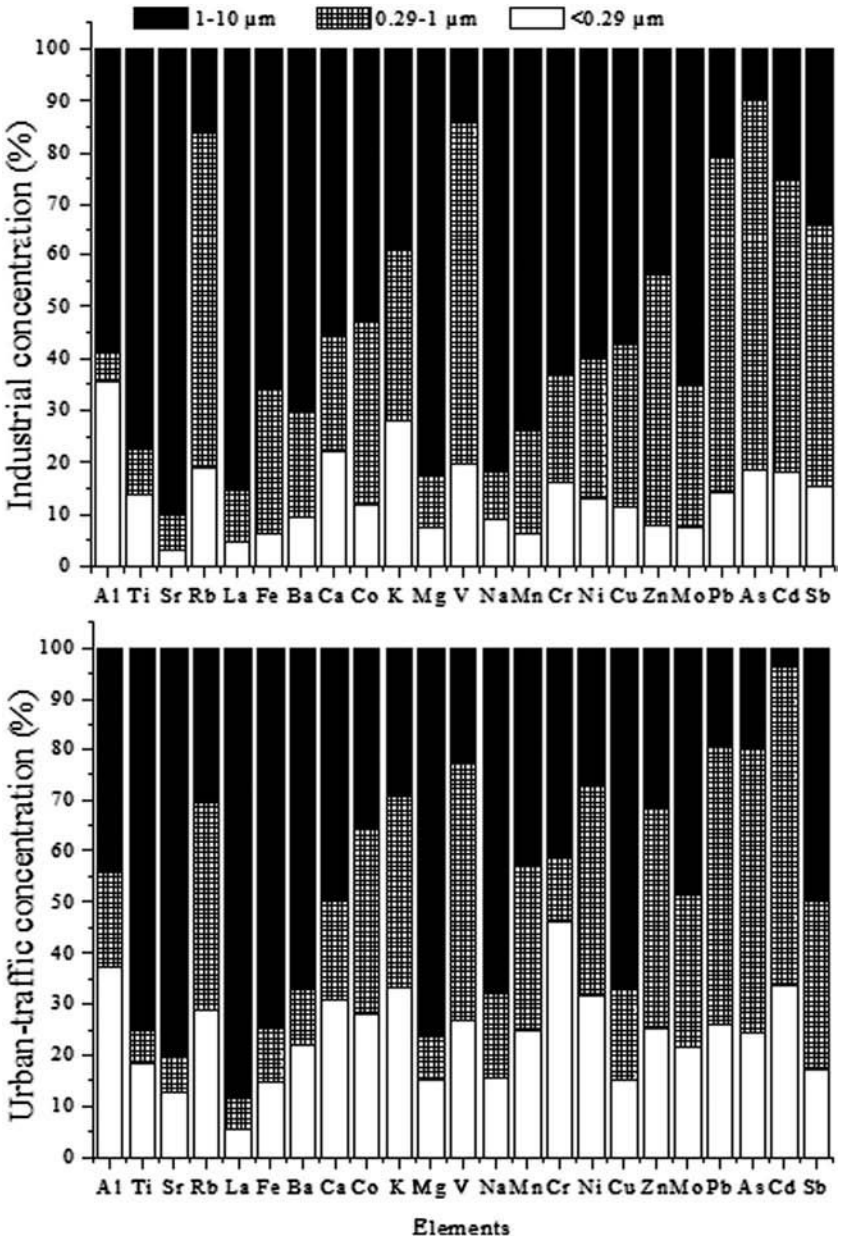


Fig. 5. Relative concentrations (in %) for trace metals in the different size fractions, for samples collected downwind industrial (up) and urban–traffic (down) emissions.

(19 ±15 ng/m^3) for the urban sector. Concentrations of the remaining elements were always less than 10 ng/m^3.

As expected from our analysis by wind sector, Na, Fe, Mg, Mn, Zn, Pb, Cr, Ni, As, Sr, Mo, Rb, Cd and Co show higher concentrations for the industrial sector. Cu, K, and V display slightly higher concentrations downwind of urban and traffic emissions, whereas similar concentrations were observed for Al, Ba, Ca, La, Sb and Ti for both sectors. These results are globally consistent with those obtained in other studies in urban–industrial environments (Lim et al., 2010; Voutsa and Samara, 2002).

3.4. Trace metal size distributions

The relative concentrations (in %) for the 23 elements and for each size fraction ($PM_{0.29}$, $PM_{0.29-1}$ and PM_{1-10}) are shown in Fig. 5. Trace metals displayed higher (Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V and Zn) or similar (Al, As, Cu, K, La and Sb) relative concentrations in $PM_{0.29}$ under an "urban-traffic" influence as under an "industrial" influence. The higher $PM_{0.29}$ mass and its relative content in TM for the urban–traffic sector suggest the existence of anthropogenic local sources for these elements, such as vehicle exhaust and domestic heating, in the vicinity of our sampling site. According to Pakkanen et al. (2001), the Aitken modes (10–100 nm) for metals in the urban environment may be attributed to local traffic emissions (Ba, Ca, Mg and Sr) and heavy fuel oil combustion (Co, Fe, Mo and Ni). Ntziachristos et al. (2007) reported that urban traffic contributed to enriched levels of ultrafine ($PM_{0.18}$) particles in Ba, Ca, Cu, Fe, Mo and Sb. For these authors, vehicle emissions may also affect the ultrafine concentrations in Al, Pb, Ti and Zn.

Elements emitted by high-temperature processes are preferentially present in the fine and ultrafine fractions, whereas natural and mechanical processes release primarily coarse metallic particles (Fernandez-Espinosa et al., 2001; Hieu and Lee, 2010; Manoli et al., 2002; Ny and Lee, 2011; Voutsa and Samara, 2002).

In this study, TM distribution in the $PM_{0.29-1}$ and PM_{1-10} fractions varied depending on the elements considered. In all samples, As, Cd, K, Pb, Rb, Sb, V and Zn, generally associated with anthropogenic sources, were present in the submicronic fraction (PM_1) in proportions greater than or equal to 50% for both the industrial and urban–traffic sectors. These results are consistent with those of Fernandez-Espinosa et al. (2001), which observed the predominance (>50%) of toxic metals (Cd, Pb and V) in submicronic particles. Elements such as Ba, Cu, Fe, La, Mg, Na, Sr and Ti, frequently from natural sources or emitted by mechanical processes, were most abundant (>50%) in the coarse (supermicron) fraction (PM_{1-10}) for both wind sectors, particularly when downwind of industrial emissions. Al, Ca, Co, Cr, Mn, Mo and Ni also had relative concentrations greater than 50% in the supermicron fraction (Fig. 5), but only for the industrial sector. This is consistent with the higher mass concentrations of PM_{1-10} observed for this sector, indicating that the mechanical processes emitting these elements (excavating, crushing, and sintering) might be more important for this zone.

3.5. Source assessment

3.5.1. PM_{10} overview

The crustal enrichment factors (EF_{crust}) based on the average elemental contents in PM_{10} collected under both industrial and urban–traffic influences and the $EF_{(Indus)}/EF_{(Urb\text{-}Traf)}$ ratios (see Section 2.5), which were calculated for each size fraction ($PM_{0.29}$, $PM_{0.29-1}$, and PM_{1-10}), are displayed in Fig. 6A and B, respectively. The highest EF_{crust} values (>10) in PM_{10} were obtained in a descending order for Sb, Cd, As, Mo, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Mn and V, indicating that these elements are almost exclusively from anthropogenic origins in our samples. The EF_{crust} values for Al, Ti, Sr, Rb, La, Fe, Co, Ca, K, Ba and Mg are less than 10, implying that natural sources also play a role in the abundance of these elements in atmospheric particulate matter. Nevertheless, most of these elements (As, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, and Zn) have an EF_{crust} in PM_{10} higher for the industrial sector than for the urban–traffic sector, suggesting larger TM contributions from industrial emissions.

Several studies performed in the vicinity of industrial sources have confirmed that PM was often enriched in various metallic elements (Fernández-Camacho et al., 2012; Gao et al., 2002; Jang et al., 2007). In these previous studies, As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr and Zn were generally related to industrial processes such as metallurgy, oil and coal combustion, and the cement industry (Alleman et al, 2010; Lim et al., 2010; Morawska and Zhang, 2002; Pacyna and Pacyna, 2001; Voutsa and Samara, 2002; Wu et al., 2007). Indeed, many TM are ubiquitous in various raw materials such as fossil fuels, metal ores and other industrial products. According to Pacyna and Pacyna (2001), pyrometallurgical processes in non-ferrous metals industries are the primary sources of As, Cd, and Zn and important sources of Pb in the atmosphere. Coal combustion in power plants and metallurgical industries is a major anthropogenic source of Mo and emits significant quantities of As, Cr and Mn. Ni is mainly derived from the combustion of oil products.

To better approximate the extent to which emissions affect the abundance of elements in PM, elemental ratios, which are less influenced by dilution phenomena, were also calculated (see Table 3 for references). For example, the Na/Mg ratios obtained in this work vary from 9.0 to 11.4, which are consistent with the expected seawater value (Millero, 1974). This is very likely due to marine air masses passing over the industrial complex before reaching our sampling site.

Ca, K and Ti display relatively low EF_{crust} values that are rather comparable for the two wind sectors. This could be related to their ubiquitous presence in resuspended soil and road dust. The calculated Fe/Ca ratios (Table 3) are similar and always <1, which is expected from soil erosion and urban road dust (McLennan, 2001; Querol et al., 2001; Varrica et al., 2003). In contrast, Prati et al. (2000) measured higher ratios (between 2.5 and 4) a few hundred meters from steelworks emissions in Genoa (Italy).

For both wind sectors, the V/Ni ratios (0.3 to 1.4) are analogous to those previously reported (0.5–1.9) for fuel-oil combustion and petrochemical emissions (Chow et al., 2004; Foltescu et al., 1996; Querol et al., 2009; Swietlicki and Krejci, 1996), indicating that these elements (V, Ni) originate mainly from this source. V and La have been previously associated in the studied area with oil refining (today shutdown; Alleman et

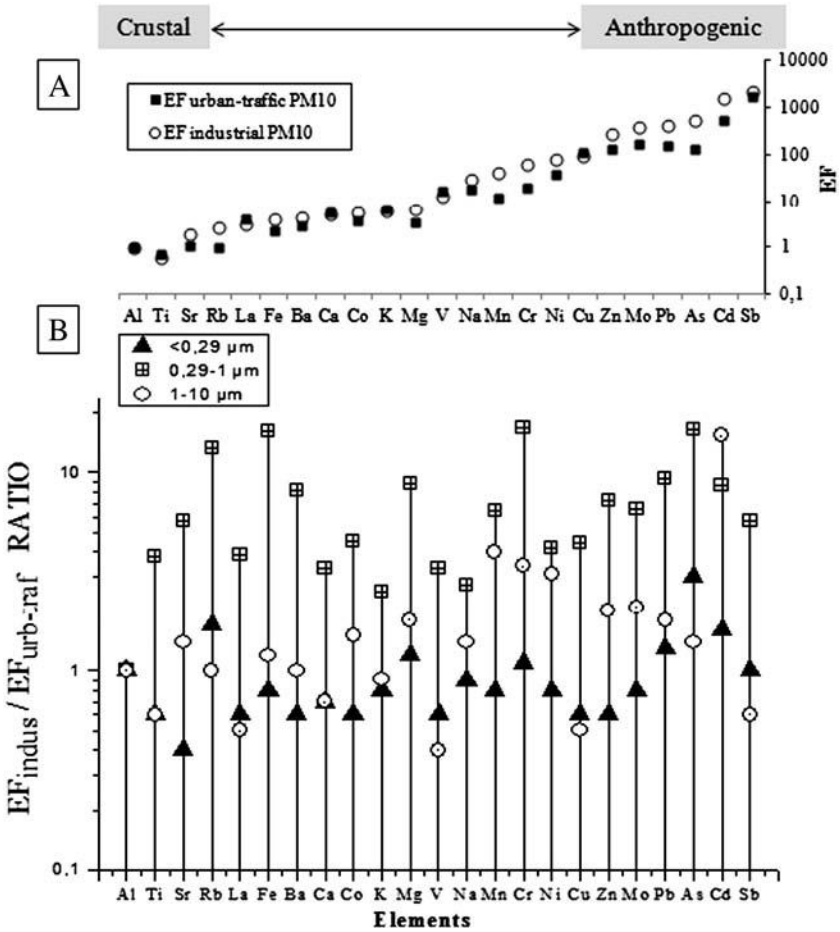


Fig. 6. (A): EF_{crust} values for metallic elements in PM_{10} collected under both industrial and urban–traffic wind sectors; (B): $EF_{Indus}/EF_{Urb\text{-}Traf}$ ratios calculated for the $PM_{0.29}$, $PM_{0.29-1}$ and PM_{1-10} fractions.

al., 2010) and had relatively similar EF_{crust} values for the two wind sectors. We assumed that this result could be related to the resuspension of particles historically deposited on the ground.

3.5.2. Size-segregated source assessment

The ($EF_{Indus}/EF_{Urb\text{-}Traf}$) ratios allow the comparison of the relative metal enrichments in the different size fractions for the two wind sectors of concern. For $PM_{0.29}$, all of the elements display ratios less than or close to unity (except for As, Cd, Pb and Rb). We concluded that, for both wind sectors, no preferential enrichment was observed in this size fraction for most of the elements (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sb, Sr, Ti, V and Zn). As mentioned above, this seems to confirm that the chemical composition of this size fraction is commonly related to local combustion sources such as traffic (mainly) and household heating (Ntziachristos et al., 2007; Pakkanen et al., 2001). Wang et al. (2003) found that Al, Ca, Fe, Mg and Si abundances represented 82% of the total elemental content in diesel fuel. Trace elements such as Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V and Zn. Fe, Ca, Zn (from additives in lubricating oil) are also abundant in gasoline engine emissions (Morawska and Zhang, 2002).

The As, Cd, Pb and Rb ($EF_{Indus}/EF_{Urb\text{-}Traf}$) ratios (Fig. 6) indicate that, for these elements, industrial sources may contribute to $PM_{0.29}$ metal concentrations more than urban sources. The origin of these four elements is attributed to metallurgical processes in the Dunkirk industrial area (Alleman et al., 2010). Fernández-Camacho et al. (2012) highlighted this phenomenon in Huelva (SW Spain), where high concentrations of toxic trace metals (As, Cu, Cd, Zn and Pb) in ultrafine particles were associated with pollution events from fresh industrial plumes.

In contrast with $PM_{0.29}$, the ($EF_{Indus}/EF_{Urb\text{-}Traf}$) ratios for the $PM_{0.29-1}$ fraction are always >2, indicating that submicronic particles collected downwind of industrial emissions are enriched in metals in comparison with those from the "urban–traffic" sector. As, Cd, Fe, Mn, Mo, Pb, Rb and Zn, which are commonly associated with metallurgical and refinery processes in the studied zone (Alleman et al, 2010; Choel et al., 2006; Ledoux et al., 2009), exhibit very high ratios (>6) for this size fraction. The abundances of Fe and Mn may be related to the production of ferromanganese alloys and to steelworks located in the Dunkirk industrial complex. Interestingly, the Zn/Pb ratios measured in this study (1.7 to 3.7) are comparable to those calculated by Oravisjarvi et al.

Table 3
Elemental-mass ratios: this study and previous works in Dunkirk and other cities of the world.

Studies	Sources	PM size	Cu/Sb	Zn/Pb	Pb/Cd	V/Ni	Fe/Ca	Na/Mg	Locations
Dunkirk region (France)									
This study		PM_{10}	5.4–8.1	l.7–3.7	22–67	0.3–1.4	<1	9.0–11.4	
Alleman et al. (2010)	Urban traffic	PM_{10}	5.5						
Tran et al. (2012)	Urban traffic	PM_{10}	6.6						
Other cities in the world									
Chow et al. (2004)	Industrial Catalytic cracking (petrochemistry)	$PM_{2.5}$				0.5			Texas (USA)
Foltescu et al. (1996)	Refineries, petrochemistry	$PM_{2.5}$				0.5–1.9			Saby-Lista (Scandinavia)
Prati et al. (2000)	Steel industry	PM_{10}					2.5-4		Genoa (Italy)
Oravisjarvi et al. (2003)	Steel industry	$PM_{2.5}$		3.5	34				Raahe (Finland)
Querol et al. (2009)	Fuel-oil combustion	PM_{10} $PM_{2.5}$,PM1				0.8			Barcelona (Spain)
Sternbeck et al. (2002)	Waste incineration		1.3 ± 0.4						Gothenburg (Sweden)
Swietlicki and Krejci (1996)	Oil combustion					1.5–1.9			Besky dy Mts (Czech Republic)
Dongarrà et al. (2009)	Urban–traffic Urban traffic	PM_{10}	4.9						Palermo (Italy)
Gao et al. (2002)	Urban, coastal	$PM_{2.5}$	7.9 ± 0.4						New York–New Jersey (USA) '
Prati et al. (2000)	Traffic	$PM_{2.5}$		≤1					Genoa (Italy)
Querol et al. (2001)	Urban dust	$PM_{2.5}$ PM_{10}					0.47		Barcelona (Spain)
Sternbeck et al. (2002)	Road tunnel	PM_{10}	4.6 ± 2.3						Gothenburg (Sweden)
Varrica et al. (2003)	Road dust	millimeter	20 ± 13	0.6 ± 0.1	630 ± 230		0.16 ± 0.02	0.10 ± 0.04	Palermo (Italy)
Weckwerth (2001)	Urban traffic	$PM_{2.5-10}$	4.9 ± 1.7						Cologne (Germany)
Dongarrà et al. (2009)	Natural Vegetation		14–16						Palermo (Italy)
McLennan (2001)	Continental crust		125		173		<1		
Millero (1974)	Seawater							8.4	

(2003) (≈3.5) to trace a steel source in Finland and different from those reported by Prati et al. (2000) for traffic sources (≤1) and by Varrica et al. (2003) for urban road dust (0.6 ± 0.1). The Pb/Cd ratios (also used for steelworks source assessment) are in the same range (22–67) as the value (≈34) previously reported by Oravisjarvi et al. (2003) in Finland. These Pb/Cd ratios are lower than those determined for the continental crust (≈173) and urban road dust (630 ± 230) (McLennan, 2001; Varrica et al., 2003), confirming that, in our case, these elements were primarily emitted by industrial processes. As expected, Cr and Co associated with coal combustion (Wu et al., 2007) and Mg and Sr (marine sources) had very high enrichment in the industrial wind sector (Fig. 6).

Primary submicron particles enriched in metals may be directly emitted by industrial processes, as reported by a recent study in the Dunkirk area focused on the chemical evolution of fine particles during plume transport in the close environment of a Fe/Mn alloy manufacturing plant (Marris et al., 2012).

All these results imply that industrial emissions might have high levels of metal enrichment in the submicron fraction ($PM_{0.29-1}$). This was underlined by Ledoux et al. (2009) demonstrating the influence of industrial emissions in the chemical composition of submicron particles at a Dunkirk downtown site, located a few kilometers from our receptor site.

Regarding the coarse fraction (PM_{1-10}), the ($EF_{Indus}/EF_{Urb\text{-}Traf}$) ratios for As, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr and Zn are always >1. This enrichment suggests that manufacturing activities might also contribute to metal enrichment for coarse particles, which may happen through direct emissions or by the coagulation of preexisting particles in the accumulation mode (Sioutas et al., 2005). An earlier study in the vicinity of a lead smelter (Choel et al., 2006) reported a fast evolution (within a few minutes) of metal-rich particles (Pb and Zn) association with marine salt (Mg and Na) during their transport from the pollution plume to the nearby residential area (at approximately 2 km). In the present study, the presence of Na (and Sr) in this fraction may be linked to the existence of particles with a marine origin (Alleman et al., 2010).

The $EF_{Indus}/EF_{Urb\text{-}Traf}$ ratios in PM_{1-10} are less than or similar to 1 for natural elements such as Ba, Ca, K, La, Rb and Ti (EF_{crust} values < 10) and for V and traffic related elements such as Cu and Sb (Sternbeck et al., 2002; Weckwerth, 2001). This enrichment in samples taken downwind of urban emissions certainly involves the presence of automobile sources, as well

as dust resuspended from roads and the abrasion of braking devices, both of which emit preferentially larger particles. As mentioned above, V together with La in this fraction could be associated with particle resuspension. Cu and Sb exhibit very low ($EF_{Indus}/EF_{Urb\text{-}Traf}$) ratios, confirming their strong urban–traffic origins. Indeed, these elements are present in abundance (5 to 20 wt.% for Cu and 1 to 5 wt.% for Sb) in brake linings (Weckwerth, 2001). The Cu/Sb ratios in PM_{10} vary from 5.4 to 8.1, rather comparable to those previously measured for PM_{10} in the same region (5.5 to 6.6), by Alleman et al. (2010) and Tran et al. (2012). Dongarrà et al. (2009), Sternbeck et al. (2002) and Weckwerth (2001) reported similar values (4.9, 4.6 ± 2.3 and 4.9 ± 1.7, respectively) in other European cities. The Cu/Sb ratios related to traffic emissions are significantly different from, e.g., those from industrial fly ash (waste incineration: ≈1.3 ± 0.4; Sternbeck et al., 2002) or for crustal sources (≈125; McLennan, 2001). Interestingly, Cu and Sb concentrations in the submicronic fraction ($PM_{0.29-1}$) are higher downwind of industrial emissions (×4 compared to the urban sector), without a significant change in the Cu/Sb ratio (≈3.3). An intense traffic of trucks or roadwork vehicles in this heavily industrialized area could be a potential PM source, exhibiting a similar automotive fingerprint. However, as reported by Pacyna and Pacyna (2001), pyrometallurgical processes and coal combustion could also be important Cu and Sb sources in this size fraction. Consequently, the Cu/Sb mass ratios of submicronic particles could be affected by high temperature processes due to industrial activities and cannot be univocally attributed to automobile emissions in a multi-influence area.

4. Conclusion

Atmospheric particulate matter mass size distribution and chemical composition were compared in winter in two prevailing wind directions (from an industrial zone and from an urban zone) at a receptor site located near Dunkirk, the third largest French harbor. Submicron (PM_1) and ultrafine ($PM_{0.29}$) mass concentrations were lower under industrial influence than downwind of urban sources. For most of the studied trace metals, the concentrations in the ultrafine fraction ($PM_{0.29}$) are higher in the downwind urban emissions. These two results strongly suggest that, even for an urban environment that is potentially influenced by nearby industrial activities, traffic within the urban district and the heating of nearby houses may overwhelmingly influence the presence of atmospheric ultrafine particles and their metal content. Because these urban sources release large amounts of ultrafine particles, they should be of a greater concern in terms of health impact due to the recognized toxicity of some heavy metals.

However, for the accumulation mode ($PM_{0.29-1}$), metal concentrations were higher for sampling performed downwind of industrial sources, implying that manufacturing processes may also significantly affect neighboring urban areas. Steelworks and metal refining are among the major industrial activities involving the release of particles enriched in trace metals in the atmosphere (As, Cd, Fe, Mn, Mo, Pb, Rb and Zn). Other industrial activities, such as coal combustion (coke ovens: Cr and Co) or petrochemistry (V, La, Ni), are also responsible for metal emissions. In contrast, Cu and Sb concentrations seem to be more related to automotive traffic.

To improve our understanding of industrial fine particles, future studies should clearly focus on a time-resolved description of the physical and chemical properties of industrial plumes, especially in the first hundred meters of stack emissions, before they reach the adjacent living areas.

Acknowledgments

This research project was part of a program from the "Institut de Recherche en ENvironnement Industriel" (IRENI) and was financially supported by the Nord-Pas-de-Calais Regional Council, the French Ministry of Higher Education and Research, the European Regional Development Fund (ERDF) and Ecole des Mines de Douai. We would like to thank Bruno Malet for his continuous technical support in this project.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.08.010. These data include Google maps of the most important areas described in this article.

References

Alleman, L.Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., Galloo, J.-C., 2010. PM_{10} metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. Atmos. Res. 96, 612–625.

Ariola, V., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Marcazzan, G., Mazzei, F., Nava, S., Garcia-Orellana, I., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., Zucchiatti, A., 2006. Elemental characterization of PM10, PM2.5 and PM1 in the town of Genoa (Italy). Chemosphere 62, 226–232.

Bukowiecki, N., Dommen, J., Prévôt, A.S.H., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2003. Fine and ultrafine particles in the Zurich (Switzerland) area measured with a mobile laboratory. An assessment of the seasonal and regional variation throughout a year. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 3, 2739–2782.

Buseck, P.R., Adachi, K., 2008. Nanoparticles in the atmosphere. Elements 4, 389–394.

Cabada, J.C., Rees, S., Takahama, S., Khlystov, A., Pandis, S.N., Davidson, C.I., Robinson, A.L., 2004. Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite. Atmos. Environ. 38, 3127–3141.

Campen, M.J., Nolan, J.P., Schladweiler, M.C.J., Kodavanti, U.P., Evansky, P.A., Costa, D.L., Watkinson, W.P., 2001. Cardiovascular and thermoregulatory effects of inhaled PM-associated transition metals: a potential interaction between nickel and vanadium sulfate. Toxicol. Sci. 64, 243–252.

Cass, G.R., Hughes, L.A., Bhave, P., Kleeman, M.J., Allen, J.O., Salmon, L.G., 2000. The chemical composition of atmospheric ultrafine particles. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 358, 2581–2592.

Cetin, B., Yatkin, S., Bayram, A., Odabasi, M., 2007. Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. Chemosphere 69, 1267–1277.

Chapman, R.S., Watkinson, W.P., Dreher, K.L., Costa, D.L., 1997. Ambient particulate matter and respiratory and cardiovascular illness in adults: particle-borne transition metals and the heart–lung axis. Environ. Toxicol. Pharmacol. 4, 331–338.

Choel, M., Deboudt, K., Flament, P., Lecornet, G., Perdrix, E., Sobanska, S., 2006. Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. Atmos. Environ. 40, 4439–4449.

Chow, J.C., Watson, J.G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D., Kohl, S.D., Engelbrecht, J.P., Green, M.C., 2004. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. Chemosphere 54, 185–208.

CITEPA, 2011. Emissions dans l'air en France métropolitaine – Particules en suspension. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique. (13 pp.).

Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Benjamin, G., Ferris, J., Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. N. Engl. J. Med. 329, 1753–1759.

Donaldson, K., Tran, C.L., MacNee, W., 2002. Deposition and effects of fine and ultrafine particles in the respiratory tract. Eur. Respir. Monogr. 21, 77–92.

Dongarrà, G., Manno, E., Varrica, D., 2009. Possible markers of traffic-related emissions. Environ. Monit. Assess. 154, 117–125.

Fang, G.-C., Chang, C.-N., Wu, Y.-S., Wang, V., Pi-Cheng, P., Yang, D.-G., Chen, S.-C., Chu, C.-C., 2000. The study of fine and coarse particles, and metallic elements for the daytime and night-time in a suburban area of central Taiwan, Taichung. Chemosphere 41, 639–644.

Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., Rosa, J.d.l, Campa, A.M.S.d.l, Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Garcia-Orellana, I., Nava, S., 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, A.J., Rodriguez, M.T., Rosa, F.J.B.d.l, Sanchez, J.C.J., 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). Atmos. Environ. 35, 2595–2601.

Foltescu, V.L., Selin-Lindgren, E., Isakson, J., Öblad, M., Tiede, R., Sommar, J., Pacyna, J.M., Toerseth, K., 1996. Airborne concentrations and deposition fluxes of major and trace species at marine stations in Southern Scandinavia. Atmos. Environ. 30, 3857–3872.

Gao, Y., Nelson, E.D., Field, M.P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R.M., Gigliotti, C.L., Ry, D.A.V., Glenn, T.R., Eisenreich, S.J., 2002. Characterization of atmospheric trace elements on PM2.5 particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary. Atmos. Environ. 36, 1077–1086.

Garçon, G., Dagher, Z., Zerimech, F., Ledoux, F., Courcot, D., Aboukais, A., Puskaric, E., Shirali, P., 2006. Dunkerque City air pollution particulate matter-induced cytotoxicity, oxidative stress and inflammation in human epithelial lung cells (L132) in culture. Toxicol. in Vitro 20, 519–528.

Gladtke, D., Volkhausen, W., Bach, B., 2009. Estimating the contribution of industrial facilities to annual PM10 concentrations at industrially influenced sites. Atmos. Environ. 43, 4655–4665.

Godoy, M.L.D.P., Godoy, J.M., Roldao, L.A., Soluri, D.S., Donagemma, R.A., 2009. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. Atmos. Environ. 43, 2366–2374.

Gugamsetty, B., Wei, H., Liu, C.-N., Awasthi, A., Hsu, S.-C., Tsai, C.-J., Roam, G.-D., Wu, Y.-C., Chen, C.-F., 2012. Source characterization and apportionment of PM 10, PM 2.5 and PM 0.1 by using positive matrix factorization. Aerosol Air Qual. Res. 12, 476–491.

Hieu, N.T., Lee, B.-K., 2010. Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea. Atmos. Res. 98, 526–537.

Hitchins, J., Morawska, L., Wolff, R., Gilbert, D., 2000. Concentrations of submicrometre particles from vehicle emissions near a major road. Atmos. Environ. 34, 51–59.

Horvath, H., Kasaharat, M., Pesava, P., 1996. The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location. J. Aerosol Sci. 27, 417–435.

Hussein, T., meri, K.H., Aalto, P.P., Paatero, P., Kulmala, M., 2005. Modal structure and spatial–temporal variations of urban and suburban aerosols in Helsinki—Finland. Atmos. Environ. 39, 1655–1668.

Jang, H.-N., Seo, Y.-C., Lee, J.-H., Hwang, K.-W., Yoo, J.-I., Sok, C.-H., Kim, S.-H., 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.

Karar, K., Gupta, A.K., 2007. Source apportionment of PM10 at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata, India. Atmos. Res. 84, 30–41.

Kim, K.-H., Kim, D.-S., Lee, T.-J., 1997. The temporal variabilities in the concentrations of airborne lead and its relationship to aerosol behavior. Atmos. Environ. 31, 3449–3458.

Knibbs, L.D., Morawska, L., 2012. Traffic-related fine and ultrafine particle exposures of professional drivers and illness: an opportunity to better link exposure science and epidemiology to address an occupational hazard? Environ. Int. 49, 110–114.

Ledoux, F., Courcot, L., Courcot, D., Aboukaïs, A., Puskaric, E., 2006. A summer and winter apportionment of particulate matter at urban and rural areas in northern France. Atmos. Res. 82, 633–642.

Ledoux, F., Bouhsina, S., Courcot, L., Courcot, D., Garçon, G., Shirali, P., Aboukaïs, A., Puskaric, E., 2009. Atmospheric aerosols behaviour at an industrial area in Northern France. Int. J. Environ. Pollut. 39, 286–305.

Lim, J.-M., Jin-Hong, L., Jong-Hwa, M., Yong-Sam, C., Ki-Hyun, K., 2010. Airborne PM10 and metals from multifarious sources in an industrial complex area. Atmos. Res. 96, 53–64.

Manoli, E., Voutsa, D., Samara, C., 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. Atmos. Environ. 36, 949–961.

Marris, H., Karine, D., Patrick, A., Pascal, F., François, B., Emmanuel, F., Marc, F., Herve, D., 2012. Fast changes in chemical composition and size distribution of fine particles during the near-field transport of industrial plumes. Sci. Total. Environ. 427–428, 126–138.

McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochem. Geophys. Geosyst. 2 (4), 1021.

Millero, F.J., 1974. The physical chemistry of sea water. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2, 101–150.

Morawska, L., Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. Chemosphere 49, 1045–1058.

Ning, Z., Geller, M.D., Moore, K.F., Sheesley, R., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2007. Daily variation in chemical characteristics of urban ultrafine aerosols and inference of their sources. Environ. Sci. Technol. 41, 6000–6006.

Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M.D., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2007. Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. Atmos. Environ. 41, 5684–5696.

Ny, M.T., Lee, B.-K., 2011. Size distribution of airborne particulate matter and associated metallic elements in an urban area of an industrial city in Korea. Aerosol Air Qual. Res. 11, 643–653.

Oravisjarvi, K., Timonen, K.L., Wiikinkoski, T., Ruuskanen, A.R., Hein.anen, K., Ruuskanen, J., 2003. Source contributions to PM2.5 particles in the urban air of a town situated close to a steel works. Atmos. Environ. 37, 1013–1022.

Pacyna, J., 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, T.A., Kerminen, V.-M., Korhonen, C.H., Hillamo, R.E., Aarnio, P.a, Koskentalo, T., Maenhaut, W., 2001. Urban and rural ultrafine (PM0.1) particles in the Helsinki area. Atmos. Environ. 35, 4593–4607.

Perez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Lopez, J.M., Viana, M., 2008. Partitioning of major and trace components in PM10–PM2.5–PM1 at an urban site in Southern Europe. Atmos. Environ. 42, 1677–1691.

Pope-III, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. Air Waste Manag. Assoc. 56, 709–742.

Prati, P., Zucchiatti, A., Lucarelli, F., Mando, P.A., 2000. Source apportionment near a steel plant in Genoa (Italy) by continuous aerosol sampling and PIXE analysis. Atmos. Environ. 34, 3149–3157.

Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemenn, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, H.C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. Atmos. Environ. 38, 2579–2595.

Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Planaa, Felicia, Ruiz, C.R., Cots, N., Massague, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. Atmos. Environ. 35, 6407–6419.

Querol, X., Alastuey, A., Rodrıguez, S., Viana, M.M., Artınano, B., Salvador, P., Mantilla, E., Santos, S.G.d, Patier, R.F., Rosa, J.d.L., Campa, A.S.d.l, Menendez, M., Gil, J.J., 2004. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. Sci. Total. Environ. 334–335, 359–376.

Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., P'erez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Koçak, M., 2009. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 9, 4575–4591.

Ramgolam, K., Chevaillier, S., Marano, F., Baeza-Squiban, A., Martinon, L., 2008. Proinflammatory effect of fine and ultrafine particulate matter using size-resolved urban aerosols from Paris. Chemosphere 72, 1340–1346.

Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S., Bremard, C., 2008. PM10 air quality variations in an urbanized and industrialized harbor. Atmos. Environ. 42, 7274–7283.

Rizzio, E., Giaveri, G., Arginelli, D., Gini, L., Profumo, A., Gallorini, M., 1999. Trace elements total content and particle sizes distribution in the air particulate matter of a rural–residential area in north Italy investigated by instrumental neutron activation analysis. Sci. Total. Environ. 226, 47–56.

Sanchez de la Campa, A., De la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2007. Geochemistry and origin of PM10 in the Huelva region, Southwestern Spain. Environ. Res. 103, 305–316.

Schaumann, F., Borm, P.J.A., Herbrich, A., Knoch, J., Pitz, M., Roel, P.F., Schins, Luettig, B., Hohlfeld, J.M., Heinrich, J., Krug, N., 2004. Metal-rich ambient particles (particulate matter2.5) cause airway inflammation in healthy subjects. Am. J. Respir. Crit. Care 170, 898–903.
Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics. John Wiley & Sons, Inc., New York (1326 pp.).
Sioutas, C., Delfino, R.J., Singh, M., 2005. Exposure assessment for atmospheric ultrafine particles (UFPs) and implications in epidemiologic research. Environ. Health Perspect. 113, 947–955.
Sternbeck, J., Sjodin, A., Andreasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. Atmos. Environ. 36, 4735–4744.
Swietlicki, E., Krejci, R., 1996. Source characterisation of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods. Nucl. Instrum. Meth. B 109/110, 519–525.
Tran, D.T., Alleman, L.Y., Coddeville, P., Galloo, J.-C., 2012. Elemental characterization and source identification of size resolved atmospheric particles in French classrooms. Atmos. Environ. 54, 250–259.
Varrica, D., Dongarra, G., Sabatino, G., Monna, F., 2003. Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy. Environ. Geol. 44, 222–230.
Vecchi, R., Marcazzan, G., Valli, G., Ceriani, M., Antoniazzi, C., 2004. The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM1and PM2.5 concentration and composition in the urban area of Milan (Italy). Atmos. Environ. 38, 4437–4446.
Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., Valli, G., 2008. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy. Atmos. Environ. 42, 2240–2253.
Voutsa, D., Samara, C., 2002. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. Atmos. Environ. 36, 3583–3590.
Wang, Y.-F., Huang, K.-L., Li, C.-T., Mi, H.-H., Luo, J.-H., Tsai, P.-J., 2003. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. Atmos. Environ. 37, 4637–4643.
Weckwerth, G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of cologne (Germany). Atmos. Environ. 35, 5525–5536.
Wu, Y.-S., Fang, G.-C., Lee, W.-J., Lee, J.-F., Chang, C.-C., Lee, C.-Z., 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.
Zhang, Y., Zhu, X., Slanina, S., Shao, M., Zeng, L., Hu, M., Bergin, M., Salmon, L., 2004. Aerosol pollution in some Chinese cities. Pure Appl. Chem. 76, 1227–1239.
Zhang, X.L., Wu, G.J., Yao, T.D., Zhang, C.L., Yue, Y.H., 2011. Characterization of individual fly ash particles in surface snow at Urumqi Glacier No. 1, Eastern Tianshan. Atmos. Sci. 56, 3464–3473.

Saliou Mbengue obtained his master's degree in Geosciences (Soil, Water and Environment) at the University of Lorraine. He joined the Dept. of Chemistry and Environment at Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, where he is completing his Ph.D. thesis in the field of industrial and urban air pollution under the supervision of Prof. P. Flament. His work focuses on the size distribution and source assessment of atmospheric metallic elements and their solubility in human lung fluid (bioaccessibility). He is presently involved in the French NANO-INDUS project dealing with ultrafine particles produced by industrial activities.

Dr. Laurent Alleman has been an assistant professor since 2004 at the *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai* and is in charge of the Inorganic Particulate Analyses Laboratory. He is currently involved in different programs dealing with trace elements to trace pollutant sources in indoor and outdoor atmospheric environments and has published 24 peer-reviewed articles. He has been developing source-receptor modeling to characterize pollutant sources depending on their particle size distribution (ultrafine to coarse) and bioaccessible extraction techniques to estimate their health impact. He is also part of various European and French normalization or technical working groups (WG20, LCSQA).

Dr. Pascal Flament has been an assistant professor since 1993 at the Université du Littoral - Côte d'Opale (ULCO), Dunkirk (*Privatdozent* in 2004). He is currently studying the formation and evolution of industrial plumes using micro-analytical techniques, such as scanning or transmission electron microscopy. His research expertise has also been applied to the tropospheric chemistry of heavy metals such as iron, zinc, cadmium or copper as tracers of sources and processes of atmospheric pollution. Since 2012, Pascal Flament has served as Secretary of the French Society of Stable Isotopes (SFIS).

ABREVIATIONS

AASQA : associations agréées de surveillance de la qualité de l'air

ACP : Analyse en composantes principales

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

AED : Aerosol Electrical Detector

AFSSET : Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

ALF : Artificial Lysosomal Fluid

AOS : aérosols organiques secondaires

APHEIS : Air Pollution and Health : An European Information System

Aphekom : Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and

Health in Europe

AQC : Apport Quotidien Chronique

BARC : Bioavailability Research Canada

BARGE : Bioavailability Research Group Europe

BASIC : Bureau d'Analyse Sociétale pour une Information Citoyenne

BC : Black Carbon

BPCO : Broncho-pneumopathie chronique obstructive

CE : carbone élémentaire

CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique

CMB : Chemical Mass Balance

CNC : Condensation Nuclei Counter

CO : carbone organique

CORTEA : Connaissance, Réduction à la source et Traitement des Emissions dans l'Air

COV : Composé organique volatile

CRP : Protéine C-réactive

CUD : Communauté Urbaine de Dunkerque

DLPI : Dekati® Low Pressure Impactor

DMA : Differential Mobility Analyser

DREAL : Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement

EDS : Energy Dispersive Spectrometry

ELPI : Electrical Low Pressure Impactor

EMD : Ecoles de Mines de Douai

EQRS : évaluation quantitative des risques sanitaires

FE : facteur d'enrichissement

FEDER : Fonds européen de développement régional

HOA/OOA : Hydrocarbon-like Organic / Oxygenated Organic Aerosol

HR : Humidité relative

IB : index de biodisponibilité

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

INAA : Instrumental Neutron Activation Analysis

INVS : Institut National de Veille Sanitaire

IRENI : l'Institut de Recherche en ENvironnement Industriel

IREP : Registre français des émissions polluantes

LD : limite de détection

LECES : Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique

LIDAR : LIght Detection And Ranging

LPCA : Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère

LQ : limite de quantification

MEB : microscopie électronique à balayage

MET : microscopie électronique à transmission

MO: matière organique

MOP : Matière Organique Particulaire

MOUDI : Micro-orifice Uniform Deposit Impactor

MRC : matériaux de référence certifiés

MSP : Micro Particle Science

NANO-INDUS

NF EN : norme européenne et française

NIST : National Institute of Standards and Technology

NP : nanoparticule

NPdC : Nord-Pas-de-Calais

OMS : Organisation mondiale de la santé

PBS : Phosphate-buffered saline

PDU : plan de déplacements urbains

PIP : Préleveur Isocinétique de Particules

PIXE : Particle Induced X-ray Emission

PM : Particulate Matter (matière particulaire)

PMF : Positive Matrix Factorisation

PPA : plans de protection de l'atmosphère

PRIMEQUAL : programme de recherche inter-organismes pour une meilleure qualité de l'air à l'échelle locale

PSQA : Programme de Surveillance de la Qualité de l'Air

PTFE : polytétrafluoroéthylène

PUF : particules ultrafines

RDME : Rio Doce Manganèse Europe

RLM : Régression linéaire multiple

SEAS : Société Européenne d'Alliage pour la Sidérurgie

SODAR: Sonic Detection And Ranging

TEM : Transmission Electron Microscopy

TEOM : Tapered Element Oscillating Microbalance

ULCO : Université du Littoral Côte d'Opale

SBRC (Solubility/ Bioavailability Research Consortium

US EPA : Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis

VMF : Vale Manganèse France

XRF : X-ray fluorescence

Curriculum Vitae - Saliou MBENGUE

FORMATION

- **2010-2013 :** Doctorat en Chimie Environnementale - Optique et lasers, physico-chimie, atmosphère. ENSMD-ULCO.
- **2008-2010 :** Master (1&2) Géosciences, spécialité : Sol, Eau et Environnement (SEE) - Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Lorraine – Nancy (54). (*Mention Assez-bien*).
- **2004-2008 :** Licence et Maîtrise en Biologie- Géologie - Faculté des Sciences et Techniques - Université Cheikh Anta DIOP de Dakar (UCAD - Sénégal).
- **2004 :** Obtention du Baccalauréat : Filière scientifique – Sénégal.

EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

- **2010-2013 :** Thèse de Doctorat : Chimie Environnementale : « Les métaux-lourds associés aux particules atmosphériques fines et ultrafines d'une zone industrielle : caractérisation physico-chimique, identification de sources et bioaccessibilité pulmonaire ». Département Chimie et Environnement - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai (DCE-ENSMD).
- **2010 :** Stage (6 mois), Phytoremédiation de sols contaminés par des Eléments Traces Métalliques (ETM) : devenir des polluants lors de la croissance du vétiver / biodisponibilité des métaux dans le système *sol-eau-plante-microorganismes* – LIMOS (Laboratoire des Interactions Microorganismes - Minéraux - Matière Organique dans les Sols) – Université de Lorraine (54).
- **2009 :** Projet d'étude (1 mois), Diagnostic environnemental : Interprétation de l'état des milieux (IEM) et mise en place d'un plan de gestion sur un site pollué. Université de Lorraine.
- **2009 :** Etude de terrain (2 semaines), Pédologie : description et cartographie de sols anthropisés. Université de Lorraine.
- **2009 :** Stage (2 mois), Etude du transfert des polluants dans les sols : modélisation - LIMOS - Université de Lorraine.

COMPETENCES

- **Analytiques :** Spectrométries de masse (ICP-MS) et d'Emission Atomique (ICP-AES) ; microscopie électronique (microscope confocal à balayage laser), Minéralisation (Four micro-onde), extraction séquentielle, extraction de composés organiques et analyse par chromatographie ionique, Analyse et modélisation statistique.
- **Prélèvements environnementaux :** Particules atmosphériques et COV (Impacteur, Micro-vol, Partisol, Barbotage, SyPAC), sols (tarrière, pelle américaine, pédocomparateur, méthode des carrés, …).
- **Informatiques :** Logiciels courant (Microsoft Office), OriginPro8, Statgraphics, Uniwin, ImageJ.
- **Communication :** Rédaction de rapports et d'articles scientifiques, Conférences en France et à l'étranger.
- **Management :** Encadrement scientifique d'élèves ingénieurs (2010 – 2011, DCE-ENSMD).

INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES

- Langues **:** Français (courant), anglais (lu, écrit et parlé), espagnol (notions).
- Vie associative : représentant des doctorants au conseil du DCE-ENSMD, trésorier de Association des doctorants et post.doc de l'ENSMD, membre de l'Association Sénégalaise des Amis de la Nature (A.S.A.N).
- Joueur de football : FST-UCAD (2004-2008), ASS Vandoeuvre-Nancy (2008-2010), AS Douai-Mines (2010-2013).
- Titulaire du permis B (sénégalais).

Publications / Communications

Articles:

Mbengue, S., Alleman, L.Y., Flament, P., 2014. Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. Atmospheric Research 135–136, 35–47.

Ondo Zue Abaga, N., Mbengue, S., Munier-Lamy, C., Dousset, S. Is vetiver grass of interest for the remediation of Cu and Cd to protect marketing gardens in Burkina Faso? Submitted for publication in Science of the Total Environment.

Setyan, A., Flament, P., Locoge, N., Deboudt, K., Riffault, V., Alleman, L.Y., Schoemaecker, C., Arndt, J., Augustin, P., Blond, F., Cazier, F., Delbarre, H., Dewaele, D., Dewalle, P., Fourmentin, M., Genevray, P., Healy, R. M., Le Louer, P., Leonardis, T., Marris, H., Mbengue, S., Wenger, J.C. Overview of the NANO-INDUS campaign: Characterization of nanoparticles at a site influenced by industrial activities. *In preparation* for Atmospheric Chemistry and Physics Discussions.

Riffault, V., Arndt, J., Marris, H., Mbengue, S., Setyan, A., Alleman, L.Y., Deboudt, K., Flament, P., Augustin, P., Delbarre, H., Wenger, J. $PM_{2.5}$ particles in the vicinity of industrial activities: A review. *In preparation.*

Mbengue, S., Alleman, L.Y., Flament, P., Elemental composition and source apportionment of fine and ultrafine particulate matter from a metallurgical plant in Dunkirk (North of France) during the Nano-Indus Projet. *In preparation.*

Mbengue, S., Alleman, L.Y., Flament, P., Trace elements bioaccessibility in fine and ultrafine particles from the industrial area of Dunkirk (France) during the NANO-INDUS project. *In preparation.*

Conferences:

Alleman L. Y., Caboche J., Perdrix E., and S. Mbengue, Lung-bioaccessibility of trace elements in size-resolved urban atmospheric, EFCA international symposium, Ultrafine Particles , Brussels, May 2011.

Mbengue, S., Alleman, L.Y., Flament, P., Size distributed metallic elements in submicron and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas: a source assessment, European Aerosol Conference EAC 2013, Prague, République Tchèque, September 1-6, 2013.

Mbengue, S., Alleman, L.Y., Flament, P., Trace elements bioaccessibility in fine and ultrafine particles from the industrial area of Dunkirk (France) during the NANO-INDUS project, European Aerosol Conference EAC 2013, Prague, République Tchèque, September 1-6, 2013

A. Setyan, P. Flament, N. Locoge, K. Deboudt, V. Riffault, L. Alleman, C. Schoemaecker, J. Arndt, P. Augustin, F. Blong, F. Cazier, H. Delbarre, D. Dewaele, P. Dewalle, M. Fourmentin, P. Genevray, R. Healy, P. Le Louer, T. Leonardis, H. Marris, S. Mbengue, J. C. Wenger, Characterization of fine particles in the near-field of a metallurgy plant: Overview of the NANO-INDUS project, European Aerosol Conference EAC 2013, Prague, République Tchèque, September 1-6, 2013..

Jovanna Arndt, Robert M. Healy, Ari Setyan, Karine Deboudt, Véronique Riffault, Alodie Blondel, Amandine Anderson, Laurent Y. Alleman, Saliou Mbengue, Pascal Flament and John Wenger, Composition and Source Identification of Ambient Single Particles during the NANO-INDUS 2012 Campaign in Dunkirk, France, European Aerosol Conference EAC 2013, Prague, République Tchèque, September 1-6, 2013.

Les métaux lourds associés aux particules fines et ultrafines d'une zone industrielle : caractérisation physicochimique et bioaccessibilité

Résumé

L'exposition aux particules fines et ultrafines, pouvant contenir des éléments métalliques, est un sujet de préoccupation sanitaire majeure, notamment dans les zones fortement industrialisées. Cette thèse a consisté à mieux caractériser la fraction métallique des particules fines et ultrafines émises dans un contexte industrialo-urbain (Littoral dunkerquois) et à déterminer leur bioaccessibilité pulmonaire, en lien avec l'impact sanitaire. Des particules ont été collectées selon leur granulométrie dans des environnements très contrastés : **(i)** en milieu urbain sous l'influence du trafic automobile et d'émissions industrielles et **(ii)** à proximité immédiate et à la source même d'une usine de ferromanganèse (Glencore), caractéristique de l'activité industriel du dunkerquois. La bioaccessibilité pulmonaire des éléments métalliques a été déterminée par une extraction avec un fluide pulmonaire synthétique (solution « Gamble ») et comparée avec une méthode d'extraction séquentielle. En milieu urbain, les concentrations élémentaires dans les particules ultrafines sont principalement liées aux sources locales (issues d'émissions de véhicules ou de chauffage). Les particules submicroniques (< 1 µm) sont elles, principalement affectées par les sources industrielles, notamment la métallurgie, principale émettrice de métaux particulaires de la zone industrielle. Les autres sources identifiées par les traceurs métalliques sont la pétrochimie, la combustion des fiouls lourds et des charbons et les sources naturelles (terrigène et marine). Une variabilité temporelle importante des concentrations en masse des particules fines et ultrafines et de leurs teneurs en éléments métalliques a été observée, en cheminée et en champ proche de l'usine de ferromanganèse. Les fortes concentrations en particules ultrafines ($PM_{0,1}$: 60 % de la masse des $PM_{2,5}$), enrichies en métaux en cheminée, diminuent rapidement à proximité immédiate de l'usine, dû au changement rapide des conditions de température et d'humidité induisant des transformations précoces de la matière particulaire. Ce travail a permis par ailleurs de montrer que la bioaccessibilité des métaux associés aux particules est variable selon les propriétés physicochimiques des particules (spéciation chimique des métaux et distribution granulométrique), en lien avec leurs origines et leurs processus de formation. La bioaccessibilité des métaux peut aussi être affectée par des transformations physico-chimiques (mélange/agglomération, agrégation, oxydoréduction, …) des particules fines durant leur transport atmosphérique. L'estimation *In-vitro* de la bioaccessibilité permet de mieux comprendre la biodisponibilité des métaux dans l'organisme et donc de mieux appréhender l'impact sanitaire des métaux toxiques.

Mots-clés : particules fines et ultrafines, métaux particulaires, distribution granulométrique, sources, bioaccessibilité.

Abstract

Exposure to metals from fine and ultrafine particles is of major health concern, especially in heavily industrialized areas. This thesis aims to better characterize the metal fraction of fine and ultrafine particles emitted in an industrial-marked urban context (Dunkirk Harbour) and to determine their lung bioaccessibility, in relation with their health impact. Particles were collected according to their size in specific environments: **(i)** in an urban area influenced by traffic and industrial emissions and **(ii)** at the stacks and in the vicinity of a ferromanganese plant (Glencore), characteristic of the industrial activity in Dunkirk. Pulmonary bioaccessibility of metals was determined using a synthetic lung fluid (Gamble solution), and compared to a sequential extraction method. In the urban area, the elemental concentrations in ultrafine particles are primarily related to local sources (traffic and housse heating), while submicronic particles (< 1 µm) are mainly affected by industrial sources, especially metallurgical plants, the main source of particulate metals in the industrial area. The other sources identified are petrochemistry, coal and heavy-fuels burning and natural sources (sea salts and crustal particles). A high temporal variability of fine and ultrafine particles mass concentrations and of their metal contents was observed at the stacks and in the close environment of the ferromanganese plant. The high concentrations of ultrafine particles ($PM_{0,1}$: 60% of the total $PM_{2,5}$ mass), enriched in metals, as observed in stack flues, decrease rapidly in the vicinity of the plant, due to the changes in temperature and humidity, inducing rapid transformations. The metal bioaccessibility varies according to the particle properties (metals chemical speciation and particle size distribution), depending on their origin and formation processes. This metal bioaccessibility may also be affected by physicochemical transformations of fine particles occurring during atmospheric transport (mixing/agglomeration, aggregation, oxidation or reduction processes). The *In-vitro* bioaccessibility assessment is of interest to better understand the metal bioavailability and thus for a better appreciation of the health impact of toxic metals.

Keywords: fine and ultrafine particles, particulate metals, size distribution, sources, bioaccessibility.