



HAL
open science

Caractérisation et origines des particules atmosphériques PM10 sur le littoral Nord - Pas de Calais

C. Roche, F. Ledoux, Fabrice Cazier, Dorothée Dewaele, T. Delaunay, C.
Beaugard, Olivier Favez, Dominique Courcot

► To cite this version:

C. Roche, F. Ledoux, Fabrice Cazier, Dorothée Dewaele, T. Delaunay, et al.. Caractérisation et origines des particules atmosphériques PM10 sur le littoral Nord - Pas de Calais. 8ème Edition des Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air (JIQA), Feb 2014, Villeneuve d'Ascq, France. ineris-01862257

HAL Id: ineris-01862257

<https://ineris.hal.science/ineris-01862257>

Submitted on 27 Aug 2018

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.

Caractérisation et origines des particules atmosphériques PM₁₀ sur le littoral Nord-Pas-de-Calais

C. ROCHE^{1,2}, F. LEDOUX^{1,2}, F. CAZIER^{1,3}, D. DEWAELE^{1,3}, T. DELAUNAY⁴, C. BEAUGARD⁴, O. FAVEZ⁵, D. COURCOT^{1,2}
cloe.roche@univ-littoral.fr

¹ Université Lille Nord de France, 59000 Lille, France

² ULCO, UCEIV, EA 4492, M.R.E.I., 145 av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

³ ULCO, CCM, M.R.E.I., 145 Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

⁴ ATMO Nord Pas de Calais, 55 place Rihour, 59044 Lille Cedex

⁵ INERIS Parc Technologique Alata 60550 Verneuil-en-Halatte.

Mots clés : PM₁₀, aérosols atmosphériques, caractérisations physicochimiques

1. Introduction

La région Nord-Pas-de-Calais (NPdC) figure parmi les régions françaises les plus concernées par les dépassements de valeur limite autorisée de particules de diamètre inférieurs à 10 µm, PM₁₀ (50 µg/m³). Afin de mieux en connaître les raisons, une identification des sources de PM₁₀ la plus complète possible revêt un intérêt majeur. A l'échelle de la Région NPdC, les études axées sur l'identification des sources de particules ont été menées en priorité en zone urbaine et/ou à proximité d'activités industrielles. Cependant, le niveau de fond atmosphérique particulaire demeure parfois élevé dans des zones rurales, éloignées des sources principales de particules que sont le trafic et l'industrie. En effet, l'ensemble du territoire peut être traversé par des masses d'air qui transportent des particules sur de longues distances. Dans ce système interviennent aussi des réactions chimiques de conversion des oxydes d'azote (NO_x) et d'oxydes de soufre (SO₂). Ces gaz sont ainsi connus pour être précurseurs d'aérosols secondaires pouvant alors impacter la charge particulaire atmosphérique de PM₁₀. De plus, les différentes études ont rarement pris en compte à ce jour les contributions issues de l'espace maritime. Le travail entrepris ici s'intègre dans une étude pilotée par la DREAL Nord-Pas-de-Calais (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) qui vise à acquérir une meilleure connaissance de l'origine des PM₁₀ sur le littoral de la région et évaluer la contribution des sources maritimes sur la teneur en PM₁₀. Cette étude réunit Atmo Nord-Pas de Calais (Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air de la Région), l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) et l'ULCO. Elle comporte une phase d'échantillonnage de PM₁₀ réalisée sur l'ensemble de l'année 2013, la détermination de leur composition chimique et une phase de recherche de la contribution de sources identifiées par l'utilisation d'un modèle récepteur de factorisation matricielle non négative (NMF). Signalons que les résultats présentés dans le cadre de cet article porteront sur les six premiers mois de la campagne de mesures.

2. Echantillonnage et évaluation des teneurs en PM₁₀

L'échantillonnage des particules a été réalisé sous forme de prélèvements journaliers (24h) entre 0h00 et 23h59 UTC (Universal Time Coordinated) à l'aide d'un collecteur DIGITEL DA80 fonctionnant à un débit de 30 m³/h. La campagne s'est

déroulée entre le 1^{er} janvier 2013 et le 31 décembre 2013 au Cap Gris-Nez (figure 1). La position géographique de ce site est très intéressante : il est éloigné de toutes les sources majeures de PM₁₀ (villes, industries, grands axes routiers) et est au plus proche de la mer et d'une voie majeure de trafic maritime (déroit du Pas de Calais, près de 20% du trafic mondial [1]).



Figure 1 : Position du site de prélèvement au Cap Gris-Nez et des stations de mesures Atmo (étoiles oranges)

Les filtres utilisés pour l'échantillonnage sont de type fibre de quartz ultrapure sans liant (Pall® QAT-UP). Ces filtres sont préalablement grillés à 450°C pendant 2h30 afin d'améliorer encore leur pureté (diminution du taux en espèces carbonées essentiellement).

Sur l'année civile, 365 échantillons ont été collectés, parmi lesquels, certains ont été sélectionnés afin d'être analysés. Le choix des échantillons s'est fait de la façon suivante :

- 1 jour sur 3 systématiquement,
- les jours où la valeur limite journalière de 50 µg/m³ autorisée en PM₁₀ est dépassée,
- échantillons supplémentaires afin de couvrir au mieux toutes les directions de vent.

Parallèlement à ces prélèvements, la teneur en PM₁₀ est mesurée en continu par un analyseur à jauge Béta, MP101M. Les données recueillies ont été comparées aux mesures réalisées par Atmo sur d'autres stations de typologie différentes du Réseau de surveillance de la qualité de l'Air en Région Nord-Pas-de-Calais (figure 1) :

- les stations de Calais Berthelot et Saint Omer sont considérés par Atmo comme urbaines,
- la station de Lille Salomé nous donne une comparaison avec une station périurbaine
- les mesures enregistrées à Cartignies sont de type rural.

Afin de pouvoir interpréter les variations de teneur et de composition chimique, les paramètres météorologiques (pression atmosphérique, température, direction et force du vent) sont enregistrés tout au long de la campagne. La rose des vents de la figure 2 représente les directions et vitesses de vent rencontrées au cours du premier semestre 2013. Nous pouvons observer deux flux majoritaires typiquement rencontrés dans la région : une dominante de vents de Sud-Ouest associée généralement à des conditions dépressionnaires accompagnées de vents et de pluie ; une dominante Nord-Est correspondant à des conditions anticycloniques, avec un temps stable et sec.

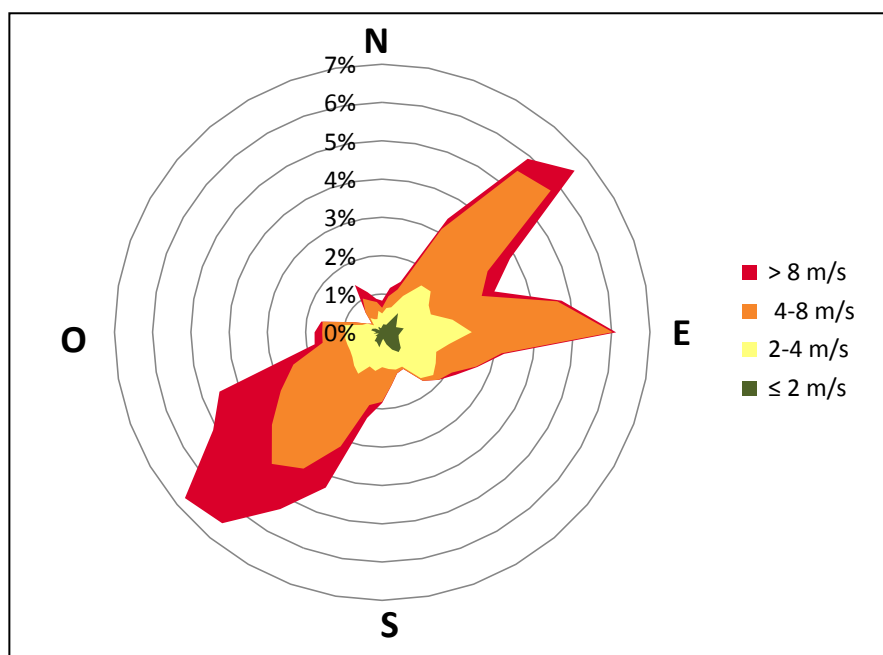


Figure 2 : Rose des vents au Cap Gris-Nez de Janvier à Juin 2013

3. Analyses Chimiques

Au cours des six premiers mois de l'étude, 89 échantillons ont été analysés afin de connaître leur composition chimique. Les analyses réalisées sont présentées dans cette partie. D'autres analyses sont prévues afin de quantifier les teneurs en carbones organique et élémentaire (OC/EC) présentes dans les particules prélevées.

3.1. Ions hydrosolubles

Selon les préconisations des rapports techniques du comité européen de normalisation (CEN/TC 264 TR 16269), les teneurs en ions hydrosolubles majeurs (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et NH_4^+) sont déterminées par chromatographie ionique. L'appareil utilisé est une chromatographie Dionex DX 100® couplée à une Dionex ICS 900®, un suppresseur électrochimique et un détecteur conductimétrique.

Les échantillons sont préparés de la façon suivante. Une partie du filtre subit trois traitements de lixiviation successifs, de chacun 30 minutes, en utilisant 3 à 4 mL d'eau ultrapure (MilliQ®, Millipore ; de résistivité = 18,2MΩ.cm), afin de solubiliser les ions contenus dans les particules. Après avoir regroupé les lixiviats, la solution obtenue est ensuite filtrée sur une membrane d'acétate de cellulose de porosité 0,45µm avant analyse.

L'étalonnage des deux appareils est réalisé à partir de solutions multi composés, et couvre une gamme de 0,2 à 50 mg/L.

3.2. Eléments métalliques et autres éléments traces

Les analyses des teneurs en métaux sont réalisées par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) (Thermo Scientific iCAP 6000 Series) et par une torche plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS), munie d'une cellule de gaz de collision (utilisant l'hydrogène et l'hélium) pour minimiser les interférences poly-atomiques (Varian® 820-MS). Ceci est en accord avec la norme NF EN 14902.

La préparation des échantillons consiste à minéraliser un morceau du filtre par un mélange d'acides (5,5 mL d'HNO₃/HF/HClO₄ (4/1/0,5 v/v/v, Suprapur®, Merck®). L'opération est menée en plaçant les échantillons dans des béchers en PTFE, elles-mêmes introduites dans un système DigiPREP MS (SCP Science®) maintenu à une température de 120°C pendant 4 h. Les acides sont ensuite évaporés à la goutte en portant la température à 180°C. La solution finale a été : (i) ajustée à 13 mL avec de l'eau ultrapure (MilliQ®, Millipore ; résistivité=18.2MΩ.cm), (ii) acidifiée à 0,2% avec de l'HNO₃ (Suprapur®, Merck®), et (iii) filtrée sur membrane en acétate de cellulose (0,45 µm) avant l'analyse.

L'étalonnage est réalisé à partir de solutions multi-élémentaire couvrant une gamme de concentration de 5 à 500 µg/L (ICP-AES) et de 0,2 à 50 µg/L (ICP-MS). L'analyse des blancs de filtres et d'acides montre des teneurs négligeables en métaux.

Les espèces en concentrations supérieures sont analysées par ICP-AES (Al, Ba, Fe, Mn, Ni, V et Zn) et les espèces présentes en teneurs plus faibles sont analysées par ICP-MS (As, Bi, Cd, Co, Cs, La, Pb, Rb et Sn)

4. Résultats et discussion

4.1. Concentrations en PM₁₀

La teneur en PM₁₀ est suivie en continu par le réseau de surveillance de la qualité de l'air de la région Nord-Pas-de-Calais, Atmo, sur l'ensemble de la région. Les teneurs moyennes, maximales et minimales sont renseignées dans le tableau I. L'évolution de cette teneur, mesurée au Cap Gris-Nez et par les 4 stations de référence mentionnées précédemment, est visible sur la figure 3.

L'évolution des teneurs en PM₁₀ pour les 5 sites régionaux retenus est très similaire et apparaît coordonnée. Tous les sites connaissent des jours de dépassement de la teneur limite de 50µg/m³ autorisée par la législation. Ces dépassements ont lieu au cours des mêmes périodes dans toute la région. Ces remarques nous suggèrent une certaine homogénéité des masses d'air qui circulent et l'existence d'un fond atmosphérique régional fluctuant qui gouverne les teneurs en PM₁₀ observées. A ce fond régional peut s'ajouter une influence locale qui permet de justifier les légères différences inter-sites.

Station	Moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Cap Gris-Nez	25,9	74	4
Calais Berthelot	29,9	116	10
Saint-Omer	25,4	87	8
Lille Salomé	26,2	110	7
Cartignies	24,3	87	2

Tableau I : Teneurs moyennes, maximales et minimales relevées au Cap Gris-Nez et sur 4 sites de la région NPdC

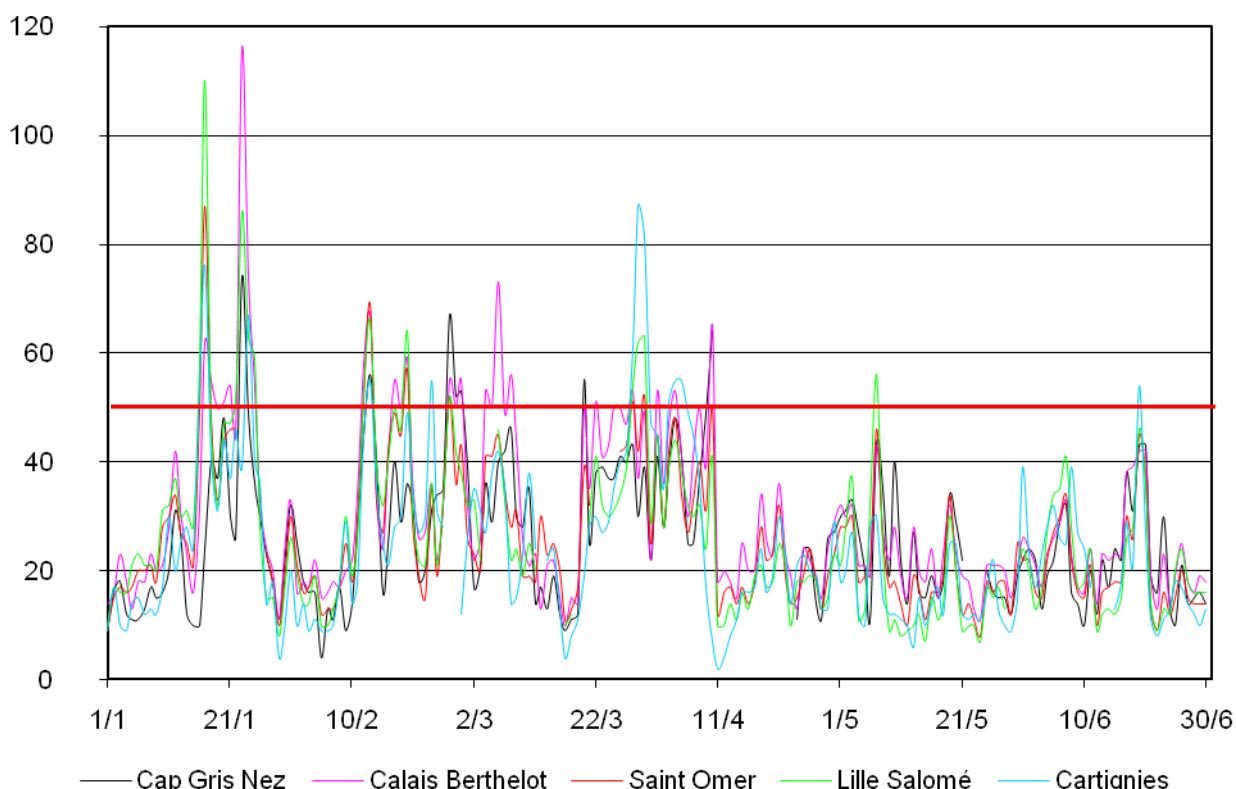


Figure 3 : Evolution des teneurs en PM_{10} (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans différents sites de la région Nord-Pas-de-Calais entre Janvier et Juin 2013 (Source : Atmo NPdC).

L'étude des données de concentrations de chaque échantillon en relation avec l'origine des particules (secteur de vent) peut être intéressante à étudier. Pour cela, des roses de concentrations ont été tracées en recoupant les informations journalières disponibles (direction de vent et concentrations en PM_{10}).

L'ensemble de la rose des vents est divisé en 36 secteurs de 10° (de 10° à 360°). A chaque échantillon sont associées les directions sous lesquelles le vent a soufflé au cours de la journée de prélèvement. Par exemple, un échantillon collecté au cours d'une journée avec des directions de vent enregistrées comprises entre 40° et 80° sera associé aux directions 50° , 60° , 70° et 80° . La concentration de cet échantillon sera alors associée à chacune de ces directions.

Cette méthode est appliquée à l'ensemble des échantillons analysés pour les PM_{10} totales et pour chaque espèce prise séparément. Finalement, les concentrations sont moyennées pour chacune des directions de vent. La rose de concentration de l'espèce au cours de la période étudiée au point de prélèvement est tracée en

représentant sous la forme d'un graphique de type radar les concentrations moyennes pour chacune des 36 directions de vents. Le graphe ainsi obtenu permet d'identifier, en moyenne, les directions de vent susceptibles d'amener la concentration maximum en l'espèce étudiée.

La figure 4 représente la rose de concentration pour les PM₁₀ totales. A première vue, son aspect ressemble à celui de la rose des vents (figure 2). Cependant, il est à constater que l'influence du secteur Est Nord-Est est prédominante par rapport au secteur Sud-Ouest. Les masses d'air venant de l'Est ont une origine continentale et sont donc à même d'être plus chargées en particules que les masses d'air venant de la mer. Cela tend également à montrer une influence des villes de Calais et Dunkerque ainsi que des industries qui sont présentes dans la zone portuaire de Dunkerque.

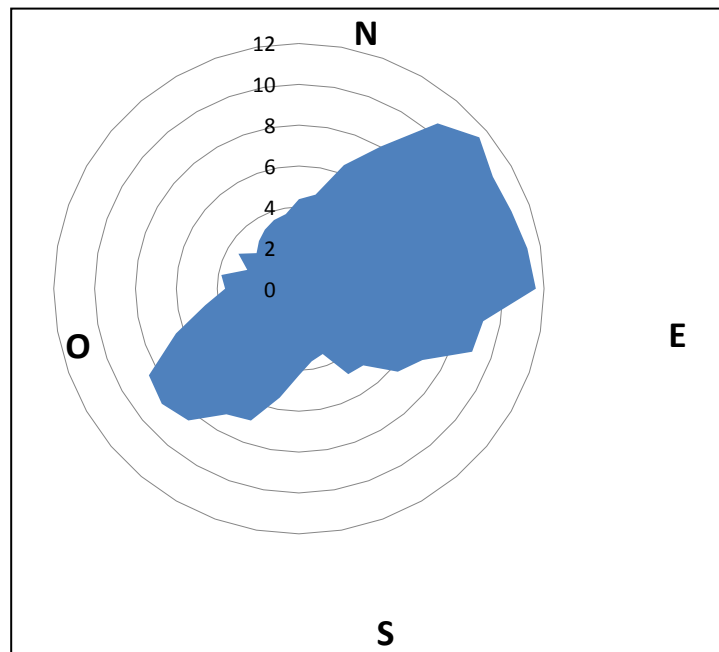


Figure 4 : Rose de concentration en PM₁₀ au Cap Gris-Nez entre le 1^{er} Janvier et le 30 Juin 2013

4.2. Concentrations en éléments majeurs et traces

Les analyses qui ont été menées ont permis d'obtenir les teneurs moyennes du 1^{er} semestre 2013 en éléments majeurs et traces présentées dans les tableaux II a et b.

(a)

Eléments	Teneurs moyennes ng/m ³	Ecart-types
Al	142,52	205,90
As	0,35	0,67
Ba	2,33	8,17
Bi	0,34	0,52
Cd	0,13	0,33
Co	0,19	0,24
Cs	0,01	0,02
Fe	123,23	283,12
La	0,17	0,26
Mn	5,35	15,25
Ni	5,28	7,03
Pb	5,18	8,20
Rb	0,37	0,82
Sn	0,69	0,91
V	6,02	7,88
Zn	16,65	31,24

(b)

Espèces	Teneurs moyennes ng/m ³	Ecart-types
Ca ²⁺	195	208
Cl ⁻	2832	2832
K ⁺	177	130
Mg ²⁺	312	269
Na ⁺	1747	1709
NH ₄ ⁺	2605	2957
NO ₃ ⁻	6300	6169
SO ₄ ²⁻	3529	2924

Tableaux II a-b : Teneurs moyennes et écarts-types (a) des éléments majeurs et traces et (b) des espèces ioniques hydrosolubles

En plus de la rose de concentration des PM₁₀, 24 roses de concentrations par espèces ont été tracées (figure 5), représentant la concentration moyenne observée par rapport à la provenance du vent pour 24 espèces : Al, As, Ba, Bi, Ca²⁺, Cd, Cl⁻, Co, Cs, Fe, K⁺, La, Mg²⁺, Mn, Na⁺, NH₄⁺, Ni, NO₃⁻, Pb, Rb, SO₄²⁻, Sn, V et Zn.

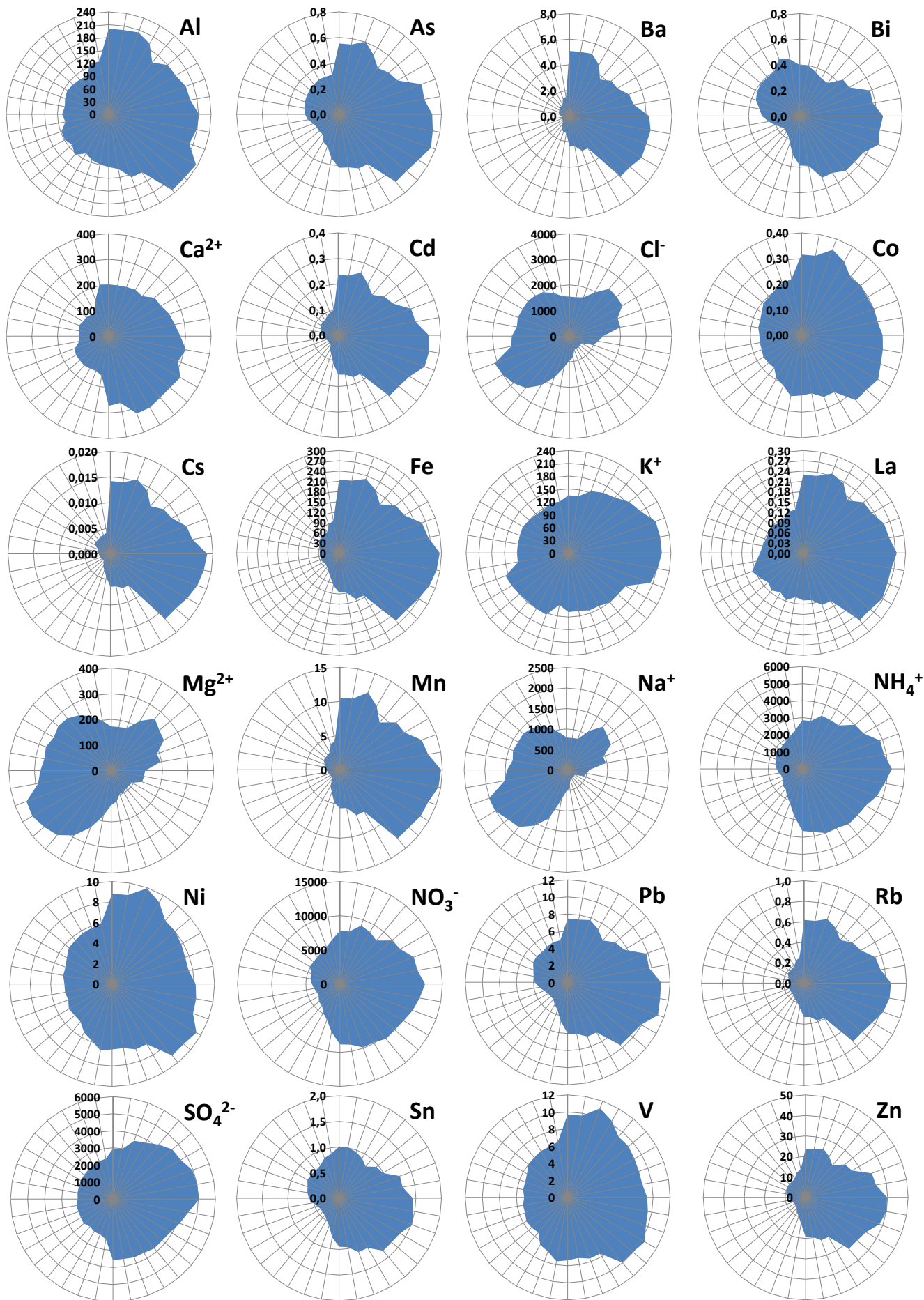


Figure 5 : Roses de concentrations au Cap Gris-Nez entre le 01.01 et le 30.06.2013 (ng.m⁻³)

Ces roses de concentrations apparaissent quasi similaires pour l'ensemble des espèces étudiées avec une dominante Est. Elles présentent, tout de même, de petites fluctuations : certaines espèces étant plus concentrées lors de vents de SE tel le Ba, d'autres lors de vents de NE ou E, mais l'origine continentale reste prépondérante. Seules les espèces réputées marines (Cl^- , Mg^{2+} , Na^+) montrent les teneurs les plus élevées pour des vents de SO.

4.3. Comparaison par type d'aérosols

Une partie des espèces chimiques étudiées peut être regroupée par type d'aérosol en fonction des sources d'émission. Parmi ces groupes, les sels marins et les poussières crustales ont été considérés. Les aérosols secondaires inorganiques (sulfates non marins, nitrates et ammonium) représentent également une part importante de la composition chimique des aérosols. Le détail des calculs est expliqué dans les points 4.3.1 et 4.3.2 ci-dessous. La figure 6 montre la répartition moyenne de ces grands groupes au sein de l'ensemble des échantillons du premier semestre 2013. Il est à noter que ces 5 catégories choisies représentent les 3/4 de la masse des PM_{10} . Le dernier quart représente le carbone élémentaire et organique ainsi que les éléments métalliques non considérés ici. Dans l'ensemble de nos échantillons, les sels marins représentent une part importante (21%) de la composition, ce qui n'est pas surprenant étant donnée la localisation du site de prélèvement. Les ions nitrates, sulfates non marins et ammonium représentent quant à eux 44% de la masse de PM_{10} recueillie.

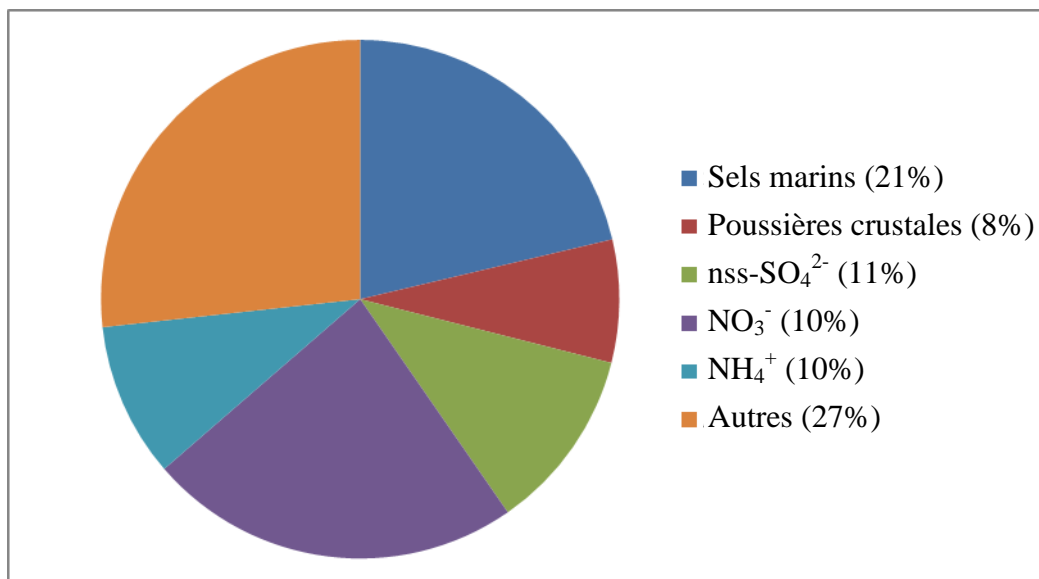


Figure 6 : Répartition moyenne de la composition chimique des échantillons prélevés au cours du 1^{er} semestre 2013.

4.3.1. Les sels marins

La part des particules prélevées imputée aux sels marins peut être calculée en sommant les concentrations analysées de toutes les espèces typiquement marines. Pour connaître la part marine de ces espèces, Na^+ est utilisé comme référence. En effet, cet ion est considéré comme étant émis dans sa totalité par les embruns marins et restant sous forme particulière dans l'atmosphère [2]. La part marine des

autres espèces est égale à la concentration de Na^+ que multiplie un facteur dépendant de la composition de l'eau de mer. Ce facteur est le rapport du pourcentage massique de l'espèce considérée par le pourcentage massique du sodium dans l'eau de mer [3].

On obtient ainsi les parts marines (ss- pour sea salts) des espèces :

- $[\text{ss-Cl}^-] = (55,03/30,59)[\text{Na}^+] = 1,7989[\text{Na}^+]$ et $[\text{nss-Cl}^-] = [\text{Cl}^-] - [\text{ss-Cl}^-]$
- $[\text{ss-SO}_4^{2-}] = 0,2511[\text{Na}^+]$ et $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{ss-SO}_4^{2-}]$
- $[\text{ss-Mg}^{2+}] = 0,1203[\text{Na}^+]$ et $[\text{nss-Mg}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] - [\text{ss-Mg}^{2+}]$
- $[\text{ss-Ca}^{2+}] = 0,0386[\text{Na}^+]$ et $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{ss-Ca}^{2+}]$
- $[\text{ss-K}^+] = 0,0363[\text{Na}^+]$ et $[\text{nss-K}^+] = [\text{K}^+] - [\text{ss-K}^+]$

$$\text{Et } [\text{sels marins}] = [\text{Na}^+] + [\text{ss-Cl}^-] + [\text{ss-SO}_4^{2-}] + [\text{ss-Mg}^{2+}] + [\text{ss-Ca}^{2+}] + [\text{ss-K}^+]$$

Sur le premier semestre 2013, on obtient ainsi les teneurs en sels marins et les parts marines présentées dans le tableau IV. Les valeurs qui donnent 100,0% sont des valeurs plafonnées.

Espèces	Concentrations ss- (ng/m ³)	Parts marines (%)
Ca^{2+}	67	34,6
Cl^-	2832	100,0
K^+	63	35,8
Mg^{2+}	210	67,3
Na^+	1747	100,0
SO_4^{2-}	439	12,4
Total	5759	

Tableau IV : Teneurs moyennes et parts des sels marins au cours du 1^{er} semestre 2013

4.3.2. Les poussières crustales

Une autre partie des particules prélevées est d'origine naturelle. Il s'agit des particules issues du sol, encore appelées poussières crustales. La composition de ces poussières est assimilée à la composition de la croûte terrestre supérieure.

D'après Malm et al [4] et Ghersi et al. [5], la concentration totale des poussières crustales peut être calculée selon :

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

Les concentrations en Al, Fe et Ti sont obtenues à partir des analyses par ICP, Ca^{2+} est obtenue par chromatographie ionique. Le silicium n'est pas analysé, il est donc calculé à partir du rapport crustal avec Ba (calculs à partir de Wedepohl [6]). En effet, Ba est assez couramment utilisé comme référence des particules d'origine crustale parce qu'il n'est émis par aucune source anthropique proche [7], ce qui est vérifié dans notre cas.

Ces calculs peuvent être faits pour tous les échantillons analysés. La figure 7 représente sous forme d'histogramme, la répartition de la composition chimique de l'ensemble des échantillons analysés au cours du premier semestre 2013.

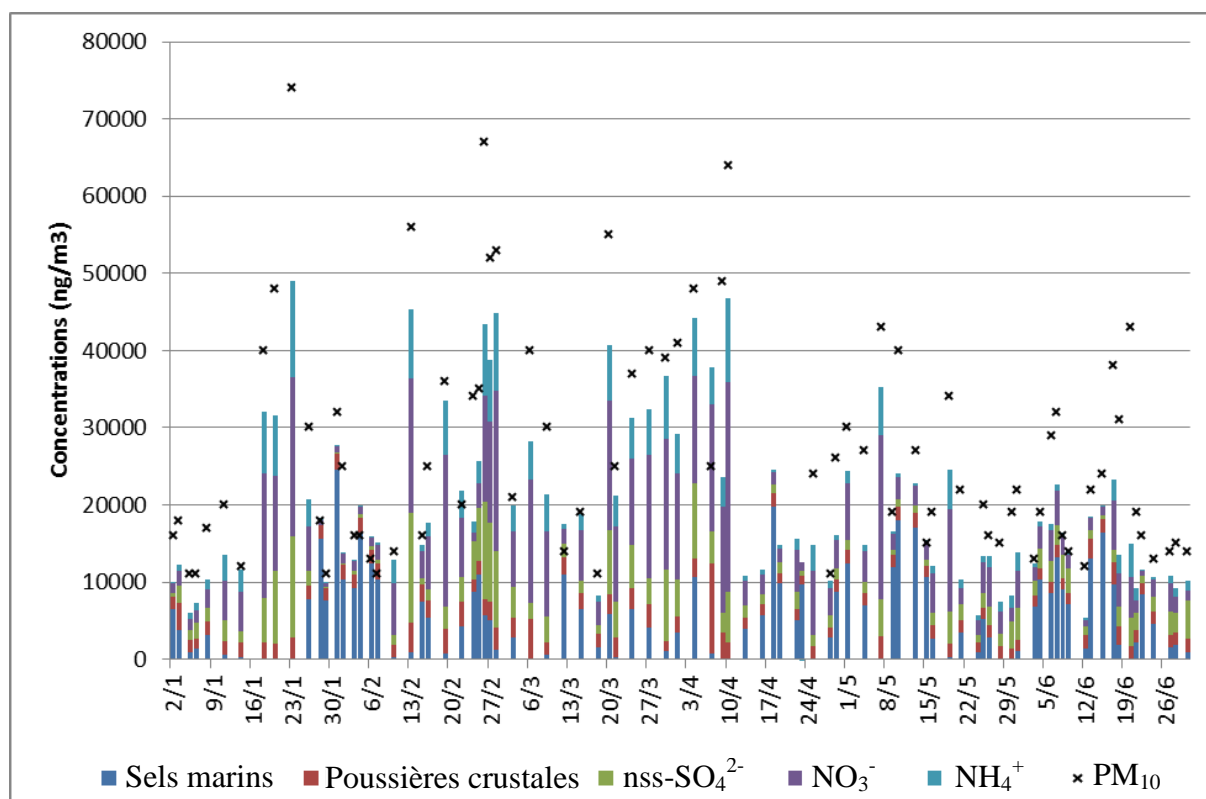


Figure 7 : Composition des prélèvements de particules au Cap Gris-Nez entre le 1^{er} janvier et le 30 juin 2013

Cette figure 7 montre bien encore une fois que les ions majeurs ainsi que les sels marins comptent pour une part importante de la masse totale de PM₁₀.

4.4. Cas des jours de dépassement de la teneur en PM₁₀ de 50µg/m³

Sur la figure 7, lors des jours de forte concentration, la concentration en nitrate, sulfate et ammonium semble augmenter significativement. Au cours de la période étudiée (du 1^{er} janvier au 30 juin 2013), 7 jours ont montré une teneur en PM₁₀ supérieure à 50 µg/m³ avec des concentrations relevées allant de 52 à 74 µg/m³.

En déterminant leur composition moyenne suivant le même modèle que précédemment, ils montrent un diagramme (figure 8) sensiblement différent. En comparant ce graphique à celui de la figure 6, une augmentation de la part des aérosols inorganiques secondaires (nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ et NH₄⁺) est constatée. Celle-ci est associée à une baisse de la part des sels marins et des poussières crustales qui sont les sources naturelles. Un quart de la masse particulaire prélevée n'est pas expliqué par ces catégories.

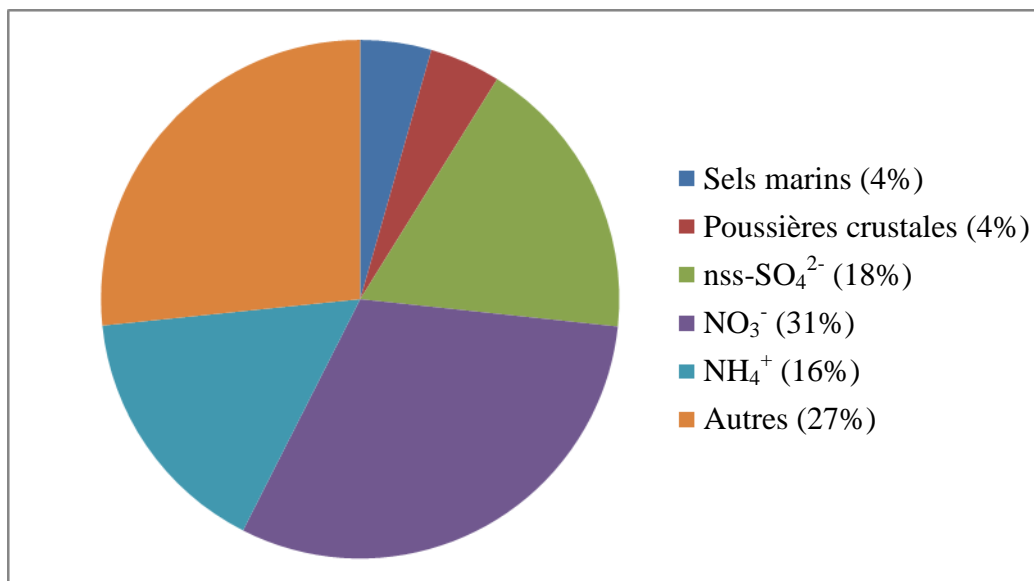


Figure 8 : Répartition moyenne de la composition chimique des échantillons prélevés lors de jours de dépassement de la teneur autorisée en PM₁₀.

5. Conclusion

Cette étude menée sur les six premiers mois de l'année 2013 sur la teneur en PM₁₀ montre tout d'abord l'existence d'un fond régional fluctuant qui gouverne les niveaux de teneurs en PM₁₀ au niveau régional. L'impact de sources plus locales apparaît ne jouer qu'un très faible rôle sur le niveau moyen de PM₁₀ mesuré lorsque l'on compare les valeurs observées au cap Gris Nez, site naturel, à celles des stations de typologie très différente (urbaine, péri-urbaine, rurale). Les teneurs maximales en PM₁₀ sont enregistrées sous les vents dominants et plus particulièrement sous vent de secteur E-NE. Conditions connues pour être anticyclonique dans la zone d'étude.

Les analyses chimiques de ces PM₁₀ révèlent que l'essentiel de leur masse s'explique par la présence des ions majeurs NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Na⁺, Cl⁻, les teneurs en carbone étant inconnues à la date de rédaction de cet article. Une étude un peu plus fine sur les différents types de particules recueillies permet de dégager la contribution des aérosols marins (21%), de la source crustale (8%) en plus de celles des ions inorganiques secondaires (44%). Ces derniers expliquent jusqu'à 95% de la masse des PM_{2.5} [7] et il n'est donc pas surprenant de les retrouver majoritaires dans les PM₁₀ également. Nous avons enfin montré que les épisodes de dépassement de valeurs limites sont caractérisés par une augmentation de la proportion en ces mêmes ions NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺.

6. Références

- [1] Préfecture Manche-Mer du Nord - <http://www.premar-manche.gouv.fr/zone-competence.html>, consulté le 30/01/14.
- [2] Wang H, Shooter D. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources – *Atmospheric Environment*, 35, 2001: 6031-40.

- [3] Commission Européenne. Establishing guidelines for demonstration and subtraction of exceedances attributable to natural sources under the Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe – Février 2011.
- [4] Malm WC, Sisler JF, Huffman D, Eldred RA, Cahill TA. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States – *J. Geophys. Res.*, 9, Janvier 1994 : 1347-70.
- [5] Ghersi V, Rosso A, Moukhtar S. Etude de la contribution des sources de particules fines (PM_{2,5}) en Ile-de-France - Pollution Atmosphérique, numéro spécial, septembre 2010 : 63-72.
- [6] Wedepohl KH. The composition of the continental crustal crust – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 7, 1995 : 1217-32.
- [7] Kfoury A. Origine et physico-chimie des particules atmosphériques PM_{2,5} dans des villes du littoral de la région Nord-Pas-de-Calais – Thèse, Université du Littoral Côte d'Opale, 2013.