Caractérisation physico-chimique de l'aérosol urbain dans la ville de Sfax (Tunisie)

Physico-chemical characterization of the urban aerosol in the city of Sfax (Tunisia)

Chafai AZRI, Khaled MEDHIOUB*

Résumé

L'étude menée sur les principaux constituants de l'aérosol urbain récolté à proximité d'un rond-point à forte activité routière dans la ville de Sfax montre une contribution des sources proches et des conditions météorologiques. L'étude des facteurs d'enrichissement et le traitement statistique des données par l'analyse en composante principale et la régression linéaire multiple montrent l'importance de la source mobile et de la source industrielle dans l'émanation des métaux. Cependant, l'augmentation des taux de la composante crustale dépassant les 100 % est explicable par l'influence des paramètres micrométéorologiques au sein d'un réseau routier caractérisé par des routes de type « canyon » convergeant vers le site d'étude. Ces dernières sont le siège d'un fort remaniement de particules routières, de leur fractionnement sélectif et de l'érosion des chaussées et des bâtiments. En plus de ces paramètres micrométéorologiques locaux, notre étude de l'aérosol montre que l'influence des facteurs météorologiques à l'échelle synoptique n'est pas négligeable. Elle se manifeste par le fort enrichissement de la composante crustale, par l'action des vents de sable saharien malgré leur faible fréquence pendant la période d'étude.

Abstract

This study on urban aerosol constituents collected near a heavy traffic roundabout in the city of Sfax showed the effect of both sources located near the study area and meteorological conditions. The study of factors related to enrichment and statistical treatment of data according to the principal component analysis and the multiple linear regression showed that traffic and industries are contributing to metals emissions. However, the rate increase of crustal components which exceeded 100 % could be explained by the effect of micrometeorological parameters in the road network. This is characterized by "canyon" typical roads, converging into the study area where reorganisation of road particles is held, selective splitting up, buildings and road erosion occur. Moreover, our study regarding aerosol proves that meteorological factors effect couldn't be neglected at synoptic scale. This is shown by an important enrichment of crustal components caused by Saharian sand wind's action, despite their low frequency during the study period.

** Unité de recherche Étude et gestion des environnements côtiers et urbains, École nationale d'ingénieurs de Sfax (ENIS), BPW 3038 Sfax, Tunisie.*

Introduction

De nombreuses études relatives aux particules en suspension dans l'atmosphère ont mis en évidence trois principales sources : marine, terrigène et « anthropogénique » [1-10].

La source marine est responsable de la mise en suspension dans l'air, par effet de pétillement, de vésicules liquides riches en solubles. Cette source étudiée par certains auteurs [11-13] s'est montrée riche en chlorure de sodium et en sels de potassium, de magnésium et de calcium. Mais les plus abondants sont le sodium et le chlore.

La source terrigène comporte l'apport des minéraux crustaux issus des sols érodés. Elle comprend de la silice, de l'alumine, des oxydes de fer, des argiles, du calcaire, et du chlorure de sodium. Leur présence dans l'atmosphère est fonction de la nature des sols et de la force des vents.

La source anthropogénique englobe des éléments provenant de sources autres que la mer et la terre. Elle comporte les éléments issus de l'activité de l'homme : industries, trafic routier, incinération des déchets...

Notre étude de l'aérosol urbain est basée sur des séries de prélèvements effectués à proximité d'un rond-point situé au centre de la ville. Nous nous sommes intéressés à la fraction soluble, la plus réactive dans l'atmosphère ainsi qu'aux métaux lourds de la fraction résiduelle insoluble.

Méthodologie

Site de prélèvement et échantillonnage

Le prélèvement des particules en suspension dans l'air (aérosols), à une hauteur de 4 m, a été effectué sur une période de six mois (de janvier à juin 1997), à proximité d'un rond-point (A) à circulation intense (≈ 2 000 véhicules/h) situé dans le centre urbain de la ville de Sfax, non loin de la zone industrielle qui regroupe diverses activités (Figure 1). Parmi celles qui pourraient constituer des sources potentielles d'enrichissement local de l'aérosol urbain sfaxien, citons en particulier la SIAPE (société de traitement chimique des phosphates), la fonderie de plomb, la décharge municipale et le complexe industriel Poudrière I et II. Leurs caractéristiques figurent dans les tableaux 1 et 2. L'échantillonnage a été basé sur une filtration totale de l'air à travers des filtres nucléopores (de 4,7 cm de diamètre et de 0,45 µm de porosité). Le diamètre de coupure aérodynamique de la tête de prélèvement des aérosols est de 10 µm. L'échantillonnage a été réalisé toutes les 72 heures avec un débit horaire de 180 litres.

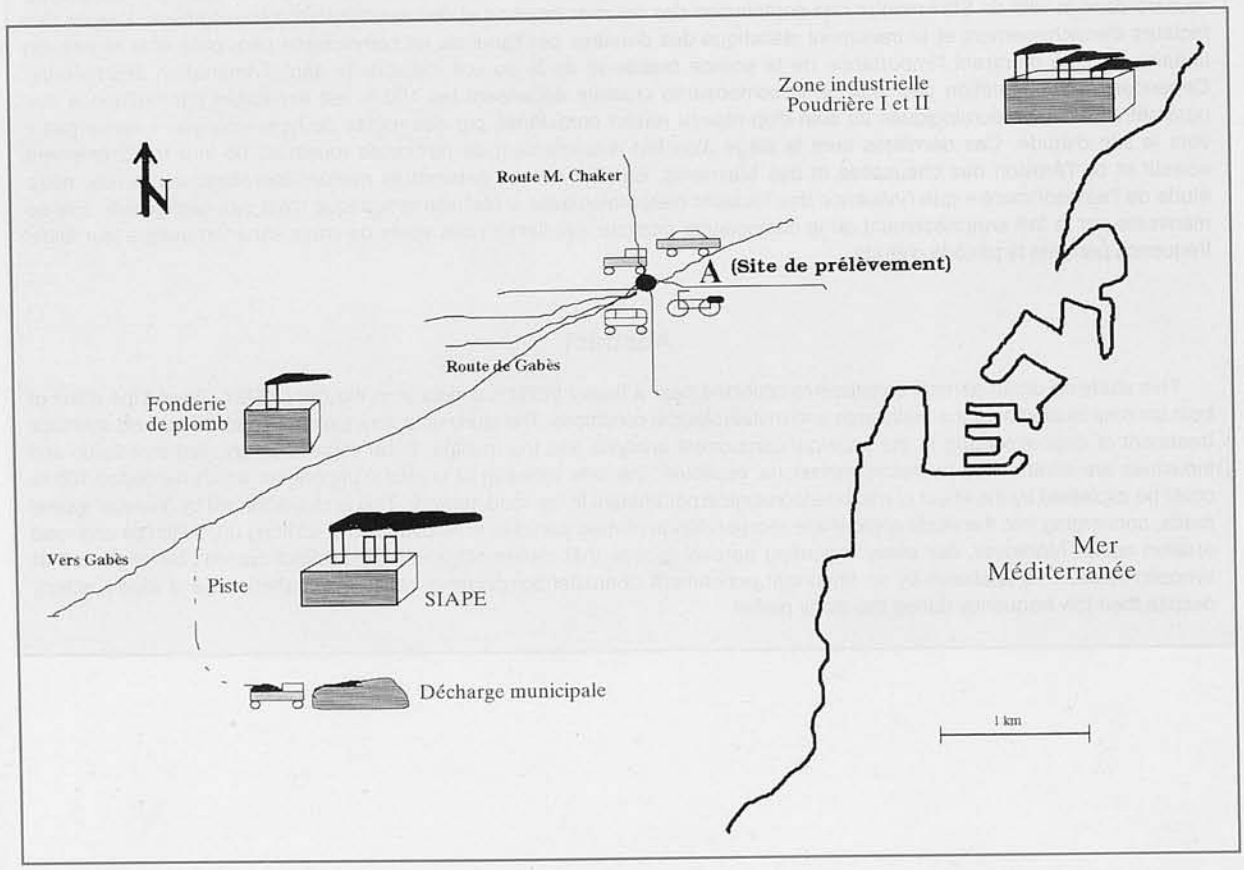

Figure 1.
Carte de localisation du site de prélèvement des aérosols dans la ville de Sfax.
Map of the sampling site of aerosols in the city of Sfax.

Tableau 1.
Sources potentielles de pollution dans la ville de Sfax et leurs caractéristiques.
Potential pollution sources in the city of Sfax with their characteristics.

Sources potentielles de pollution locale	Caractéristiques
SIAPE	Traitement chimique des engrais phosphatés à partir d'une roche naturelle de composition chimique $Ca_3(PO_4)_2F$, Na, Mg, CO_3, Zn, Cu, Cd, Ni... • émissions de poussières à la source évaluées à 160 kg/h [14]
Fonderie de plomb	Récupération du plomb à partir de vieilles batteries • émissions de poussières à la source = 74 kg/h [15]
Poudrière I et II	Diverses usines utilisant les combustibles suivants : – le fuel lourd à 2,75 % de soufre ; – les grignons d'olive déshuilés. • émissions de poussières = 125 kg/h [14]
Décharge municipale	Incinération à l'air libre des déchets urbains

Tableau 2.
Facteurs d'émission des métaux toxiques en aval des usines sélectionnées (g/t).
Toxic metals emission factors downstream the selected plants (g/t).

Installations	Ni	Cd	Pb	Cu	Zn
Fonderie de plomb*	2,3	5	68 000	6	25
Poudrière I et II : foyer représentatif à fuel lourd **	15,6	–	0,2	0,2	0,6
SIAPE : réacteur chimique **	3,1	2	0,3	3,2	9,4

* Azri et al. [15]
** Azri et al. [16]

Protocole analytique

Pour l'analyse des particules, on a procédé par cumul de filtres correspondant à des séquences d'échantillonnage de 15 jours (360 h). Le but essentiel est d'atteindre les limites de détection des appareils d'analyse adoptés (absorption atomique et chromatographie en phase liquide). On a procédé ainsi à la mise en solution des particules collectées. Au préalable les filtres ont été désolidarisés de leurs supports et placés dans des béchers. On a ajouté à chaque échantillon 20 ml d'eau désionisée. Après trois heures de vibration par un appareil ultrasonique, les solutions de chaque échantillon ont été analysées par absorption atomique (pour les composés Ca^{++}, Mg^{++}, Na^+ et K^+), par chromatographie en phase liquide (pour les composés Cl^-, PO_4^{3-}, NO_3^- et $SO_4^=$) et par colorimétrie (pour l'ion NH_4^+). Auparavant, on a déterminé les rendements d'extraction du sodium à l'aide de témoins sur lesquels avait été déposée une quantité connue de sodium et qui ont subi par la suite le même traitement que les échantillons étudiés. Nous avons ainsi trouvé que le rendement moyen d'extraction est voisin de 98 %. Les concentrations des différents composés ont été calculées à partir de l'équation (1).

$$C(\mu g/m^3) = C'.V_{H_2O} / V_{air} \quad (1)$$

C : concentration de l'élément chimique dans l'air, en $\mu g/m^3$;

C' : concentration mesurée, en µg/ml ;

V_{H_2O} : quantité d'eau désionisée utilisée pour extraire les particules par agitation aux ultrasons, en ml ;

V_{air} : volume d'air échantillonné, en m^3 ;

Les différents filtres lavés ont subi par la suite une attaque acide pour l'analyse des métaux lourds (Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd) présents dans la fraction insoluble.

Résultats et discussion

Abondances élémentaires des particules récoltées à proximité du rond-point sélectionné

Les données obtenues après une campagne de six mois consécutifs, sont regroupées dans le tableau 3, p. 282.

Le dépouillement des données et le suivi de leur évolution temporelle illustré par la figure 2, p. 283, dégagent un ensemble de groupes à comportement similaire. Nous remarquons en particulier :

- **un premier groupe composé de (Ca^{++}, Mg^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, K^+ et Na^+)**

Dans ce groupe, les courbes d'évolution des teneurs présentent des minimums pendant la saison hivernale (de janvier à mars) et des maximums

Tableau 3.
Concentration des éléments solubles de l'aérosol récolté au centre-ville (µg/m³).
Concentration of soluble elements of the aerosol sampled in the center of the city (µg/m³).

Période d'échantillonnage de l'année 1997	Cl^-	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	$Fe^{(2;3)+*}$	K^+	PO_4^{3-}	NO_3^-	$SO_4^=$	NH_4^+
Ja2 (du 15 au 31 janvier)	9,040	5,771	5,815	1,417	0,087	1,302	0,429	1,909	5,184	0,576
Fe1 (du 1er au 15 février)	1,832	1,557	2,097	0,384	0,148	0,533	0,518	2,701	5,964	0,674
Fe2 (du 16 au 28 février)	3,991	2,503	3,352	0,492	0,102	0,862	0,864	3,769	6,159	0,720
Ms1 (du 1er au 15 mars)	10,167	3,194	4,285	0,098	0,144	1,372	1,069	8,029	14,400	1,599
Ms2 (du 16 au 31 mars)	2,822	3,449	3,430	0,263	0,030	0,318	1,514	3,082	5,529	0,630
Av1 (du 1er au 15 avril)	13,955	3,816	3,953	0,749	0,144	1,446	0,515	3,335	8,961	0,976
Av2 (du 16 au 30 avril)	4,538	5,602	12,529	1,471	2,459	3,581	2,571	1,072	5,478	0,616
Ma1 (du 1er au 15 mai)	2,752	3,379	7,683	1,565	0,125	1,659	1,728	4,641	26,088	2,850
Ma2 (du 16 au 31 mai)	0,960	3,253	6,954	0,644	0,019	0,537	0,573	6,549	3,897	0,438
Jn1 (du 1er au 15 juin)	4,264	3,329	5,341	0,389	0,020	0,461	0,447	2,258	4,632	0,534
Jn2 (du 16 au 30 juin)	2,864	2,297	0,554	0,325	0,024	0,365	0,895	4,238	3,831	0,411

* $Fe^{(2;3)+}$: fer soluble total, c'est-à-dire la somme de Fe^{2+} et Fe^{3+}.

pendant la saison printanière (d'avril à juin). Ce groupe a ses maximums dans la deuxième moitié du mois d'avril, laquelle se distingue par un apport atmosphérique très marqué à la suite des vents de sable d'origine saharienne de direction SO. Ces vents qui sont apparus les 20, 21, 22 et 23 avril 1997 avec des vitesses élevées atteignant parfois 24 m/s, ont augmenté considérablement la charge particulaire atmosphérique des crustaux solubles et en particulier celle du calcium. Ils mettent ainsi en évidence le fort enrichissement de la composante terrigène en matière d'origine saharienne et par les sols érodés du sud tunisien. Durant ces quatre jours, la contribution des sources fixes situées au sud-ouest de la ville, telles que la SIAPE et la décharge municipale, est éventuellement minime grâce aux fortes vitesses de vent qui diluent les concentrations particulaires émanant des panaches industriels ;

- **un deuxième groupe formé de (Cl^-)**

La courbe d'évolution de cet élément montre une allure différente de celle des éléments du premier groupe. Elle présente, pendant la saison hivernale, des maximums coïncidant avec les périodes où l'air maritime recouvre le site d'étude (directions ENE, SE et SSE). Cet élément, représentatif de la source marine, est donc associé à des aérosols plus humides ;

- **un troisième groupe constitué de (NO_3^-, $SO_4^=$ et NH_4^+)**

Ce groupe d'éléments présente des distributions bimodales ne coïncidant ni avec celles des éléments du premier groupe ni avec celles des éléments du deuxième groupe. Les ions sulfate et ammonium ayant des évolutions similaires présentent leurs maximums dans les deux premières quinzaines de mars et mai, alors que les nitrates se distinguent par un décalage du second pic vers la deuxième moitié du mois de mai.

Pendant toute la période d'étude, la région n'a connu que de faibles averses. Ainsi, le degré de lessivage atmosphérique par les précipitations est minime. La vitesse journalière moyenne du vent est comprise entre 2 et 5 m/s (à l'exception des jours de vent de sable du mois d'avril 1997), avec une fréquence de 90 %. Son évolution au cours du temps montre une allure très différente de celles des teneurs des composés analysés (Figure 3). Selon

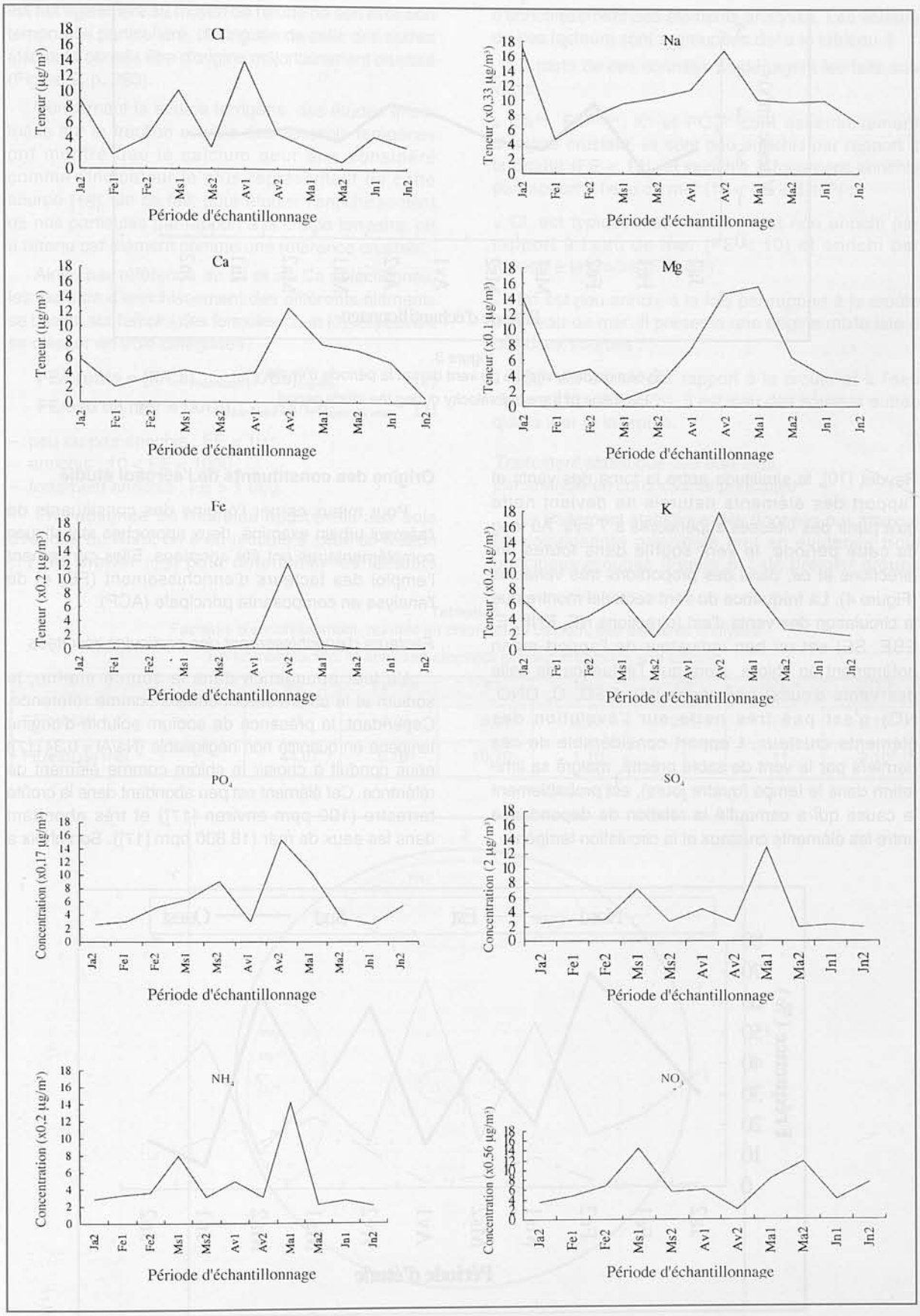

Figure 2.
Évolution des éléments solubles de l'aérosol récolté au centre de la ville.
Evolution of soluble elements of the aerosol sampled in the center of the city.

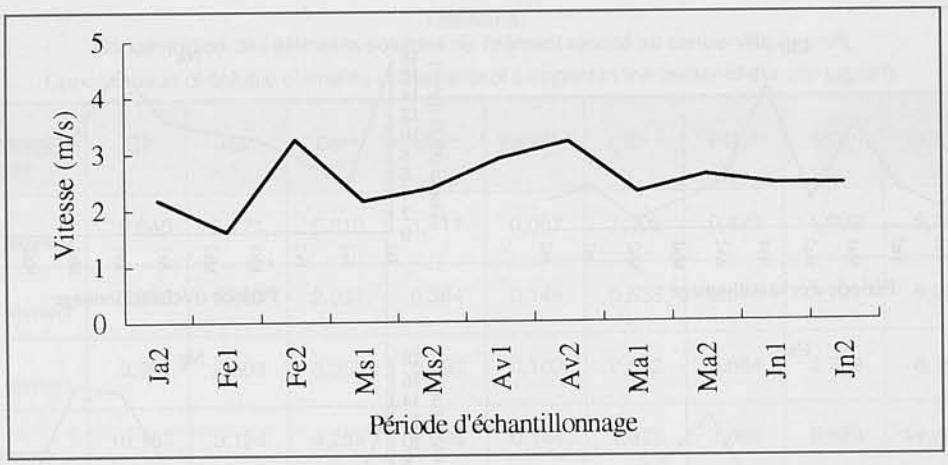

Figure 3.
Évolution de la vitesse du vent durant la période d'étude.
Evolution of the wind velocity during the study period.

Reydet [10], la similitude entre la force des vents et l'apport des éléments naturels ne devient nette qu'à partir des vitesses supérieures à 7 m/s. Au long de cette période, le vent souffle dans toutes les directions et ce, dans des proportions très variables (Figure 4). La fréquence du vent sectoriel montre que la circulation des vents d'est (directions NE, ENE, E, ESE, SE) est un bon indicateur de l'apport marin notamment en chlore, alors que l'influence de celle des vents d'ouest (directions SO, OSO, O, ONO, NO) n'est pas très nette sur l'évolution des éléments crustaux. L'apport considérable de ces derniers par le vent de sable précité, malgré sa limitation dans le temps (quatre jours), est probablement la cause qui a camouflé la relation de dépendance entre les éléments crustaux et la circulation terrigène.

Origine des constituants de l'aérosol étudié

Pour mieux cerner l'origine des constituants de l'aérosol urbain examiné, deux approches statistiques complémentaires ont été adoptées. Elles concernent l'emploi des facteurs d'enrichissement (FE) et de l'analyse en composante principale (ACP).

Facteurs d'enrichissement des particules récoltées

Vu leur abondance dans la source marine, le sodium et le chlore seront choisis comme référence. Cependant, la présence de sodium soluble d'origine terrigène en quantité non négligeable (Na/Al = 0,34 [17]) nous conduit à choisir le chlore comme élément de référence. Cet élément est peu abondant dans la croûte terrestre (100 ppm environ [17]) et très abondant dans les eaux de mer (18 800 ppm [17]). Son choix a

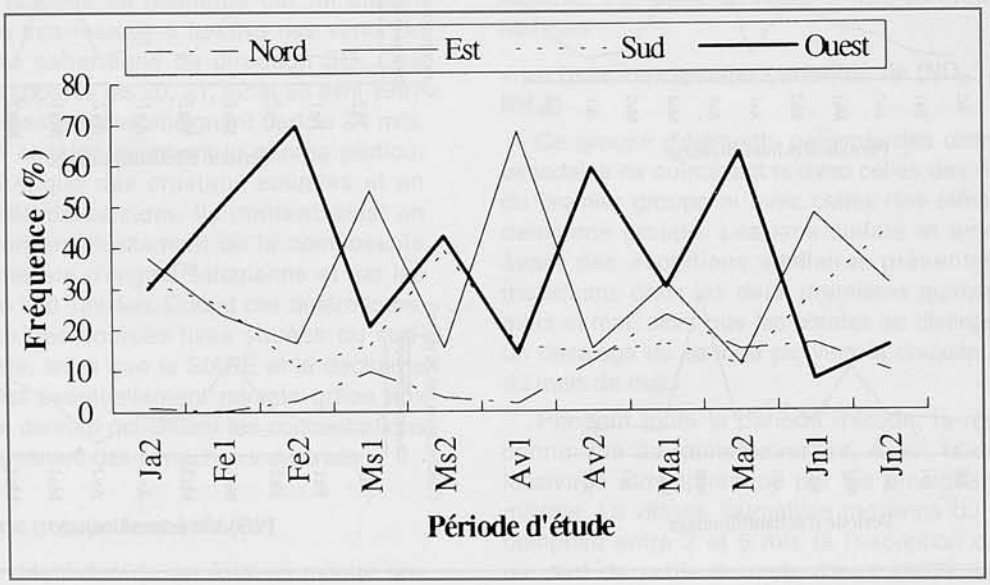

Figure 4.
Fréquence de vent sectoriel.
Sectorial wind frequency.

été fait également au moyen de l'étude de son évolution temporelle particulière, distinguée de celle des autres éléments censés être d'origine majoritairement crustale (Figure 2, p. 283).

Concernant la source terrigène, des études effectuées sur la fraction soluble des aérosols terrigènes ont montré que le calcium peut être considéré comme l'indicateur le plus représentatif de cette source [18]. De ce fait, pour étudier l'enrichissement de nos particules par rapport à la croûte terrestre, on a retenu cet élément comme une référence crustale.

Ainsi, par référence au Cl et au Ca sélectionnés, les facteurs d'enrichissement des différents éléments se basent sur l'emploi des formules (2) et (3), et peuvent se classer en trois catégories :

$$\mathbf{FE/croûte = (X/Ca)_{aérosol}/(X/Ca)_{croûte}} \quad (2)$$

$$\mathbf{FE/eau\ de\ mer = (X/Cl)_{aérosol}/(X/Cl)_{eau\ de\ mer}} \quad (3)$$

- peu ou pas enrichis : FE < 10 ;
- enrichis : 10 < FE < 1000 ;
- fortement enrichis : FE > 1 000.

En l'absence de modèles appropriés aux sols d'Afrique du Nord, on a eu recours à ceux de Mason [17] et Brewer [19] pour déterminer les facteurs d'enrichissement des éléments analysés. Les valeurs de ces facteurs sont regroupées dans le tableau 4.

À partir de ces données se dégagent les faits suivants :

- Ca^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, K^+ et PO_4^{3-} sont essentiellement d'origine crustale, ils sont peu enrichis par rapport à la croûte (FE < 10), et enrichis à fortement enrichis par rapport à l'eau de mer ($10 < FE < 5.10^5$) ;
- Cl^- est typiquement marin. Il est non enrichi par rapport à l'eau de mer (FE < 10) et enrichi par rapport à la croûte (FE >10) ;
- Na^+ est peu enrichi à la fois par rapport à la croûte et à l'eau de mer. Il présente une origine mixte liée à ces deux sources ;
- $SO_4^=$ est enrichi par rapport à la croûte et à l'eau de mer ($10 < FE < 75$). Il est issu des sources autres que la mer et la croûte.

Traitement statistique des données par analyse en composante principale

Le traitement statistique des données par analyse en composante principale met en évidence trois principaux groupes (Figure 5) : un premier groupe

Tableau 4.
Facteurs d'enrichissement, normés au chlore et au calcium, des éléments analysés.
Enrichment factors of analysed elements normed in chloride and calcium.

	Ca^{++}	$Fe^{(2;3)+}$	K^+	Na^+	Cl^-	$SO_4^=$	PO_4^{3-}
FE/croûte	1	0,04	0,31	0,87	285	75	2,15
FE/eau de mer	44,67	5.10^5	10,76	1,16	1	11	2.10^4

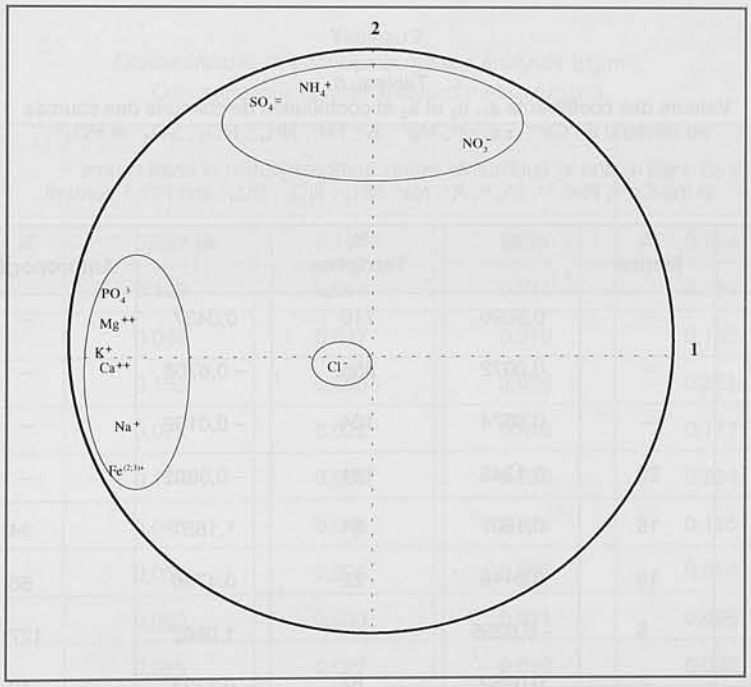

Figure 5.
Répartition des éléments solubles dans le cercle de corrélation.
Distribution of soluble elements in the correlation circle.

constitué de (Ca^{++}, Na^+, K^+, Mg^{++}, $Fe^{(2;3)+}$ et PO_4^{3-}), un deuxième groupe associé au (Cl^-) et un troisième groupe s'articulant autour des éléments ($SO_4^=$, NO_3^- et NH_4^+). Ces groupes sont caractéristiques de trois sources d'aérosols, avec pour les composés (Ca^{++}, Na^+, K+, Mg^{++}, $Fe^{(2;3)+}$ et PO_4^{3-}) : une source à dominante terrigène, (Cl^-) : une source à dominante marine, et ($SO_4^=$, NO_3^- et NH_4^+) : une source à dominante anthropogénique.

Contribution des sources précitées à l'enrichissement de l'aérosol

Par comparaison avec leurs médianes, les moyennes des éléments précités ont présenté des écarts considérables montrant la contribution non négligeable des sources proches à la contamination de l'air du site étudié (Tableau 5). Ainsi, pour l'estimation des contributions relatives des sources crustale, marine et anthropogénique dégagées par l'ACP, on a eu recours à une régression linéaire multiple en attribuant à chacune des sources une variable explicative caractéristique.

On a choisi le chlore pour la source marine et la masse des solubles crustaux (Ca^{++}, Na^+, K^+, Mg^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, PO_4^{3-}) pour la source terrigène. La relation générale pour chaque composé X s'écrit :

$$a_1.Cl^- + a_2.\text{Terrigène} + a_3 \qquad (4)$$

où a_1 et a_2 représentent les coefficients de la régression et les contributions relatives des sources marine et terrigène ; a_3 représente le résidu, et exprime la contribution anthropogénique

Le tableau 6 regroupe pour chacun des composés chimiques les coefficients de régression a_1, a_2 et a_3, le pourcentage correspondant à chacune des sources et les coefficients de corrélation R^2.

On s'aperçoit que les éléments se répartissent en trois groupes :

- **un premier groupe rassemblant les éléments (Ca^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, K^+ et Mg^{++})** ayant une contribution marine nulle ou relativement faible et des contributions

Tableau 5.
Concentrations élémentaires moyennes (µg/m³) et écarts (%) par rapport à leur médiane.

Mean elementary concentrations (µg/m³) and variations (%) compared with the median value.

	Cl^-	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	$Fe^{(2;3)+}$	K^+	PO_4^{3-}	NO_3^-	$SO_4^=$	NH_4^+
Moyenne	5,199	3,468	5,090	0,709	0,300	1,131	1,011	3,780	8,193	0,911
Médiane	3,991	3,329	4,285	0,492	0,102	0,862	0,859	3,515	5,571	0,528
Écart par rapport à la médiane (%)	23	4	16	31	66	24	15	7	32	42

Tableau 6.
Valeurs des coefficients a_1, a_2 et a_3 et contribution de chacune des sources au contenu en Ca^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, Mg^{++}, K^+, Na^+, NH_4^+, NO_3^-, $SO_4^=$ et PO_4^{3-}.

a_1, a_2 and a_3 coeficients values and contribution of each source to the Ca^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, Mg^{++}, K^+, Na^+, NH_4^+, NO_3^-, $SO_4^=$ and PO_4^{3-} content.

	a_1	% Marine	a_2	% Terrigène	a_3	% Anthropogénique	R^2
Ca^{++}	– 0,1078	–	0,5096	110	0,0437	–	0,946
$Fe^{(2;3)+}$	– 0,0190	–	0,0972	356	– 0,6708	–	0,722
Mg^{++}	– 0,0032	–	0,0674	104	– 0,0162	–	0,611
K^+	0,0436	20	0,1349	131	– 0,5803	–	0,876
Na^+	0,0990	15	0,1607	51	1,1851	34	0,763
NH_4^+	0,0134	10	0,0146	22	0,4786	68	0,044
NO_3^-	0,0092	5	– 0,0255	–	1,0862	127	0,114
PO_4^{3-}	– 0,0156	–	0,0252	84	0,1333	40	0,591
$SO_4^=$	0,0546	10	0,0577	23	1,8115	66	0,045

terrigènes dépassant 100 %. Ce groupe ne montre aucune contribution de la source anthropogénique et prouve l'influence d'une source proche d'origine crustale. Le fractionnement sélectif des particules terrigènes, leur remise en suspension dans l'atmosphère du site et l'érosion des chaussées et des bâtiments peuvent justifier ce dépassement. Ces processus pourraient être expliqués par l'action conjuguée des vents longitudinaux et transversaux aux axes des routes longées par les bâtiments (rues canyons). Les vitesses des vents enregistrés étant modérées à faibles, inférieures à 5m/s, elles ne peuvent favoriser des échanges importants entre l'atmosphère des routes et celle de leur environnement extérieur quand le vent est perpendiculaire à leur axe. Ainsi, les vortex qui se développent au-dessus de ces routes, provoqués par les conditions micrométéorologiques locales, demeurent en boucle fermée et renforcent l'accumulation des polluants, le fractionnement des particules terrigènes et l'érosion des chaussées et des bâtiments. Dans le cas de vents parallèles à l'axe des routes, les processus précités se renforcent davantage par l'effet de sillage contre les constructions qui jouent le rôle d'écran dans la diffusion latérale des polluants. Cependant, ils favorisent le déplacement des polluants le long des routes qui convergent vers le site d'étude ;

- **un deuxième groupe renfermant les éléments (Na^+, NH_4^+, $SO_4^=$ et PO_4^{3-})** ayant des contributions significatives des différentes sources. Ceci vient confirmer l'existence de sources multiples pour ces composés. La troisième source représentée par a_3 est très importante. Elle traduit la persistance des concentrations résiduelles notamment pour NH_4^+ et $SO_4^=$, qui s'explique probablement par l'apport des transformations des composés du soufre ;

- **un troisième groupe renfermant le NO_3^-.** Cet élément présente une contribution marine faible, une contribution terrigène nulle et une contribution anthropogénique très importante (127 %). Cette dernière, caractérisée par un résidu très élevé, prouve l'apport des transformations atmosphériques des composés azotés.

D'après ce qui précède, on constate que le deuxième et le troisième groupe sont caractérisés par des concentrations résiduelles très importantes.

Afin d'analyser ces résidus, on a essayé à nouveau d'introduire dans l'équation de la régression linéaire précédente une troisième variable explicative notée « Anth » représentative de la composante anthropogénique locale attribuée à la somme des teneurs de métaux : Pb, Zn et Cu (Tableau 7).

La nouvelle relation entre les différents composés s'écrit alors :

$$X = a'_1.Cl^- + a'_2.(\text{Terrigène}) + a'_3.(\text{Anth}) + a'_4 \quad (5)$$

où a'_1, a'_2, a'_3, a'_4 sont les coefficients de régression ;

Cl^- : référence marine ;

Terrigène : référence crustale, qui correspond à la somme des masses des éléments (Ca^{++}, Na^+, K^+, Mg^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, PO_4^{3-}) ;

Anth : référence anthropogénique, qui correspond à la somme des masses des métaux (Pb, Zn, Cu).

Tableau 7.
Concentrations des principaux métaux analysés (µg/m³).
Concentrations of main analysed metals (µg/m³).

Période d'échantillonnage de l'année 1997	Pb	Zn	Cu	Pb + Zn + Cu	Cd, Ni, Cr
Ja2	0,539	0,124	0,091	0,754	ND
Fe1	0,129	0,054	0,011	0,194	
Fe2	0,069	0,047	0,019	0,135	
Ms1	0,155	0,060	0,036	0,251	
Ms2	0,079	0,022	0,016	0,117	
Av1	0,174	0,085	0,025	0,284	
Av2	0,048	0,046	0,021	0,115	
Ma1	0,050	0,005	0,007	0,062	
Ma2	0,052	0,003	0,011	0,066	
Jn1	0,055	0,027	0,010	0,092	
Jn2	0,084	0,003	0,007	0,094	

ND : non détecté.

Auparavant, la composante anthropogénique attribuée aux Pb, Zn et Cu a été soumise à un traitement par l'étude des facteurs d'enrichissement.

Tableau 8.
Facteurs d'enrichissement du Pb, Zn, Cu par rapport aux références marine et terrigène (Cl^- et Ca^{++}).
Pb, Zn, Cu enrichment factors compared to the marine and terrigenous references.

	Pb	Zn	Cu
FE/eau de mer	$15,7.10^7$	3.10^5	16.10^5
FE/ croûte	71,3	4,4	3

D'après le tableau 8, on constate que :

– le plomb est enrichi à fortement enrichi par rapport à la croûte et à l'eau de mer. Il est issu d'une source autre que la mer et la terre. Son origine pourrait être attribuée à la fonderie de plomb, source locale prouvée très polluante, et à la source automobile puisque le site étudié est à proximité d'un rond-point à forte circulation ;

– le Zn et le Cu sont enrichis par rapport à l'eau de mer et non enrichis par rapport à la croûte. Ils semblent provenir de la source crustale.

Pour mieux affiner les résultats fournis par l'étude des facteurs d'enrichissement, on a eu recours à un traitement statistique des données liées aux solubles et métaux lourds. Il a mis en évidence trois groupes (Tableau 9 et Figure 6) :

• **un premier groupe associé aux éléments Ca^{++}, Mg^{++}, Na^+, K^+, $Fe^{(2;3)+}$ et PO_4^{3-},** caractéristique de la composante crustale affectée par des processus de fractionnement sélectif, de remaniement et d'érosion. Ces éléments déjà corrélés positivement entre eux ne montrent aucune corrélation significative avec le Zn et le Cu. Cela annule l'hypothèse de leur origine crustale. Ils sont donc majoritairement issus d'une source autre que la croûte. D'après Person et al. [20], le Zn est présent à des teneurs considérables dans les pneumatiques et les huiles moteur, quant au Cu, sa liaison au trafic n'est pas parfaitement comprise. Ce dernier pourrait être lié aux activités industrielles ;

• **un deuxième groupe constitué de Cl^-, Pb, Zn et Cu.** Ces éléments présentant de bonnes corrélations positives entre eux semblent provenir d'une source commune. Mais les forts enrichissements de Pb, Zn et Cu par rapport au chlore (qui est fortement émis par la circulation Est maritime) écartent cette hypothèse. Ainsi, le Zn et le Cu fortement corrélés avec le Pb sont plutôt représentatifs de la source anthropogénique locale attribuée au trafic routier et probablement aux usines de Poudrière I et II situées au nord-est de la ville. L'association de ces métaux au chlore pourrait s'expliquer par leur drainage par la circulation Est maritime balayant les panaches industriels et les émanations du trafic de l'atmosphère des rues « canyons » du secteur est de la ville ;

• **un troisième groupe constitué des composantes des aérosols secondaires sulfate et nitrate.**

Les résultats issus de la nouvelle régression sont présentés dans le tableau 10.

On constate que :

– le taux anthropogénique local est appréciable même pour les éléments Mg^{++} et Na^+ censés être d'origine majoritairement terrigène. Cette association est en réalité explicable par la circulation Est des vents ayant une fréquence dépassant 50 % (Figure 7, p. 290), qui transporte la composante marine enrichie en Cl^- et Na^+ et qui draine les métaux présents à des teneurs importantes dans l'atmosphère du secteur

Tableau 9.
Matrice de corrélation inter-élémentaire.
Inter-elements correlation matrix.

	Cl^-	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	$Fe^{(2;3)+}$	K^+	PO_4^{3-}	NO_3^-	$SO_4^=$	NH_4^+	Pb	Zn	Cu
Cl^-	1,000												
Na^+	0,403	1,00											
Ca^{++}	–	**0,72**	1,00										
Mg^{++}	0,062	**0,70**	**0,73**	1,000									
$Fe^{(2;3)+}$	–	**0,55**	**0,76**	0,490	1,000								
K^+	0,284	**0,68**	**0,82**	**0,693**	**0,884**	1,000							
PO_4^{3-}	–	0,36	**0,64**	0,435	**0,765**	**0,721**	1,00						
NO_3^-	–	–	–	–	**–0,503**	–	–	1,000					
$SO_4^=$	0,118	–	0,20	0,364	–0,096	0,260	0,32	0,332	1,000				
NH_4^+	0,115	–	0,20	0,358	–0,096	0,259	0,33	0,331	**0,991**	1,000			
Pb	**0,524**	**0,51**	–	0,303	–0,175	0,027	–	–	–	–	1,00		
Zn	**0,747**	**0,50**	0,01	0,234	0,062	0,262	–	–	–	–	**0,85**	1,00	
Cu	**0,556**	**0,65**	0,10	0,345	–0,014	0,193	–	–	–	–	**0,95**	**0,85**	1,00

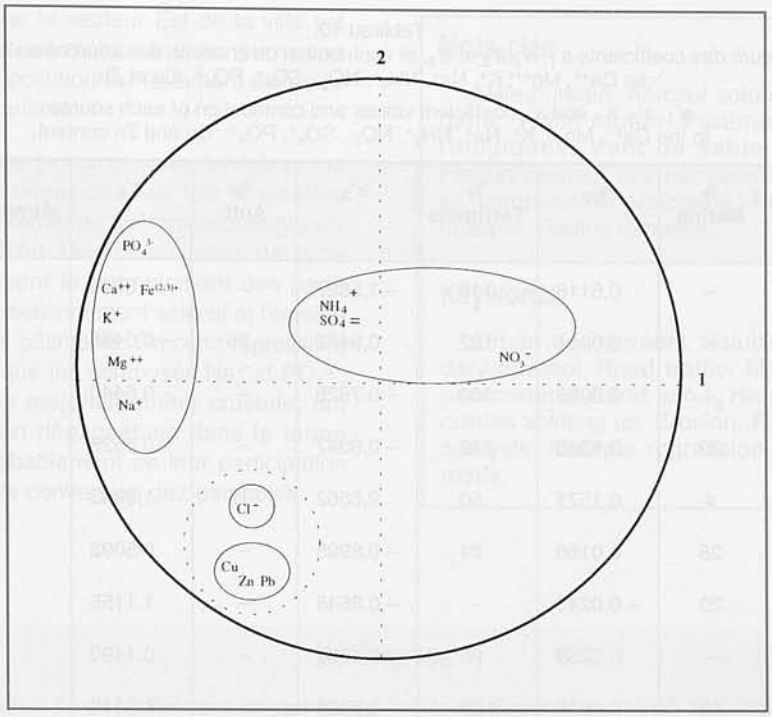

Figure 6.
Répartition des éléments analysés (solubles + métaux lourds) dans le cercle de corrélation.

Distribution of analysed elements (soluble + heavy metals) in the correlation circle.

Est de la ville (activités industrielle et routière intenses). L'origine du Mg^{++}, qui est faiblement émis par la source marine, peut être liée à une source anthropogénique localisée dans cesecteur ;

– les ions NH_4^+, NO_3^-, $SO_4^=$, PO_4^{3-} n'ont aucune contribution locale liée aux sources émettrices de métaux. Leur participation importante dans les termes constants a'_4 résulte des processus locaux de conversion gaz/particules à partir des précurseurs gazeux. L'existence, dans les termes constants a'_4, de taux non négligeables de Na^+ et PO_4^{3-} pourrait témoigner également de leur participation aux processus de conversion gaz/particules.

Conclusion

L'étude chimique de la partie soluble de l'aérosol récolté à proximité d'un rond-point à circulation intense placé au centre urbain de la ville de Sfax a concerné les éléments Cl^-, Na^+, Ca^{++}, Mg^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, K^+, PO_4^{3-}, NO_3^-, $SO_4^=$ et NH_4^+. Elle montre l'influence des sources proches et des conditions météorologiques. L'étude des facteurs d'enrichissement affinée par l'analyse en composante principale des différents constituants analysés met en évidence trois groupes, avec comme élément caractéristique Cl^- pour la source à dominante marine, Na^+, Ca^{++}, Mg^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, K^+, PO_4^{3-} pour la source à dominante terrigène et NO_3^-, $SO_4^=$, NH_4^+ pour la source à dominante anthropogénique. L'emploi de la régression linéaire multiple ayant pour variables explicatives la masse de Cl^- pour la source marine et la masse des solubles crustaux pour la source terrigène a permis la distinction de trois groupes d'éléments :

- **un premier groupe constitué de Ca^{++}, $Fe^{(2;3)+}$, K^+, Mg^{++}**, qui présente des taux de contribution terrigène dépassant 100 %. De tels dépassements sont éventuellement expliqués par l'existence de sources proches émettrices d'éléments crustaux ;

- **un deuxième groupe renfermant les éléments $SO_4^=$, NH_4^+, Na^+,** qui représente la trace des trois sources marine, terrigène et anthropogénique avec des résidus importants. Il s'agit probablement de l'apport des transformations atmosphériques des composés du soufre ;

- **un troisième groupe constitué de NO_3^-.** Cet élément ne montre aucune contribution naturelle terrigène. Sa contribution importante dans le terme constant implique l'importance de l'apport des transformations atmosphériques des composés azotés.

L'introduction dans l'équation de la régression linéaire multiple d'une troisième variable explicative notée « anth » attribuée à la masse du (Pb + Zn + Cu) émanant des activités routières et industrielles a

Tableau 10.
Valeurs des coefficients a'_1, a'_2,a'_3 et a'_4, et contribution de chacune des sources au contenu en Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, NH_4^+, NO_3^-, $SO_4^=$, PO_4^{3-}, Cu et Zn.

a'_1, a'_2, a'_3 and a'_4 coefficient values and contribution of each source to the Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, NH_4^+, NO_3^-, $SO_4^=$, PO_4^{3-}, Cu and Zn content.

	a'_1	% Marine	a'_2	% Terrigène	a'_3	% Anth	a'_4	% Atmosphérique*	R^2
Ca^{++}	– 0,0630	–	0,5118	110	– 1,5827	–	0,0979	2	0,949
Mg^{++}	– 0,0300	–	0,0661	102	0,9472	26	– 0,0486	–	0,706
$Fe^{(2;3)+}$	– 0,0032	–	0,0983	360	– 0,7828	–	– 0,6440	–	0,746
K^+	0,0664	30	0,1360	132	– 0,8047	–	– 0,5528	–	0,889
Na^+	0,0237	4	0,1571	50	2,6562	15	1,0943	31	0,889
NH_4^+	0,0389	28	0,0158	24	– 0,8995	–	0,5093	72	0,108
NO_3^-	0,0334	20	– 0,0243	–	– 0,8548	–	1,1155	130	0,208
PO_4^{3-}	– 0,0025	–	0,0259	86	– 0,4605	–	0,1490	44	0,693
$SO_4^=$	0,1544	29	0,0626	25	– 3,5225	–	1,9319	71	0,109
Pb	– 0,0029	–	– 0,0009	–	0,7504	114	0,0080	6	0,993
Zn	0,0031	37	0,0004	10	0,1318	60	– 0,0027	–	0,885
Cu	– 0,0002	–	0,0005	24	0,1179	101	– 0,0053	–	0,959

* % atmosphérique : taux résultant des réactions de conversion gaz/particules qui se déroulent, à l'échelle locale, à partir des précurseurs gazeux.

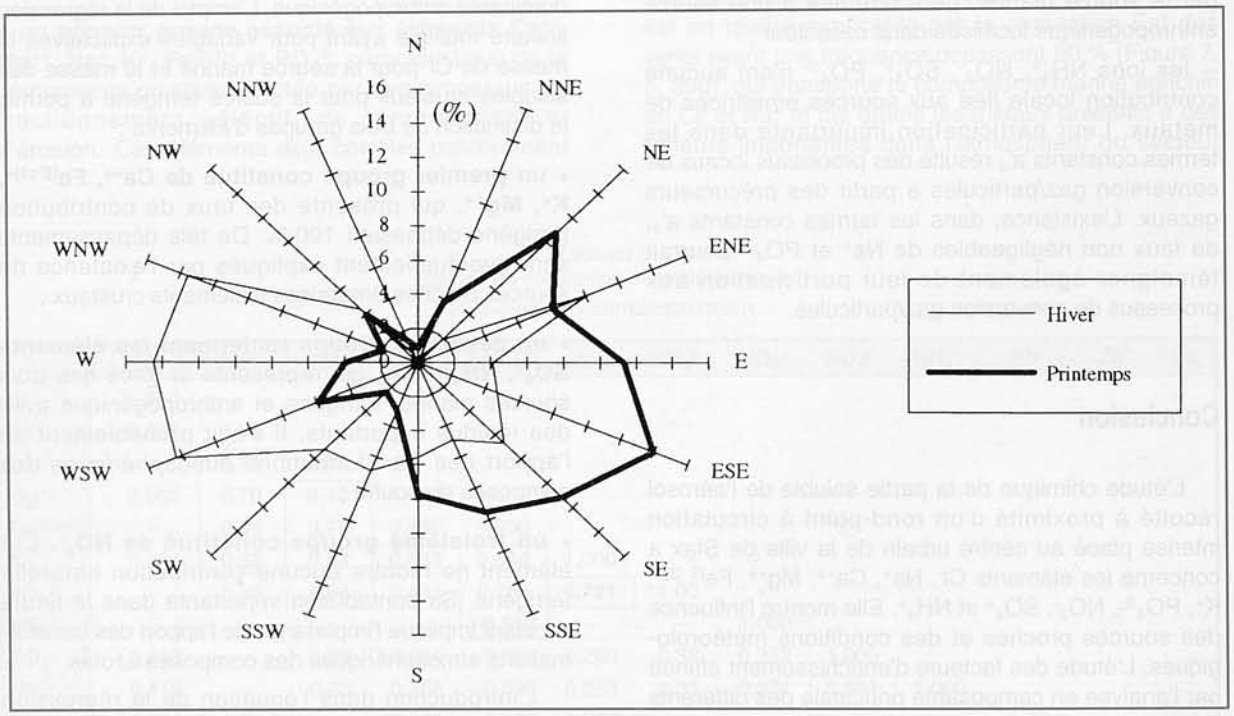

Figure 7.
Rose des vents enregistrés au cours de la période d'étude.
Wind distribution registered during the study period.

permis de montrer que le secteur Est de la ville est l'endroit le plus pollué en métaux lourds. Au niveau du site d'étude, cette pollution est fortement associée à la circulation Est maritime.

En ce qui concerne la composante terrigène, les taux de contribution dépassant les 100 % seraient dus aux effets des paramètres micrométéorologiques locaux qui règnent au sein des routes de type « canyon » et renforcent le remaniement des particules crustales, leur fractionnement sélectif et l'érosion des chaussées et des bâtiments. De cette régression, il ressort également que les composés Na^+ et PO_4^{3-}, censés être d'origine majoritairement crustale, ont des contributions non négligeables dans le terme constant. Il s'agit probablement de leur participation dans les processus de conversion gaz-particules.

Mots-clés

Milieu urbain. Aérosol soluble. Aérosol secondaire. Trafic routier. Paramètres micrométéorologiques. Vent de sable. Métaux lourds. Fractionnement des particules. Érosion. Analyse en composante principale. Régression linéaire multiple. Routes canyons.

Keywords

Urban environment. Soluble aerosol. Secondary aerosol. Road traffic. Micrometeorological parameters. Sand wind. Heavy metals. Particulates splitting up. Erosion. Principal component analysis. Multiple regression analysis. Canyon roads.

Références

1. Renoux A. Ce qu'il faut savoir sur l'aérosol atmosphérique. Pollution Atmosphérique 1990 ; 125 : 10-3.
2. Resch FJ, Darrozes JS, Afeti GM. Marine liquid aerosol production from bursting of air bubbles. J Geophys Res 1986 ; 91 (C1) : 1019-29.
3. Buat-Menard P. The ocean as a sink for atmospheric particles, in the role of air-sea Exchange in Geochemical Clining. Nato ASI series C, Dordrecht : Reidel 1986 ; 185 : 165-83.
4. Gilette DA, Bliffort IH, Fryrear DW. The influence of wind velocity on the size distributions of aerosols generated by the wind erosion of soils. J Geoph Res 1974 ; 79 (27) : 4068-75.
5. Patterson EM, Kiang CS, Delany AC, Wartburg AF, Leselie ACD, Hubbert BJ. Global measurements of aerosols in remote continental and marine regions: concentrations, size distributions and optical properties. J Geoph Res 1980 ; 85 (C12) : 7361-76.
6. Bergametti G. Atmospheric cycle of desert dust. Encyclopedia of Earth System Science, Academic Press, San Diego (USA) 1992 ; 1 : 171-82.
7. Miller MS, Friedlander SK, Hidy GM. A chemical element balance for the Pus Adena aerosol. Journal of Colloïd and Interface Science 1972 ; 39 (1).
8. Rahn KA. The chemical composition of atmospheric aerosol. Technical report of graduate school of oceanography, University of Rhode Island 1976.
9. Bach W. Global air pollution and climatic change. Review of Geophysics and Space Physics 1976 ; 14 (3) : 429-74.
10. Reydet LG. Contribution à l'étude des origines de quelques constituants de l'aérosol atmosphérique en milieu côtier. Thèse 3e cycle, Université Paris VII, 1984.
11. Barlet A. Caractérisation des masses d'air à l'aide de quelques éléments constitutifs des aérosols atmosphériques dosés par spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'agronomie. Thèse de Doctorat Ing, Université d'Abidjan, 1974.
12. Crozat G. L'aérosol atmosphérique en milieu naturel. Étude des différentes sources de potassium en Afrique de l'Ouest (CI). Thèse de Doctorat ès Sciences, n° 844, Université Paul Sabatier, Toulouse 1978.
13. Domergue JL. Contribution à l'étude de l'aérosol en région intertropicale. Thèse d'État, Université Paul Sabatier, Toulouse 1980.
14. Belghith IM. Étude physico-chimique des aérosols atmosphériques en milieu urbain côtier: Cas de la région de Sfax-Influence des conditions météorologiques locales et synoptiques. Thèse, Université de Tunis II, 1999.
15. Azri C, Serbaji MM, Medhioub K. Pollution de l'air par les rejets d'une fonderie de plomb. TSM 1999 ; 2 : 22-6.
16. Azri C, Serbaji MM, Medhioub K. Étude des résidus de la combustion des fuels liquide et solide et de la transformation chimique des phosphates bruts dans la ville de Sfax (Tunisie). TSM (*Soumis à publication*).
17. Mason B. Principles of geochemistry, 3rd Ed. Wiley and sons 1966.
18. Bertrand J, Baudet J, Drochon A. Importance des aérosols naturels en Afrique de l'Ouest. J Rech Atmos 1974 ; VIII (3-4), 845-60.
19. Brewer PG. Minor elements in sea water, chemical oceanography. In : Riley JPO, Skirrow G (eds). 2nd Ed, Academic Press, London 1975 ; 1 : 415-95.
20. Person A, Petit-Coviaux F, Le Moullec Y, Festy B. Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne. Pollution Atmosphérique 1993 ; 139 : 75-88.