

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique  
Département du Génie de l'Environnement



Département du Génie de l'Environnement

Thèse de Doctorat

En

ECOLE DOCTORALE : INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT,  
OPTION : BIOTECHNOLOGIE ET ENVIRONNEMENT

THÈME

**Contribution à l'évaluation des ETM dans les retombées  
atmosphériques par l'utilisation d'une technique  
d'analyse nucléaire**

Zohra BOUHILA Epse KHODJA

Sous la direction de M. Hakim LOUNICI Professeur et  
M. Salah CHEGROUCHE Directeur de Recherche

Présentée et soutenue publiquement le: 07/11/2016

**Composition du Jury:**

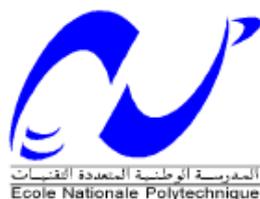
Président :	M. MAMERI Nabil	Professeur, ENP
Directeurs de thèse :	M. CHEGROUCHE Salah	Directeur de Recherche, CRND
	M. LOUNICI Hakim	Professeur, Université de Bouira/URIE
Examineurs :	M. CHERGUI Abdelmalek	Professeur, ENP
	Mme. ADOUR Lydia	Professeur, Université d'Alger
	M. BOUGHEDAOUI Menouèr	Professeur, Université de BLIDA
Invité :	M. BENZAID Ahmed	Directeur de Recherche, CRND

ENP 2016



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique  
Département du Génie de l'Environnement



Département du Génie de l'Environnement

Thèse de Doctorat

En

ECOLE DOCTORALE : INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT,  
OPTION : BIOTECHNOLOGIE ET ENVIRONNEMENT

THÈME

**Contribution à l'évaluation des ETM dans les retombées  
atmosphériques par l'utilisation d'une technique  
d'analyse nucléaire**

Zohra BOUHILA Epse KHODJA

Sous la direction de M. Hakim LOUNICI Professeur et  
M. Salah CHEGROUCHE Directeur de Recherche

Présentée et soutenue publiquement le: 07/11/2016

**Composition du Jury:**

Président :	M. MAMERI Nabil	Professeur, ENP
Directeurs de thèse :	M. CHEGROUCHE Salah	Directeur de Recherche, CRND
	M. LOUNICI Hakim	Professeur, Université de Bouira/URIE
Examineurs :	M. CHERGUI Abdelmalek	Professeur, ENP
	Mme. ADOUR Lydia	Professeur, Université d'Alger
	M. BOUGHEDAOUI Menouèr	Professeur, Université de BLIDA
Invité :	M. BENZAID Ahmed	Directeur de Recherche, CRND

**ENP 2016**

*Louanges à Dieu*

*A la mémoire de ma  
très chère mère*

# *Dédicaces*



*A* mon très cher père.

*A* mon très cher époux.

*A* mes très chères filles Houda et Sarah, à qui je souhaite tellement de succès et de réussite, bonne chance dans votre vie, que la vie vous sourira.

*A* mes chers sœurs, frères et beaux frères.

*A* tous mes amis, et camarades en témoignage de mes plus profondes amitiés et de ma sincère sympathie.

*A* tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*A* tous ceux qui me sont chers.

*Bouhila Zohra*

*(Samia)*

---

# Remerciements

---

*« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent  
du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers  
par qui nos âmes sont fleuries »  
(Marcel Proust)*

*Dieu merci de m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce travail. Merci de m'avoir aidé à franchir les nombreux obstacles dressés dans mon chemin, merci de m'avoir donné la détermination quand tout semblait perdu. Merci pour votre protection et pour les nombreux signes que vous m'avez envoyés.*

*Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.*

*Avant tout, je voudrais exprimer mon entière reconnaissance au Professeur **Nabil MAMERI** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse, vos encouragements et votre clairvoyance, ainsi que celle de mes professeurs du département du Génie de l'Environnement m'ont beaucoup appris. Soyez assurés, chers professeurs, de mon estime et de ma profonde gratitude.*

*J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : Madame **ADOUR Lydia** et Messieurs : **CHERGUI Abdelmalek**, **BOUGHEDAOUI Menouër** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur **BENZAID Ahmed** pour avoir accepté d'être l'invité d'honneur de mon jury de thèse, qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance et mes profonds respects. Il a été et restera un moteur de mon travail de chercheur.*

*Je souhaite remercier tout particulièrement le Professeur **Hakim LOUNICI** et le Docteur **Salah CHEGROUCHE** qui ont accepté la lourde tâche d'être Directeurs de cette thèse, et cela malgré un emploi du temps chargé. Je vous remercie pour tous vos précieux conseils, pour votre disponibilité tout au long de la réalisation de cette thèse et pour l'aide et le temps que vous avez bien voulu me consacrer. Merci pour l'oreille attentive et pour la liberté que vous m'avez toujours accordé, pour vos conseils qui sont toujours arrivés au bon moment et qui m'ont été très profitables. Merci de m'avoir fait confiance, Ce sont cette confiance et cette liberté qui, à mon avis, nous poussent spontanément à faire ressortir le meilleur de nous-même dans notre travail et comme personnes. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.*

---

**M**es sincères remerciements à tous mes collègues et équipes de recherche au sein de la Division Physique et Applications Nucléaires, et tout particulièrement **Mr Allek, Mr Azli, Mr Mouzai, Mr Nedjar, Mme Zergoug et Mr Hadri.**

**U**n grand merci à **Dallel, Rachida, Rahima, Abbas, Moh,**... pour leur patience, leur attention et sens de l'écoute. Et oui, ces longues heures passées ensemble au centre, se sont toujours déroulées dans la bonne humeur grâce à vous, et ce, malgré les différents soucis et affinités de chacun. Il n'y a jamais eu ni petites disputes, ni compétitions entre nous et honnêtement je pense que ce n'est pas le cas partout... Merci et longue vie à vous !

**U**n merci particulier est adressé à ma très chère amie **Dallel.** Merci d'avoir toujours été là pour m'écouter, me soutenir et m'encourager. Tu as mis du rythme et du son dans ma p'tite vie studieuse.

**M**es sincères remerciements à mes camarades d'études et tout particulièrement **Mon frère et ami Abdelghani ; à Nabil, Mhamed et Nassima ;** pour qui, je souhaite une bonne continuation et beaucoup de courage.

**J**e tiens à remercier vivement et particulièrement **la toute seule, la superbe, la gentille, la sympathique, ma très chère et unique Hamida** pour son aide précieuse, pour sa disponibilité au sein du Département du Génie de l'Environnement de l'ENP. Merci pour les nombreuses discussions qu'on a eu ensemble... Merci pour tes encouragements... Merci pour ton amitié...

**C**es remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à **Monsieur A.Magnouche** le Directeur Général du CRND, pour ses encouragements et l'intérêt dont il a fait preuve envers mes travaux de recherche

**P**our finir, je souhaite remercier ma famille qui m'a bien évidemment très fortement soutenu tout au long de ce travail, merci pour votre aide et votre soutien inconditionnel et indéfectible.

**M**erci à tous ceux qui m'ont aidé de quelque façon que ce soit, de près comme de loin.

---

تهدف هذه الدراسة تقييم جودة الهواء في منطقة درارية في مجموع الجزيئات الهوائية الدقيقة (TSP) وما يرتبط بها من عناصر الاثر المعدني (ETM) في مدة حوالي (14) أشهر. أخذ عينات للجسيمات تم عن طريق مص الهواء بتدفق منخفض، بواسطة مرشحات مفتوحة وبدون فصل حجم معين. تبين الدراسة أن التلوث في هذه المنطقة الشبه الحضرية ليست مصدر قلق لأن 88 % من القيم المسجلة كانت أقل من المعيار الجزائري. وقد اختبرت تقنية التحليل بالتنشيط النيوتروني للتقدير النوعي و الكمي للـETM المرتبطة بالجزيئات الهوائية الدقيقة، و تم الكشف عن خمسة وثلاثون (35) عنصرو معايرة خمسة و عشرون (25) عنصر. استنتجنا أن تلوث الهواء بـ ETM كان منخفضا نسبيا.

النمذجة بالذكاء الاصطناعي باستعمال شبكات الخلايا العصبية الاصطناعية قدمت أفضل النماذج من حيث الدقة والصلاحية. شبكة الخلايا العصبية الاصطناعية المشكلة المقترحة قادرة على كشف، تقييم وتوقع تراكيز الـETM من خلال TSP.

**الكلمات المفتاحية:** تلوث الهواء, TSP, ETM, النمذجة, شبكة الخلايا العصبية الاصطناعية.

## Abstract:

The present study focuses on the assessment of air quality in the region of Draria by the Total Suspended Particulate matter (TSP) and Metallic Traces Elements (ETM) associated to TSP, for a period of approximately (14) months. The particulate sampling is performed by a sampler with low flow; the collection of aerosols is carried out on open filters and without precise granulometric cut. The study shows that in this semi-urban site, pollution is not worrying considering 88 % of the recorded values were lower than the Algerian target value. The technique of Neutron Activation Analysis was chosen to quantify the ETM associated with the TSP; however we detected thirty five (35) ETM of which twenty five (25) were quantified. We noted that the ETM's air pollution is relatively low. Modelling by the artificial intelligence based on the neural networks gave good models in terms of exactitude and validation. The neural network combined proposed was able to detect, estimate and to predict into only one time the TSP and ETM starting from TSP.

**Keywords:** Air pollution, TSP, ETM, Neutron Activation Analysis, Modelling, Artificial Neural network.

## Résumé :

La présente étude porte sur l'évaluation de la qualité de l'air de la région de Draria par les Particules Totales en Suspension (PTS) et par les Eléments Traces Métalliques associés (ETM) pendant une période d'environ (14) mois. Le prélèvement des particules est effectué par un échantillonneur à faible débit, la collecte d'aérosols est réalisée sur des filtres ouverts et sans coupure granulométrique précise. L'étude montre qu'en ce site semi-urbain la pollution n'est pas inquiétante vu que 88 % des valeurs enregistrées étant inférieures à la valeur cible Algérienne. La technique d'Analyse par Activation Neutronique a été optée pour la quantification des ETM associés aux PTS, cependant nous avons détecté trente-cinq (35) ETM dont vingt-cinq (25) ont été quantifiés. Nous avons constaté que la pollution atmosphérique en ETM est relativement faible.

La modélisation par intelligence artificielle basée sur les réseaux de neurone artificiels a donné de bons modèles en termes d'exactitude et validation. Le réseau de neurones artificiels combiné proposé était capable de détecter, estimer et prévoir en un seul coup les PTS ainsi que les ETM à partir des PTS.

**Mot clés :** Pollution atmosphérique, PTS, ETM, Analyse par Activation Neutronique, Modélisation, réseaux de neurones artificiels.

# *T*able des matières

*R*ésumé

*L*iste des tableaux

*L*istes des figures

*L*iste des abréviations

*I*ntroduction générale

23

## *P*ARTIE I : *P*ARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### *C*hapitre I : *P*ollution et polluants atmosphériques

<b>I.1. Introduction</b>	28
<b>I.2. Composition de l'air</b>	28
<b>I.3. Pollution de l'air</b>	29
<b>I.4. Origine de la pollution de l'air</b>	29
<b>I.5. Les particules (aérosols)</b>	29
I.5. 1. Nature des aérosols	30
I.5. 2. Taille des aérosols	30
<b>I.6. Les éléments traces métalliques</b>	33
I.6.1. Propriétés biologiques et toxicité des ETM	33
I.6.2. Sources et impact de la pollution de l'air par les ETM	35
I.6.2.1. Impact sur la santé	36
I.6.2.2. Impact sur la végétation	36
I.6.2.3. Impact sur les animaux	37
<b>I.7. Normes et réglementation de la pollution de l'air</b>	37

---

<b>1.8. Pollution de l'air en Algérie</b>	38
---	----

**Chapitre II : Échantillonnage des PTS et ETM associés et Analyse des  
par la technique d'Analyse par Activation Neutronique Instrumentale  
(AANI)**

<b>II.1. Échantillonnage des PTS et ETM associés</b>	42
<b>II.1.1. Le dispositif d'échantillonnage</b>	42
<b>II.1.2. Le site d'échantillonnage</b>	43
<b>II.1.3. Le débit d'échantillonnage</b>	44
<b>II.1.4. Types de prélèvement</b>	44
II.1.4.1. Prélèvement sans coupure granulométrique	44
II.1.4.2. Prélèvement avec coupure granulométrique	45
II.1.4.3. Prélèvement avec fractionnement granulométrique	45
<b>II.1.5. Les filtres et les membranes de rétention</b>	45
II.1.5.1. Les filtres en fibre de verre	46
II.1.5.2. Les filtres membranaires	46
<b>II.2. Analyse des ETM par la technique d'Analyse par Activation Neutronique Instrumentale</b>	46
<b>II.2.1. Présentation générale des méthodes d'analyse</b>	46
<b>II.2.2. Analyse des ETM par Activation Neutronique (AAN)</b>	47
II.2.2.1. Définition de l'AAN	47
II.2.2.2. Principe de la méthode d'AAN	48
II.2.2.3. Equation fondamentale de l'AAN et méthodes de calcul	49
II.2.2.4. Quantification	51
II.2.2.5. La méthode absolue	52
II.2.2.6. La méthode relative	52
II.2.2.7. Choix de la durée d'irradiation	52
II.2.2.8. Avantages de l'AAN	53
II.2.2.9. Limites de la AAN	54
II.2.2.10. Domaines d'application de l'AAN	55

---

*Chapitre III : Modélisation par les réseaux de neurones  
artificiels (RNA)*

<b>III.1. Introduction</b>	58
<b>III.2. Régression et ajustement</b>	60
<b>III.3. Analyse en Composantes Principales</b>	61
III.3.1. Notion d'individus et observations	62
III.3.2. Principe de l'ACP	62
III.3.3. Interprétation de la représentation graphique	63
<b>III.4. Modélisation par les RNA</b>	64
III.4.1. Avantages des RNA	67
III.4.2. Limites des RNA	67
III.4.3. Architecture des RNA	68
III.4.4. Les poids des connexions	68
III.4.5. Les fonctions de transfert	68
III.4.6. L'apprentissage	69
III.4.7. Algorithmes d'apprentissage	70
III.4.8. Fonction de coût	72
III.4.9. La rétro propagation de l'erreur	72
III.4.10. La mise en œuvre d'un réseau de neurone	74

*PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE*

*Chapitre IV : Etude des teneurs en TSP et ETM associés*

<b>IV.1. Description de la zone d'étude</b>	78
<b>IV.2. Matériel</b>	80
IV. 2.1. Le dispositif d'échantillonnage	80
IV.2.2. Le média filtrant	84
IV.2.3. Le réacteur nucléaire NUR de Draria	84
IV.2.4. La chaîne de spectrométrie gamma	85
<b>IV.3. Méthodes</b>	88

---

IV.3.1. Echantillonnage	88
IV.3.2. Etude des teneurs en PTS	88
IV. 3.3. Etude des teneurs en ETM associés aux PTS	88
IV.3.3.1. Le conditionnement des échantillons pour l'AAN	89
IV.3.3.2. L'irradiation	90
IV.3.3.3. La décroissance radioactive des échantillons irradiés	91
IV.3.3.4. L'étalonnage de la chaîne de spectrométrie gamma	91
IV.3.3.5. L'acquisition des données d'irradiation	91
IV.3.3.6. Analyse qualitative des ETM	93
IV.3.3.7. Analyse quantitative des ETM	93
IV.3.4. Evaluation des données statistiques et calcul des Facteurs d'Enrichissements(EF)	93
IV.3.4.1. Equation d'erreurs sur les PTS	93
IV.3.4.2. Equation d'erreurs sur les ETM	94
IV.3.4.3. Calcul des z- scores	94
IV.3.4.4. Calcul des limites de Détection (LD)	95
IV.3.4.5. Etude de corrélation entre les éléments	96
IV.3.4.6. Détermination des Facteurs d'Enrichissements (EF)	96
<b>IV.4. Résultats et discussions</b>	97
IV.4.1. Test de performance du dispositif du prélèvement des PTS	97
IV.4.2. Etude des teneurs en PTS	97
IV.4.3. Etude des teneurs en ETM associés aux PTS	101
IV.4.3.1. Calcul des z- scores	101
IV.4.3.2. Calcul des limites de détection (LD)	102
IV.4.3.3. Teneurs en ETM associés aux PTS	103
IV.4.3.4. Recherche de sources d'émissions des ETM associés aux PTS	128
IV.4.3.4.1. Etude du facteur d'enrichissement	129
IV.4.3.4.2. Etude de corrélation entre les couples d'éléments	130
IV.4.3.4.3. Etude de variation des concentrations élémentaires selon les saisons, jours de travail et weekends	132
IV.4.3.5. Comparaison des ETM quantifiés au niveau du site de Draria avec d'autres villes mondiales	136
IV.4.3.6. Comparaison des ETM quantifiés au niveau du site de Draria sur matrice filtre et lichen	137

---

*Chapitre V : Modélisation des PTS et ETM associés par  
les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA)*

<b>V.1. Méthodes</b>	143
V.1.1. La chronologie des observations	143
V.1.2. Identification des entrées des modèles	144
V.1.3. Calcul d'erreurs sur les modèles	144
V.1.4. Critères de validation d'un modèle	145
V.1.4.1. Coefficient de détermination ( $R^2$ )	145
V.1.4.2. Valeurs comprises dans la marge d'erreur (VCDME)	146
V.1.5. Prévission des PTS	146
V.1.6. Prévission des ETM	148
V.1.7. Vérification de la fiabilité et exploitation des modèles	150
<b>V.2. Résultats et discussions</b>	150
V.2.1. La chronologie des observations	150
V.2.2. Modélisation des PTS	152
V.2.3. Modélisation des ETM	153
V.2.3.1. Le Brome	153
V.2.3.2. Le Cérium	154
V.2.3.3. Le Chrome	155
V.2.3.4. Le Hafnium	156
V.2.3.5. Le Lanthane	157
V.2.3.6. Le Sodium	158
V.2.3.7. L'Antimoine	159
V.2.3.8. Le Scandium	160
V.2.3.9. Le Samarium	161
V.2.4. Détermination des ETM à partir des PTS	163
V.2.5. Prévission de PTS et des ETM associés	164
V.2.5.1. Prévission des PTS	164
V.2.5.2. Prévission des ETM à partir des PTS	165
V.2.6. Validation des modèles et des techniques des prévisions	167
V.2.6.1. Les PTS	168
V.2.6.2. Le Scandium	169
V.2.6.3. Le Brome	170
V.2.6.4. Le Samarium	171

---

## *T*able des matières

---

V.2.6.5. Le Lanthane	172
V.2.6.6. Le Sodium	173
V.2.6.7. L'Antimoine	174
<i>C</i> onclusion générale	177
<i>R</i> éférences bibliographiques	181
<i>A</i> nnexes	199

---

# Liste des tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau I.1:</b> Principales sources d'émission des ETM	35
<b>Tableau I.2:</b> Les organes affectés par les métaux lourds	36
<b>Tableau I.3:</b> Valeurs cibles et valeurs limites de quelques ETM	38

## Chapitre II

<b>Tableau II.1:</b> Avantages et inconvénients de l'utilisation des échantillonneurs de types LVS et HVS	44
<b>Tableau II.2:</b> Type de prélèvement sans coupure granulométrique	45
<b>Tableau II.3:</b> Caractéristique des filtres membranaire	46
<b>Tableau II.4:</b> les méthodes d'analyse de polluants	47

## Chapitre III

<b>Tableau III.1:</b> Comparaison entre le neurone biologique et le neurone artificiel	66
--	----

## Chapitre IV

<b>Tableau IV.1:</b> Protocole d'irradiation et de comptage pour l'analyse des éléments	90
<b>Tableau IV.2:</b> Comparaison des PTS à Draria et à Alger centre	99
<b>Tableau IV.3:</b> Concentrations élémentaires ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dans le matériel de référence SL-1-IAEA et Z-score	101
<b>Tableau IV.4:</b> Concentrations élémentaires ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dans le matériel de référence Soil-7-IAEA et Z-score	102
<b>Tableau IV.5:</b> Radio-isotope, Demi-vie (h: heure; m: minute ; j: jour; a: an), Energie gamma utilisée (KeV) et Limite de détection (LD en $\text{ng/m}^3$ ) des éléments déterminés par AANI	103
<b>Tableau IV.6:</b> Tableau récapitulatif (valeur moyenne, valeurs min-max et standard déviation) des concentrations en éléments ( $\text{ng/m}^3$ ) associés aux PTS, déterminées par AANI dans les PTS ( $n=117$ échantillons). SD: standard déviation ( $1\sigma$ )	103
<b>Tableau IV.7:</b> Matrice de corrélation de Pearson des concentrations des éléments trace associés aux PTS ( $\text{ng/m}^3$ ), déterminées par AANI	131
<b>Tableau IV.8:</b> Concentrations moyennes et déviations standard des PTS et éléments trace	

---

associés ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ), déterminées par AANI selon les saisons, jours de travail et weekends	134
<b>Tableau IV.9:</b> Comparaison des concentrations élémentaires ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) (INAA) dans la matière particulaire de l'air de la présente zone d'étude avec d'autres villes mondiales	136

## *Chapitre V*

<b>Tableau V.1:</b> Réseaux de neurones d'élaboration des chronologies	150
<b>Tableau V.2:</b> Résumé de la modélisation par les réseaux de neurones	162
<b>Tableau V.3:</b> Détermination des ETM à partir des PTS	163
<b>Tableau V.4:</b> Préviation des PTS	164
<b>Tableau V.5:</b> Préviation des ETM à partir des PTS	166
<b>Tableau V.6:</b> Résumé des critères de validation des modèles de préviation des PTS et ETM à partir des PTS	175

---

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1:</b> Agrandissement des $PM_{10}$ et $PM_2$	31
<b>Figure I.2:</b> Comparaison entre $PM_{10}$ , grain de sable et un cheveu humain	32
<b>Figure I.3:</b> Pénétration des $PM_{10}$ dans le système respiratoire	32

## Chapitre II

<b>Figure II.1:</b> Diagramme illustrant le processus de la capture neutronique par un noyau cible suivi d'une émission de rayon gamma	49
<b>Figure II.2:</b> Schéma d'une installation de mesure de rayons $\gamma$ utilisée en analyse par activation neutronique	51

## Chapitre III

<b>Figure III.1:</b> Modélisation des $PM_{2,5}$ en suspension entre 2001 et 2006 par un balayage satellitaire NASA	60
<b>Figure III.2:</b> Méthode des moindres carrés	61
<b>Figure III.3:</b> Représentation de l'ACP par un nuage de point	64
<b>Figure III.4:</b> Neurone formel de Mc Culloch et Pitts	65
<b>Figure III.5:</b> Neurone biologique	66
<b>Figure III.6:</b> Réseau de neurones artificiels de cinq entrées, une couche cachée et une sortie	66
<b>Figure III.7:</b> Opération neuronale fondamentale	69
<b>Figure III.8:</b> Fonction Logsig	69
<b>Figure III.9:</b> Fonction Tansig	69
<b>Figure III.10:</b> Comparaison entre l'apprentissage avec l'algorithme de LM seul et l'algorithme LM+régularisation bayésienne	72
<b>Figure III.11:</b> Principe de la rétro propagation	74

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1:</b> Carte d'Algérie illustrant la zone de prélèvement des PTS	79
<b>Figure IV.2:</b> Moyenne journalière (a) Humidité relative (%), (b) Vitesse du vent (ms-1), (c) Précipitations (mm) et (d) Température (°C) enregistrées dans la zone de	

---

---

prélèvement pendant l'année 2011	80
<b>Figure IV.3:</b> Schéma illustrant les connexions entre les équipements de prélèvement	81
<b>Figure IV.4:</b> Schémas illustrant les différentes parties du système de prélèvement	82
<b>Figure IV.5:</b> Schémas illustrant les géométries du système de prélèvement	83
<b>Figure IV.6:</b> Les filtres en nitrate de cellulose avant et après collecte des aérosols : (a) Filtre avant prélèvement ; (b) Filtre après prélèvement.	84
<b>Figure IV.7:</b> Schéma de la configuration d'une chaîne de spectrométrie gamma	86
<b>Figure IV.8:</b> Chaîne de spectrométrie gamma	87
<b>Figure IV.9:</b> Schéma de conditionnement des échantillons dans la capsule destinée à l'irradiation : cas des éléments de moyenne et longue période	90
<b>Figure IV.10:</b> Schéma de la géométrie (source-détecteur)	92
<b>Figure IV.11:</b> Simulation de la circulation d'air au niveau de site de prélèvement	97
<b>Figure IV.12:</b> Concentrations des TSP au cours du temps	98
<b>Figure IV.13:</b> Variation des TSP en fonction de période d'échantillonnage (a) valeurs moyennes mensuelles, (b) valeurs moyennes saisonnières	99
<b>Figure IV.14:</b> Variation des valeurs moyennes mensuelles de TSP pendant les jours de semaine et les weekends. Les flèches indiquent les périodes où les concentrations moyennes de TSP des weekends excèdent celles des jours de semaine	100
<b>Figure IV.15:</b> Eléments trace associés aux TSP ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ), déterminés par INAA dans les échantillons d'air de la zone d'étude	104
<b>Figure IV.16:</b> Variation des concentrations du Sodium ; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	105
<b>Figure IV.17:</b> Variation des concentrations du Brome ; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	106
<b>Figure IV.18:</b> Variation des concentrations du Potassium	107
<b>Figure IV.19:</b> Variation des concentrations du Samarium; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	108
<b>Figure IV.20:</b> Variation des concentrations de l'Arsenic	109
<b>Figure IV.21:</b> Variation des concentrations du Molybdène	110
<b>Figure IV.22:</b> Variation des concentrations du Lanthane; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	111
<b>Figure IV.23:</b> Variation des concentrations de l'Antimoine; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	112
<b>Figure IV.24:</b> Variation des concentrations du Calcium; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	114
<b>Figure IV.25:</b> Variation des concentrations de l'Europium	115
<b>Figure IV.26:</b> Variation des concentrations du Hafnium; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	116
<b>Figure IV.27:</b> Variation des concentrations du Scandium; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	117
<b>Figure IV.28:</b> Variation des concentrations du Cérium; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	118
<b>Figure IV.29:</b> Variation des concentrations du Chrome; (a) Variation selon la date de prélèvement ; (b) Variation mensuelle ; (c) Variation saisonnière	119
<b>Figure IV.30:</b> Variation des concentrations du Césium	120

---

<b>Figure IV.31:</b> Variation des concentrations du Strontium	121
<b>Figure IV.32:</b> Variation des concentrations du Zinc	121
<b>Figure IV.33:</b> Variation des concentrations du Cobalt	122
<b>Figure IV.34:</b> Variation des concentrations du Fer	123
<b>Figure IV.35:</b> Variation des concentrations du Cadmium	123
<b>Figure IV.36:</b> Variation des concentrations du Gadolinium	124
<b>Figure IV.37:</b> Variation des concentrations du Sélénium	125
<b>Figure IV.38:</b> Variation des concentrations du Chlore	126
<b>Figure IV.39:</b> Variation des concentrations du Vanadium	127
<b>Figure IV.40:</b> Variation des concentrations du Manganèse	128
<b>Figure IV.41:</b> Facteurs d'enrichissement des éléments traces associés aux TSP	129
<b>Figure IV.42:</b> Variation des concentrations moyennes en éléments obtenues sur échantillons d'air ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) et de lichens ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) au niveau du site de prélèvement.	138
<b>Figure IV.43:</b> Corrélation entre les concentrations moyennes en éléments obtenues sur échantillons d'air ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) et de lichen ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ).	139

## *Chapitre V*

<b>Figure V.1:</b> Représentation schématique de l'architecture d'un RN	141
<b>Figure V.2:</b> Schématisation de l'architecture de la modélisation par réseau de neurones	143
<b>Figure V.3:</b> Illustration du résultat fournit par l'ACP	144
<b>Figure V.4:</b> Principe de calcul d'erreurs sur les modèles	145
<b>Figure V.5:</b> Schéma de la méthode itérative des réseaux de neurones	148
<b>Figure V.6:</b> Schéma du réseau de neurones déterminant les $\text{ETM}_j$ à partir des $\text{PTS}_{j,r}$	149
<b>Figure V.7:</b> Schématisation de la combinaison entre le RN de la prévision des PTS et le RN de détermination des ETM	149
<b>Figure V.8:</b> Résultat de la création des séries chronologiques	151
<b>Figure V.9:</b> Modélisation des PTS par les réseaux de neurones	152
<b>Figure V.10:</b> Modélisation du Brome par les réseaux de neurones	153
<b>Figure V.11:</b> Modélisation du Cérium par les réseaux de neurones	154
<b>Figure V.12:</b> Modélisation du Chrome par les réseaux de neurones	155
<b>Figure V.13:</b> Modélisation du Hafnium par les réseaux de neurones	156
<b>Figure V.14:</b> Modélisation du Lanthane par les réseaux de neurones	157
<b>Figure V.15:</b> Modélisation du Sodium par les réseaux de neurones	158
<b>Figure V.16:</b> Modélisation de l'Antimoine par les réseaux de neurones	159
<b>Figure V.17:</b> Modélisation du Scandium par les réseaux de neurones	160
<b>Figure V.18:</b> Modélisation du Samarium par les réseaux de neurones	161
<b>Figure V.19:</b> Résumé de la modélisation par les réseaux de neurones : phase d'apprentissage.	162
<b>Figure V.20:</b> Résumé de la modélisation par les réseaux de neurones : phase de modélisation.	163
<b>Figure V.21:</b> Résumé des critères de validation des modèles de la détermination des ETM	

---

à partir des PTS.	164
<b>Figure V.22:</b> Résumé des critères de validation de la prévision des PTS.	165
<b>Figure V.23:</b> Prévision des PTS.	168
<b>Figure V.24:</b> Prévision du Scandium.	169
<b>Figure V.25:</b> Prévision du Brome.	170
<b>Figure V.26:</b> Prévision du Samarium.	171
<b>Figure V.27:</b> Prévision du Lanthane.	172
<b>Figure V.28:</b> Prévision du Sodium.	173
<b>Figure V.29:</b> Prévision de l'Antimoine.	174
<b>Figure V.30:</b> Résumé des critères de validation des modèles de prévision des TSP et ETM à partir des PTS.	175

---

## Liste des abréviations

<b>A</b>	Activité.
<b>AAN</b>	Analyse par Activation Neutronique.
<b>ACP</b>	Analyse en Composantes Principales.
<b>BR</b>	Régularisation bayésienne.
<b><math>C_e</math></b>	Concentration de l'élément dans l'échantillon ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).
<b><math>C_s</math></b>	Concentration de l'élément dans le standard ( $\mu\text{g}/\text{g}$ de standard).
<b>CP</b>	Composante principale.
<b><math>d_B^F</math></b>	Nombre d'atome formé.
<b><math>dt</math></b>	Intervalle de temps d'irradiation.
<b><math>d_B^D</math></b>	Nombre d'atome de B désexcité.
<b>ETM</b>	Eléments Traces Métalliques.
<b>HP Ge</b>	Germanium de Haute Pureté.
<b><math>I</math></b>	L'abondance isotopique de l'élément (en %).
<b>ICP/AES</b>	Emission à plasma induit par haute fréquence.
<b>ICP/MS</b>	Spectrométrie de masse utilisant un plasma comme source d'ions.
<b>L</b>	Fonction Logsig (logarithme sigmoïde).
<b>LM</b>	Algorithme de Levenberg-Marquardt.
<b><math>m_s</math></b>	Masse de l'échantillon (mg).
<b>Max</b>	Maximum.
<b>Min</b>	Minimum.
<b>Ml.élmnt</b>	Multi élémentaire
<b>Mn.élmnt</b>	Mono élémentaire.
<b>Moy.</b>	Moyenne.
<b><math>N_0</math></b>	Nombre d'atome cible.
<b><math>N^*</math></b>	Nombre de noyau radioactif.
<b><math>N_A</math></b>	Nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,023. 10^{23}$ atomes/mole).
<b><math>N_B</math></b>	Nombre d'atome de B présent à l'instant $t$ .
<b><math>N_e(\mathbf{0})</math></b>	Nombre total d'atomes radioactifs d'un élément dans l'échantillon.
<b><math>N_s(\mathbf{0})</math></b>	Nombre total d'atomes radioactifs d'un élément dans le standard.
<b>NET</b>	Surface d'un pic.
<b><math>NET_e</math></b>	Net de l'élément relatif à l'échantillon.
<b><math>NET_s</math></b>	Net de l'élément relatif au standard.
<b>Obs.</b>	Observation.
<b>OMS</b>	Organisation mondiale de la santé.
<b>P</b>	Fonction Purelin(linéaire).
<b>PIXE</b>	Particle-induced X-Ray Emission.
<b><math>PM_i</math></b>	Matière Particulaire de $i \mu\text{m}$ de diamètre aérodynamique.
<b>RNA</b>	Réseau de Neurones Artificiels.
<b>SAA</b>	Spectre d'Adsorption Atomique.
<b>T</b>	Fonction Tansig (tangent sigmoïde).

---

$t_i$	Le temps d'irradiation de l'échantillon (seconde).
$t_d$	Le temps de décroissance radioactive (seconde).
$t_{de}$	Temps de décroissance de l'élément dans l'échantillon (s).
$t_{ds}$	Temps de décroissance de l'élément dans le standard (s).
<b>PTS</b>	Particules Totales en Suspension.
$V$	Volume d'air aspiré ( $m^3$ ).
$W_{i,j}$	Poids de connexion entre le neurone $i$ et le neurone $j$ .
$x$	Abscisse réelle.
$x^*$	Abscisse simulée.
$\bar{x}$	Moyenne des abscisses.
$y$	Ordonnée réelle.
$y^*$	Ordonnée simulée.
$\bar{y}$	Moyenne des ordonnées.
$\varepsilon$	Terme d'erreur.
$\nu$	Valeur propre.
$\sigma$	Variance
$\sigma_{AB}$	Section efficace (probabilité d'incidence en barns).
$\Phi_{AB}$	Flux ou débit de particules incidentes ( $neutrons.cm^{-2}.s^{-1}$ ).
$\lambda$	Constante de désintégration.

---

# *I*ntroduction générale

« Il n'y a pas d'échec tant que l'on ne cesse pas d'essayer. Il n'y a pas de défaite sauf intérieure, pas d'obstacles insurmontable sauf notre propre faiblesse envers le but »

(Ken Hubbard)

## Introduction générale

La notion de la pollution atmosphérique est relativement très ancienne, des mythiques de la Chine ancienne, comme Lao T'seu, s'inquiétèrent des impacts de l'activité humaine sur l'environnement (notamment l'air). La notion de la pollution atmosphérique a connu de profondes mutations, elle évolue et change d'échelle; elle intègre des phénomènes complexes et interdépendants allant de l'échelle globale à l'échelle locale, du changement climatique planétaire aux modifications dans la biodiversité (*Nguyen and Byeong-Kyu Lee, 2010; Yin et al., 2008*). Les enjeux de la pollution atmosphérique sont arrivés au plus haut niveau, les chercheurs et la société civile en font une de leurs principales préoccupations (*Quentin et al., 2015*). En milieu urbain, le trafic routier constitue l'une des principales sources émettrices de particules fines (aérosols) dans l'atmosphère, cette pollution atmosphérique se caractérise par des émissions primaires qui sont soit, d'origine naturelle ou anthropique (*Zhamsueva et al., 2015*). La distribution des ETM dans l'environnement a été rapporté par de nombreux auteurs (*Calvo et al., 2013; Feng et al., 2013; Contini et al., 2012; Burt et al., 2011; Jong-Myoung et al., 2010; et Stortini et al., 2009*). Cependant, il n'y a peu d'information récente

sur la pollution de l'élément trace dans les zones urbaines et suburbaines à Alger.

En Algérie, le parc automobile connaît une très forte croissance, et ce de par les facilités d'achat mises en place dans l'acquisition d'un véhicule et l'amélioration des conditions socio-économiques de la population; il en résulte que malgré toutes les mesures prises, l'évolution industrielle, la consommation croissante des ressources énergétiques naturelles et la pollution automobile ont fait que dégrader la qualité de l'air qui devient de plus en plus préoccupante. Ainsi, les véhicules Diesel contribuent de manière significative à la charge de la pollution atmosphérique par les particules, en particulier au centre d'Alger (*Oucher and Kerbachi, 2012; Belamri et al., 2009; Bouhila Khodja et al., 2009*).

Dans d'autres régions d'Afrique du Nord, peu de données récentes pour l'étude de la matière particulaire totale en suspension (PTS) et de toute autre matière particulaire (PM) sont recueillies, ce qui est très insuffisant pour tirer des conclusions sur la qualité de l'air dans les zones étudiées (*Bounouira et al., 2014; El Khoukhi et al., 2004*).

Les particules en suspension dans l'atmosphère sont des complexes solides et/ou liquides composées de substances minérales et organiques. Ces particules fines véhiculent principalement des imbrûlés et noyaux carbonés, des particules issues de la conversion gaz/particules, des éléments minéraux et divers métaux lourds toxiques tels que le Pb, Sm, Ce, Cr, ... qui jouent sans doute un rôle important dans la toxicité de l'aérosol (*Tai et al., 2010*).

Toutes ces indications font que de nos jours, l'étude des particules véhiculées par les aérosols atmosphériques constitue un axe important dans l'évaluation globale de la pollution de

l'air. En effet, des études ont corrélé la toxicité des particules fines à leurs tailles et à leurs compositions en métaux (*Wilson et al., 2015; Maigeng et al., 2014; Eilstein, 2010; Trédaniel et al., 2009*). D'autres études épidémiologiques ont pu constater la relation de l'exposition à la pollution par les particules fines à l'apparition de diverses maladies respiratoires (*Jing et al., 2014; Katharina, 2014; Shaheen et al., 2005*) et cancéreuses (*Raaschou-Nielsen et al., 2016*).

Vu les nombreux impacts négatifs de la pollution atmosphérique sur la santé humaine, la faune et la flore (*EL Dib, 2011; Pérez et al., 2008; Viana et al., 2008; Bytnerowicz et al., 2007; Dockery and Stone, 2007; Brunekreef and Fosber, 2005; Englert, 2004; Pope et al., 2002*).

Dans cette présente étude, nous avons d'abord cherché à se renseigner sur l'identité des substances polluantes et leurs sources d'émission en utilisant la technique d'Analyse par Activation Neutronique (AAN). Devant cette situation et afin d'évaluer la qualité de l'air au niveau du site situé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria à Sebbala, région qui dépend de la Daïra de Draria, wilaya d'Alger; nous nous sommes intéressés, dans cette modeste contribution et en première étape, à l'étude qualitative et quantitative de la pollution atmosphérique en Particules Totales en Suspension (PTS) et en Eléments Traces Métalliques associés (ETM).

L'Analyse par Activation Neutronique Instrumentale (AANI) est la méthode la plus performante dans ce genre d'étude vu qu'elle est dotée d'une haute précision, multi-élémentaire, non destructive et simple à mettre en œuvre (*Henderson and Pankhurst, 1984*). En effet, l'AANI facilite l'analyse non-destructive d'éléments traces dans des échantillons de différentes matrices (*Lei et al, 2002 et Tian, 2000*), en particulier d'origine environnementale (*Gallorini et al., 1999*). C'est une technique analytique puissante (*Avino et al., 2013*), car l'analyse d'un seul échantillon permet la détection d'environ 30 éléments avec une haute sensibilité et la détection de concentrations en éléments traces de l'ordre du nano gramme avec une grande précision (*Avino et al., 2006*).

En deuxième étape, nous avons modélisé la pollution atmosphérique en PTS et en ETM associés présent dans le site d'étude, sans l'utilisation d'aucun logiciel commercial ou modèle existant décrivant la pollution atmosphérique (modèle Gaussien de la dispersion des polluants dans l'atmosphère), afin de créer des modèles exploitables qui aideront à la prise de décisions rapides.

De ce fait, nous avons envisagé une modélisation non conventionnelle préventive en faisant appel à une technique qui ne nécessite pas la connaissance explicite des lois physiques liées aux phénomènes à expliquer mais qui sollicite des données numériques obtenues expérimentalement. L'intelligence artificielle par les réseaux de neurones, utilisés avec succès dans la modélisation des séries chronologiques, offre l'avantage d'être un outil non linéaire, multi-variable, paramétrable par apprentissage sur des données expérimentales représentatives, et dans lequel il est possible d'inclure tout ou une partie de la connaissance physique disponible (*Viotti et al., 2002*).

Ainsi, l'objectif des modèles que nous aurons à élaborer serait de prédire l'évolution temporelle des concentrations des PTS et des Eléments Traces Métalliques associés présents dans l'air. Pour cela, il est nécessaire d'envisager l'utilisation d'un modèle récurrent ou bouclé dont le retard sera équivalent à une période d'échantillonnage. Nous avons donc développé un modèle

sophistiqué qui associe autant de réseaux que d'éléments, chacun d'eux ayant été élaboré pour estimer un élément bien particulier.

Par cette contribution à la modélisation, nous visons les objectifs suivants:

- Estimation et quantification de la pollution atmosphérique par les PTS et les ETM associés sans les analyser ;
- Gagner en temps opératoire (échantillonnage et analyse) ;
- Minimiser les coûts d'analyses ;
- Création des scénarios prévisionnistes ;
- Réfléchir aux mesures à prendre et à la formulation d'une stratégie de prévention de la pollution de l'air.

Cette présente thèse est structurée en deux parties, la première partie est subdivisée en trois chapitres. Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les différents aspects de la pollution et polluants atmosphériques (principaux polluants, sources, effets, impact, normes et réglementation). Le deuxième chapitre traite de l'échantillonnage des polluants atmosphériques et ainsi de la technique d'Analyse par Activation Neutronique utilisée dans l'étude pour l'analyse des ETM associés aux PTS prélevés sur site. Le troisième chapitre constitue une contribution à la modélisation par les réseaux de neurones artificiels de cette pollution atmosphérique.

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale comprenant deux chapitres distincts. Chacun décrit le matériel utilisé ainsi que les différentes méthodes expérimentales exécutées, suivies des résultats et discussion et enfin une conclusion. Ainsi le chapitre IV résume la méthodologie expérimentale suivie pour l'étude des teneurs en PTS et ETM associés ainsi que les résultats obtenus. Le chapitre V concerne la méthodologie adoptée et les résultats obtenus pour la modélisation par les réseaux de neurones artificiels.

Ce travail est complété par une conclusion générale avec une vision sur les perspectives qui peuvent nous renseigner sur les diverses mesures et solutions à mettre en place par l'homme pour lutter contre une pollution que lui-même a provoqué.

*P*ARTIE I

*P*ARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

# *Chapitre I*

## *Pollution et polluants atmosphériques*

« J'ai connu un temps où la principale pollution venait de ce que les gens secouaient de leurs tapis par la fenêtre »

(Gilbert Cesbron)

## Chapitre I

# Pollution et polluants atmosphériques

### I.1. Introduction

La notion de la pollution atmosphérique est relativement ancienne. Des auteurs, comme Lao Tseu<sup>1</sup> dans la Chine ancienne, s'inquiétaient déjà des impacts de l'activité humaine sur l'environnement (notamment sur l'air). La pollution atmosphérique traite donc de la présence indésirable d'impuretés ou l'élévation « anormale » de la proportion de certains constituants de l'atmosphère.

L'article 4 de la Loi n° 03-10 du 19 Joumada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable a proposé la définition suivante : « Constitue une pollution atmosphérique au sens de la présente loi l'introduction de toute substance dans l'air ou l'atmosphère provoquée par l'émission de gaz, de vapeurs, de fumées ou de particules liquides ou solides susceptible de porter préjudice ou de créer des risques au cadre de vie » cependant, l'établissement des règlements contre ce problème était nécessaire.

Diverses disciplines techniques et scientifiques sont concernées par les problèmes de pollution atmosphérique, la montée en puissance de la physique et de la chimie permet une compréhension de plus en plus fine des processus, tandis que l'augmentation des émissions (liées à l'industrialisation croissante et aux débuts de l'automobile) (*Maximilian et al., 2016*) fait émerger peu à peu des préoccupations environnementales.

### I.2. Composition de l'air

Chaque jour, l'homme inhale quotidiennement environ entre 10 000 et 15 000 litres d'air qui est composé majoritairement d'azote (78%) et d'oxygène (21%) accompagné d'un peu d'argon (0.9%) et de dioxyde de Carbone (0.035%), le reste est constitué de gaz rares (Hélium, Krypton, Xénon) et d'hydrogène. L'air typique de l'environnement terrestre est souvent humide car il contient de la vapeur d'eau. Il peut aussi contenir du dioxyde de soufre, des oxydes d'azote, de fines substances en suspension sous forme d'aérosol, des poussières et des micro-organismes.

---

<sup>1</sup> Mythique de la Chine ancienne et fondateur du taoïsme.

### I.3. Pollution de l'air

*American Medical Association* a défini en 1949, la pollution de l'air comme étant : « *La concentration excessive de produits étrangers aux biens* ». Cette définition a évolué en 1956 (**OMS, 2005**) puis en 1968 successivement par le Conseil de l'Europe dans sa déclaration de mars vers la définition plus complète suivante : « *Il ya pollution atmosphérique lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses composants est susceptible de provoquer un effet nocif, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer ou une nuisance ou une gêne* ».

A travers ces définitions, on peut généraliser la définition de la pollution atmosphérique comme étant une modification de la composition chimique de l'air, sous l'effet des activités humaines directes ou indirectes. Elle peut se manifester depuis l'échelle urbaine et locale jusqu'à l'échelle planétaire et les risques liés à ces changements ne sont pas de même nature selon l'échelle spatio-temporelle concernée.

On compte aujourd'hui des dizaines de milliers de molécules différentes, polluants avérés ou suspectés qui, pour beaucoup, agissent en synergie<sup>2</sup> entre eux et avec d'autres paramètres (ultraviolet et solaire, hygrométrie, acides,...), cette pollution peut revêtir de multiples formes:

- Brève ou chronique ;
- Visible (fumée) ou invisible (pesticides dans l'air) ;
- Emise massivement (pollution émise par les centaines de millions de pots d'échappement);
- Emise en quantité dispersée ;
- Locale et émise par une source fixe (cheminée, usine...), ou émise par des sources mobiles (voitures, épandeurs de pesticides, transport maritime ou aérien).

### I.4. Origine de la pollution de l'air

La pollution de l'air est la résultante de multiples facteurs : croissance de la consommation d'énergie, développement des industries extractives, industrie métallurgiques et chimiques, circulation routière et aérienne, l'incinération,... Ainsi, la production, l'utilisation d'énergie et l'étalement des grandes agglomérations a pour corollaire des besoins en transports toujours plus nombreux, en sont les principaux moteurs. Mentionnons également, les feux de végétation tropicale issus de la culture sur brûlis<sup>3</sup> pratiquée dans les pays peu riches, une pollution atmosphérique visible sur l'imagerie satellitaire, qui dégagent de la suie, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone, des hydrocarbures, du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote. Cette pollution reste encore une des plus importantes origines de la pollution de l'air.

### I.5. Les particules (aérosols)

On entend par particules ou *aérosols* (Figure I.1), les particules liquides ou solides en suspension dans l'air. On distingue, comme pour les espèces gazeuses, les *aérosols primaires*

---

<sup>2</sup> Un phénomène par lequel plusieurs acteurs, facteurs ou influences agissant ensemble créent un effet plus grand que la somme des effets attendus s'ils avaient opéré indépendamment

<sup>3</sup> Système agraire dans lequel les champs sont défrichés par le feu qui permet un transfert de fertilité.

(directement émis) et des aérosols *secondaires*. Les émissions d'aérosols sont anthropiques (par exemple liées aux résidus de combustion, suies) ou biogéniques (sels de mer, aérosols minéraux – sable mis en suspension sous l'action du vent, débris végétaux). La formation des aérosols secondaires dans l'atmosphère résulte principalement de la condensation de gaz semi-volatils sur des particules persistantes (**Vallero, 2014**). Selon leur origine, on distingue deux types d'aérosols mélangés dans l'atmosphère :

- Les aérosols d'origine naturels ;
- Les aérosols d'origine anthropique.

Les aérosols présents dans l'air ambiant peuvent se classer selon leur origine, nature ou leur taille.

### I.5.1. Nature des aérosols

- **Les aérosols primaires:** sont ceux émis directement dans l'atmosphère, et quelles que soit leurs sources naturelles ou anthropiques (ex : poussières minérales, les noyaux de sel de mer);
- **Les aérosols secondaires:** sont ceux qui résultent dans des conditions météorologiques particulières d'une combinaison avec des molécules naturellement présents dans l'atmosphère provenant de précurseurs gazeux polluants tels que les COV, l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et les dérivés soufrés liés aux émissions de  $\text{SO}_2$  (**Elichegaray et al., 2010**).

### I.5.2. Taille des aérosols

La taille des aérosols atmosphériques varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. On désigne par  $\text{PM}_x$  les aérosols dont le diamètre *aérodynamique* est inférieur ou égal à  $x \mu\text{m}$ . On rappelle que le diamètre aérodynamique est, par définition, le diamètre d'une sphère de masse volumique  $1\text{g}/\text{cm}^3$ , qui aurait une vitesse de chute égale à celle de la particule (**Seipenbusch, 2014**). La taille des particules s'étale sur plusieurs ordres de grandeurs de  $0.001 \mu\text{m}$  à  $100 \mu\text{m}$ , on distingue :

- **Les particules totales en suspension (PTS):** Ces particules de diamètre inférieur à  $30\text{--}40 \mu\text{m}$  séjournent longtemps dans l'atmosphère et sont en général captées par le segment extra thoracique (elles sont arrêtées au niveau de la bouche et du nez);
- **Les  $\text{PM}_{10}$  (particules de diamètre < 10 microns):** Sont essentiellement des particules primaires, constituées de matériaux terrigènes (Oxydes métallique, d'aluminosilicate...etc.), de carbone, de sulfates, de nitrites et d'ammonium, d'éléments issus de l'érosion. Par temps sec, la concentration de  $\text{PM}_{10}$  dépend de l'équilibre entre la dispersion dans l'air et la retombée par gravité;
- **Les  $\text{PM}_{2,5}$  (particules de diamètre < 2,5 microns):** Sont constituées essentiellement de carbone provenant de la condensation de vapeurs très chaudes pendant la combustion de matières organiques fossiles (charbon, fuel, diesel...) ou de biomasse (bois...), mais aussi de nitrates, de sulfates et de composés organiques comme les HAP, substances mutagènes et cancérogènes. Les  $\text{PM}_{2,5}$  se partagent entre particules primaires et particules secondaires. Elles sont dites insédimentables et elles parcourent de très grandes distances sous l'effet des vents, sont très nombreuses et difficiles à quantifier en raison de leur masse négligeable;

- **Les  $PM_{10}$  (particules de diamètre < 10 microns):** Ces particules proviennent majoritairement de la combustion d'énergie fossile et sont les particules qui semblent être les plus nocives pour l'organisme. Font partie des  $PM_{10}$ , les particules de suie, le plomb originaire du trafic, le carbone élémentaires et une grande partie des sels d'ammonium. Ces particules peuvent véhiculer des composés toxiques, allergène mutagènes ou cancérigènes (*Speizer, 1999*).

Comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les métaux, les particules fines vont atteindre les poumons, ou ils pourront être absorbés dans le sang et les tissus (*Masclat, 2005*).

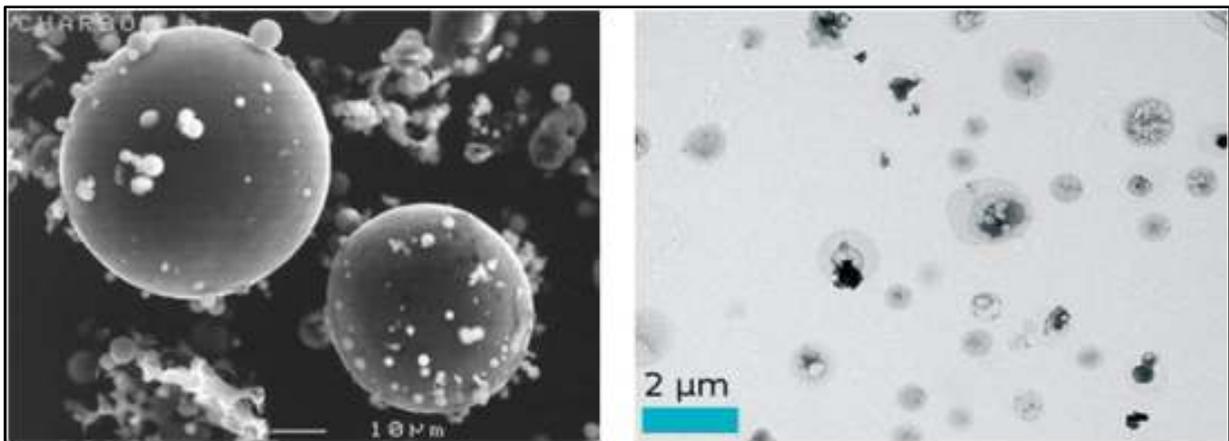


Figure I.1: Agrandissement des  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$  (*Jourdain, 2007*).

Selon leurs tailles, ces particules fines pénètrent plus ou moins profondément dans le système respiratoire.

- Des particules de type  $PM_{2.5}$  par exemple arrivent jusqu'au niveau des alvéoles pulmonaires ;
- Les particules issues des processus de combustion sont identifiées comme étant particulièrement dangereuses.

La Figure I-3 illustre la profondeur que les  $PM_{10}$  peuvent atteindre dans le système respiratoire.

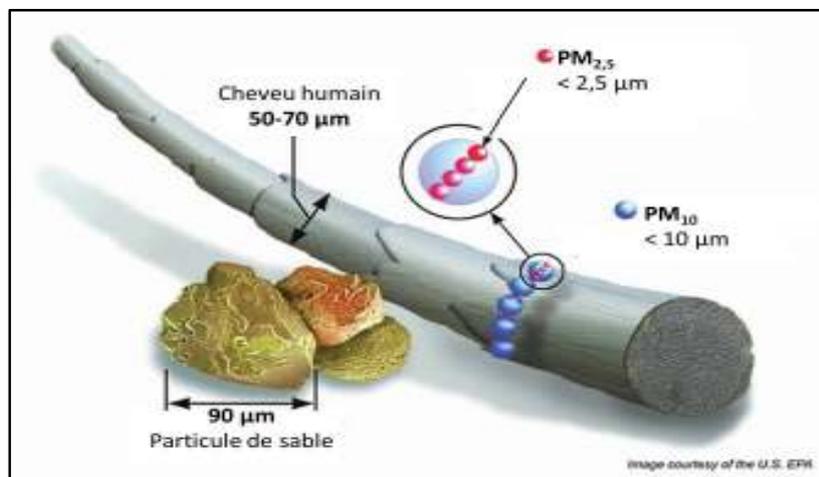


Figure I.2: Comparaison entre PM<sub>i</sub>, grain de sable et un cheveu humain (<http://www.deq.state.or.us/aq/planning/>)

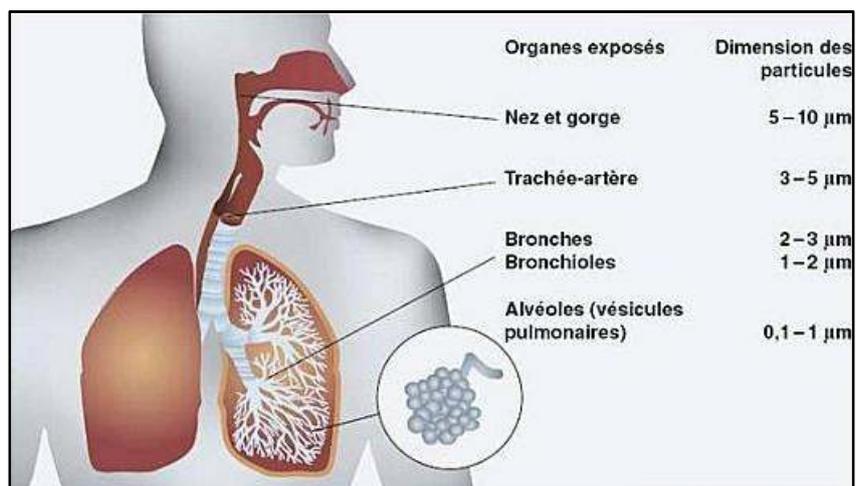


Figure I.3: Pénétration des PM<sub>i</sub> dans le système respiratoire ([http://a398.idata.over\\_blog.com/540x362/0/00/49/42/](http://a398.idata.over_blog.com/540x362/0/00/49/42/))

## I.6. Les éléments traces métalliques : ETM

Les éléments traces métalliques (ETM), désignent en général les éléments métalliques naturels ou « métaux lourds », dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  (Quigg, 2008 ; Holleman and Wiberg, 1985).

Il y a ceux qui sont considérés comme toxiques pour les êtres vivants et l'environnement : Plomb (Pb), Mercure (Hg), Arsenic (As), Cadmium (Cd), d'autres comme le Cuivre (Cu), le Zinc (Zn), le Chrome (Cr), nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxique à des doses plus importantes ; chaque métal possède des caractéristiques et un impact propre à lui.

La classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux ne sont pas particulièrement « lourds » (cas du zinc) et certains éléments ne sont pas tous des métaux (cas de l'arsenic). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « métaux lourds », l'appellation « éléments en traces métalliques » (ETM) ou par extension « éléments traces » ou « métaux traces » (Chiffolleau et al., 2001).

### I.6.1. Propriétés biologiques et toxicité des ETM

L'argent est un élément trace non essentiel (Slawson et al., 1994) considéré généralement comme faiblement toxique (Hollinger, 1996). Contrairement au mercure et au cadmium, l'argent n'a pas été à l'origine de graves problèmes environnementaux. De ce fait, bien que les émissions anthropogéniques d'argent aient augmentées ces dernières années, le comportement de cet élément au niveau environnemental est peu étudié (Saeeki et al., 2001).

L'arsenic est un élément chimique présentant des risques importants pour l'environnement ; aussi une grande attention lui est accordée dans les études écologiques (Madhal & Suzuki, 2002). La toxicité de l'arsenic dépend de la forme chimique sous laquelle il est présent, l'arsénite As(III) est la forme la plus toxique (Yamamuchi & Fowler, 1994). Dans l'environnement, c'est la forme arséniate As(V) qui prédomine (Pepper et al., 1987). Les êtres vivants sont exposés à une intoxication par l'arsenic via l'air, le sol, l'eau et la nourriture (Mirlean & Roisenberg, 2006). L'arsenic est un puissant cancérogène (Vahter et al., 2007).

Le cadmium fait partie des éléments en traces métalliques dits non essentiels (Türkmen et al., 2005). Du fait de sa forte toxicité, de sa capacité à être bio accumulé (Jurado et al., 2007) et de ses nombreuses utilisations, il est à l'origine de grandes préoccupations environnementales (Yu et al., 2006). Il provoque des dysfonctionnements du système rénal, hépatique, gastro-intestinal, immunitaire et reproductif des êtres vivants (Kim, 2004). Chez l'homme, sa toxicité est connue depuis 1950 avec la maladie d'Itai-Itai qui est apparue au Japon chez des personnes ayant consommé du riz récolté sur un sol apparemment fortement contaminé en cadmium par une mine d'extraction de zinc et de plomb (Wang et al., 2006).

Le cobalt est un élément trace dit essentiel. Il joue un rôle important en tant que micronutriment pour le phytoplancton marin (Morel et al., 1994), en particulier pour les organismes photosynthétiques du genre *Cyanobacteria* (Saito & Moffett, 2002). Les données

disponibles sur les concentrations en cobalt dans le milieu marin sont très faibles et les facteurs contrôlant la distribution du cobalt dans l'eau de mer sont peu connus. Ainsi, l'impact de fortes concentrations en cobalt sur les écosystèmes marins est inconnu.

**Le chrome** est un élément trace dit essentiel. Il peut néanmoins être toxique selon l'état physico-chimique dans lequel il se trouve (*Goyal et al., 2003; Kowalski et al., 2007*). Sous la forme Cr(VI), forme apparaissant la plus toxique, il est considéré comme un danger réel pour l'environnement puis qu'il peut entraîner des effets mutagènes et carcinogènes sur les êtres vivants (*McLean & Beveridge, 2001*).

**Le cuivre** est indispensable au métabolisme des êtres vivants (*Elisabetta & Gioacchino, 2004*). Cependant, en excès, il peut interférer avec de nombreux processus physiologiques et devenir alors toxique (*Chang & Sibley, 1993*). Chez l'homme, une forte exposition au cuivre entraîne des cirrhoses du foie, des épisodes d'hémolyse et dommages au niveau des reins, du cerveau et d'autres organes (*Goyer & Clarkson, 2001*). La toxicité vis-à-vis des organismes marins dépend de la forme chimique du cuivre et de son état d'oxydation. En outre, le cuivre complexé est moins toxique que le cuivre à l'état ionique. En Méditerranée, du fait de l'importance du ruissellement et de l'érosion, cet élément trace, entrant dans la composition de nombreux produits phytosanitaires, se retrouve rapidement dans le milieu marin et est à l'origine de perturbations au niveau des espèces (*Bae & Freeman, 2007*).

**Le mercure** n'a pas de rôle biologique connu. Sa toxicité élevée provient essentiellement du fait que, contrairement à la plupart des autres éléments en traces métalliques, il forme des liaisons très stables avec le carbone et donne naissance à des composés difficilement dégradables dont le méthyl-mercure, composé très toxique entrant facilement dans les systèmes biologiques et étant bio magnifié le long des chaînes trophiques (*Pacyna et al., 2006; US Environmental Protection Agency, 1997*). Le mercure est devenu, ces dernières années, un problème environnemental majeur (*Boening, 2002*) et est à l'origine de nombreuses préoccupations en termes de santé publique (*WHO, 1991*). Les empoisonnements au mercure des mineurs d'Almadén en Espagne au XVI<sup>ème</sup> siècle; plus récemment, ceux des pêcheurs et de leur famille de la Baie de Minamata au Japon en 1953 et ceux des populations en Iraq en ont révélé le potentiel léthal du mercure (*De Marco et al., 2006*).

**Le nickel** est classé parmi les éléments traces dits essentiels (*Muñoz-Olivas & Camara, 2001*). En excès, il peut néanmoins inhiber certains processus biochimiques au niveau des systèmes biologiques (*Al-Khafaji & Tabatabai, 1979*). Chez l'homme, il peut causer des allergies de contact et être à l'origine d'eczéma des mains (*Vahter et al., 2007*).

**Le plomb** fait partie des ETM non essentiels les plus abondants et les plus largement répandus (*Mishra et al., 2006*). De même que le mercure, il peut être bio-amplifié dans les systèmes biologiques devenant un potentiel contaminant pour les différents maillons trophiques. La toxicité du plomb s'exerce aussi bien sur les végétaux que sur les animaux et les êtres humains (*Wang et al., 2006*). Une exposition chronique au plomb provoque des effets nocifs sur la santé humaine en affectant le système nerveux, immunitaire, rénal, gastro-intestinal, cardio-vasculaire et reproductif (*Kim, 2004; WHO, 1995*).

Le zinc est un métal dit essentiel, il est impliqué dans de nombreux processus physiologiques et est donc indispensable à la vie d'un grand nombre d'organismes. Néanmoins, à de fortes concentrations, il devient toxique pour les végétaux et les animaux et constitue de ce fait un contaminant majeur pour le milieu terrestre et aquatique (*Hemalathaetal., 2006*).

### I.6. 2. Sources et impact de la pollution de l'air par les ETM

Selon l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) environ 80% des maladies chronique comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale (*Raherison, 2015; Pascal, 2009*).

Le quart de la contamination par les métaux est dû aux ordures ménagères. Les principales autres sources d'émission sont résumées dans le tableau I.1 :

Tableau I.1:Principales sources d'émission des ETM (*Piervittori & Maffei, 2001*)

Source industrielle	Métaux lourds émis
Combustibles minéraux solides	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu)
Combustion fioul lourd	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Sélénium(Se), Zinc (Zn)
Combustion du charbon	Mercure (Hg), Zinc(Zn)
Combustion du pétrole	Mercure (Hg)
Combustion biomasse	Zinc(Zn)
Incinération de déchets	Arsenic (As), Sélénium (Se), Chrome (Cr)
Production de verre	Plomb (Pb)
Fabrication de certains verres	Arsenic (As), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Zinc(Zn)
Métallurgie des ferreux	Arsenic (As), Cuivre (Cu), Zinc(Zn)
Fonderie	Chrome (Cr)
Production de zinc	Cadmium (Cd)
Industrie du chlore	Mercure (Hg)
Production de ciment	Chrome (Cr)
Production des batteries	Plomb (Pb)

La présence des métaux lourds dans l'environnement est connue depuis bien des années. La forte concentration de ces derniers présente un risque majeur pour la santé humaine et pour l'environnement par leurs propriétés (*Raaschou-Nielsen et al., 2016*)

- Ils ne sont pas dégradables;
- Ils sont enrichis au cours de processus minéraux et biologiques, puis s'accumulent dans la nature;
- Ils peuvent être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire, entraînant des effets aigus ou chroniques.

### I.6.2.1. Impact sur la santé

Les ETM dans l'atmosphère sont sous forme de particules en suspensions à l'exception de certains métaux qui sont volatils à température ambiante (le mercure par exemple), Par conséquent, l'homme est touché par cette pollution via les voies respiratoires qui se traduit par l'apparition de nombreuses maladies et morbidités (*Boldo et al., 2006 ; Oberdorster et al., 2005*).

Tableau I.2: Les organes affectés par les métaux lourds

Organe	Arsenic	Cadmium	Cuivre	Mercure	Plomb	Thallium
Mutations génétiques	-	-	-	X	-	-
Système immunitaire	-	X	-	-	-	-
Système nerveux	X	-	-	X	X	X
Lésions cérébrales	-	-	X	X	X	-
Peau	X	-	-	-	-	X
Poumons système respiratoire	X	X	-	-	-	X
Système digestif et gastro-intestinal	X	-	-	X	-	-
Foie	-	-	-	X	-	-
Reins	X	X	-	X	X	-
Sang	-	-	-	-	X	-
Cancer	X	X	-	-	-	-

### I.6.2.2. Impact sur la végétation

« Les trop fortes teneurs en métaux lourds diminuent la densité, la biodiversité et l'activité de la microflore et de la microfaune du sol » (*Vanobberghen, 2010 ; Bert & Deram, 1999*).

Le premier effet des métaux lourds observable chez les végétaux est une inhibition de la croissance, celle-ci s'accompagne très souvent de nombreux indices de dysfonctionnement : chlorose foliaire, jaunissement progressif, repliement ou dessèchement du feuillage, inhibition de l'activité enzymatique, perturbation du métabolisme végétal, oxydation de protéines, altération des membranes cellulaires, cassure au sein de l'ADN, pouvant conduire à la mort cellulaire (*Jose et al., 2009*).

Une forte concentration des métaux lourds entraîne un déséquilibre métabolique (*Rueda-Hollando et al., 2016*). En effet, l'accumulation des métaux lourds dans l'organisme des végétaux se traduit par le remplacement des éléments essentiels par leur pouvoir oxydant et leur forte stabilité. Ceci conduit non seulement à la nécrose des racines et par la suite la mort des végétaux mais aussi le transfert de ces métaux dans la chaîne alimentaire (*Vanobberghen, 2010*).

### I.6.2.3. Impact sur les animaux

Les animaux peuvent être contaminés par contact avec la peau, par inhalation de poussières toxiques et par ingestion de l'eau et d'aliments pollués. La dispersion des métaux constitue un danger pour la faune sauvage, le bétail et l'Homme, qui se situe en bout de chaîne alimentaire. Dans certaines zones très contaminées, le pâturage, les cultures fourragères ou destinées à l'alimentation humaine sont interdites (*Vanobberghen, 2010*).

### I.7. Normes et réglementation

Vu les nombreux risques provoqués par les ETM et les TSP sur la santé humaine, la faune et la flore, plusieurs conventions internationales portent sur la pollution atmosphérique.

Le journal officiel de la République Algérienne du 08 Dhou El Hidja 1426 / 8 janvier 2006 consacre les articles 03,04, 05, 06, 07, 08 09 et 10 (*JORA N°1, 2006*) pour la surveillance de la qualité de l'air. L'extrait de ces articles est le suivant :

- La surveillance de la qualité de l'air concerne CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PTS ;
- Les valeurs limites ainsi que les objectifs de qualité de l'air sont fixés comme suit :
  - \* Objectif de qualité ou valeur cible annuelle des PTS: **50** µg/m<sup>3</sup> ;
  - \* Valeur limite annuelle des PTS: **80** µg/m<sup>3</sup>.
- Lorsque les seuils d'information et les seuils d'alerte sont atteints ou risquent de l'être, les responsables prennent toutes les mesures visant à protéger la santé humaine et l'environnement ainsi que les mesures de réduction et/ou de restriction des activités polluantes.

Les valeurs limites fixées par l'OMS pour les PTS sont **100** µg/m<sup>3</sup> comme valeur limite annuelle et **250** µg/m<sup>3</sup> comme valeur limite journalière.

Concernant les ETM et selon l'OMS et le Journal Officiel de l'Union Européenne, la réglementation actuelle ne touche que certains métaux lourds (tableau I.3) (*WHO, 2000*).

Tableau I.3: Valeurs cibles et valeurs limites de quelques ETM (*Piervittori and Maffei, 2001*)

Polluant	Union Européenne		OMS
	Valeur limite	Valeur cible <sup>4</sup>	Valeur limite
Plomb	0,5µg/m <sup>3(5)</sup>	-	0,5 µg/ m <sup>3</sup>
Arsenic	-	6 ng/ m <sup>3</sup>	-
Cadmium	-	5 ng/ m <sup>3</sup>	5ng/ m <sup>3</sup>
Nickel	-	20 ng/ m <sup>3</sup>	20ng/ m <sup>3</sup>
Mercur	50ng/ m <sup>3</sup>	-	-

## 1.8. Pollution de l'air en Algérie

La pollution de l'air par les métaux suscite un grand intérêt au sein de la communauté scientifique (*Quentin et al., 2015; Calvo et al., 2013; Feng et al., 2013 et Contini et al., 2012*). En effet, les métaux, qui sont des constituants normaux de l'environnement à l'état de traces, contrairement à de nombreux contaminants (pesticides), sont tous toxiques au dessus d'un certain seuil (*Kucuksezgin et al., 2006*). Ainsi, les éléments traces métalliques dits essentiels (rôle important dans les processus biologiques: le cuivre, le fer et le zinc) peuvent produire des effets toxiques au même titre que ceux dits non essentiels (aucun rôle dans les processus biologiques: le mercure, le plomb et le cadmium) lorsque leur concentration dépasse un certain seuil d'acceptabilité pour le cadmium (*Lane et al., 2015; Chiffolleau et al., 2001*).

En Algérie, les recherches sur la surveillance de la contamination particulaire et métallique du milieu atmosphérique rencontrent de nombreuses difficultés d'ordre méthodologique (liées au fait que les travaux portent sur des substances invisibles, contenues dans un air toujours en mouvement, émises par des millions de sources mobiles, elles-mêmes très hétérogènes).

En effet, depuis le début des années 70, on constate une hausse du trafic routier et le parc de véhicules diesel a augmenté très rapidement, ce qui a suscité le démarrage des études d'impact du trafic routier dans les milieux urbains et périurbains (*Boukadoum, 2005*). L'intérêt pour les nuisances liées à la circulation automobile s'est peu à peu transformé en une véritable préoccupation de notre Société. Au départ centré essentiellement sur les risques sanitaires liés aux rejets des véhicules et sur le bruit provoqué par le trafic, cette préoccupation s'est peu à peu élargie pour englober aujourd'hui quasiment tous les éléments de notre environnement (risque pour la santé, nuisances sonores, dégradation visuelle des paysages par les routes, rejets et accumulation dans la nature d'éléments dangereux pour les écosystèmes eux-mêmes).

Dans ces conditions, il nous a semblé difficile de ne pas proposer un rapide point sur les connaissances actuelles, parfois accompagné d'une analyse détaillée des travaux axés sur la pollution atmosphérique qui sont en relation directe avec notre travail.

<sup>4</sup>Moyenne calculées sur l'année civile du contenu total de la fraction PM<sub>10</sub>.

<sup>5</sup>La procédure de réexamen de la présente directive prévue à l'article 10 envisagera la possibilité de compléter ou de remplacer la valeur limite par une valeur limite de dépôt à proximité immédiate des sources ponctuelles.

En effet, on recense plusieurs travaux réalisés dans ce contexte au centre, à l'est et à l'ouest d'Alger qui relèvent presque tous des études de la pollution atmosphérique par les particules  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  et  $PM_1$  ainsi que de certains éléments traces qui leur sont associés. A l'est et plus exactement au niveau du site implanté à l'ENP, une étude de niveau granulométrique  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  et  $PM_1$  (2002-2003) a été réalisée et les valeurs moyennes annuelles recueillies (respectivement 75.2, 36.1 et 25.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dépassent largement les normes en vigueur (**Oucher and Kerbachi, 2012**). L'étude d'éléments traces qui leur sont associés montre que le plomb puis le fer sont les éléments les plus abondants (**Oucher et al., 2015**).

Un autre site situé à Bab Ezzouar classé comme urbain a aussi fait l'objet d'une étude granulométriques des différentes matières particulaires (2004-2005), les résultats sont très similaires à ceux constatés dans le site de l'ENP (**Bitouche, 2011**). Au centre d'Alger, les données enregistrées dans deux études (Place du 1<sup>er</sup> mai en 2006 et Bach-Djerrah en 2009) (**Berkouki, 2007**), ont fait l'objet d'un rapport annuel sur la qualité de l'air établi par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, qui montre des valeurs annuelles en  $PM_{10}$  excédant largement la valeur limite annuelle (40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et celle de l'objectif de qualité (30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (**SAMASAFIA, 2003**).

A l'ouest, une étude récente (2011-2012) sur une zone rurale de Tipaza a enregistré des teneurs en  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  et  $PM_1$  (respectivement 38.7, 12.1 et 2.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) nettement inférieures à celles enregistrées dans les autres zones étudiées. En effet, ce site n'est pas exposé directement aux émissions des grands axes routiers à faible densité de population de la commune de Larhat de la wilaya de Tipaza (7359 habitants en 2011), ainsi l'analyse de la composition élémentaire associée montre que le plomb, après le cuivre et le fer, est l'élément le plus abondant (**Talbi, 2010**).

Ainsi, les seules études qui concernent les aérosols prélevés en mode matière particulaire totale en suspension (PTS) au niveau de la capitale concernent en premier lieu le site de Bab El Oued qui est caractérisé par la présence d'un hôpital et d'un incinérateur de déchets médicaux ainsi que par la forte densité de la circulation automobile. En effet, les résultats expérimentaux en PTS recueillis en ce site, dépassent la valeur cible (50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Cette étude a prouvé l'implication des PTS dans le transport des éléments traces reconnus toxiques tels que : le Cd, Pb, Cr et Ni (**Belamri and Benrachedi, 2009**).

Le deuxième site concerné par l'étude des PTS et éléments associés, est celui de l'hôpital Mustapha Pacha, les résultats expérimentaux montrent que 33 % de la teneur journalière en PTS varient dans une gamme en dessus de la valeur limite (80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Dans cette étude, les éléments tels que : Na, Mg, Cl, Sc, Cr, Tl, V, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Br, Ag, Sb, Ce, La, Hf, Ta et Hg ont été identifiés et quantifiés à l'aide de la technique d'analyse par activation neutronique. Cette étude a montré que la limite supérieure des valeurs pour les poussières en suspension totales et les concentrations élevées pour certains éléments toxiques trouvés sont dus principalement aux conditions météorologiques et à l'intensité de la circulation routière autour du site de collecte (**Belamri and Benrachedi, 2010**).

D'autre part, plusieurs campagnes de suivi de la pollution de l'air ont été menées à Alger pour évaluer le niveau de contamination par les pesticides et polluants organiques persistants (POP) (*Moussaoui et al., 2012*), ainsi que par les BTEX (*Kerchich , 2012*) et les CO, HC, NO<sub>x</sub> et de CO<sub>2</sub> (*Chikhi, 2014*). Toutes ces études montrent que la pollution à Alger est plus importante que dans les villes occidentales, où le taux de motorisation est bien plus élevé.

## *Chapitre II*

# *Echantillonnage des polluants atmosphériques et Analyse des ETM par la technique d'Analyse par Activation Neutronique Instrumentale*

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre »  
(Marie Curie)

## Chapitre II

### Échantillonnage des polluants atmosphériques et Analyse des ETM par AANI

#### II.1. Échantillonnage des polluants atmosphériques

##### II.1.1. Le dispositif d'échantillonnage

L'échantillonnage des aérosols est l'opération qui permet d'obtenir un échantillon de matière dispersée dans l'air sous forme de particules solides ou liquides. Cette opération peut répondre à plusieurs objectifs :

- Déterminer les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol en un point;
- Mesurer l'évolution d'un ou de plusieurs paramètres au cours du temps;
- Évaluer l'exposition de personnes à des substances nocives ou toxiques à un poste de travail particulier.

Généralement, l'échantillonnage des particules en suspension dans l'air se fait par la méthode de filtration où les particules contenues dans un volume d'air sont aspirées par une pompe et traversant un filtre avec des mailles suffisamment petites, pouvant arrêter les molécules les plus fines qui sont piégées par ce filtre.

Quelque soit le mode de prélèvement utilisé, le rendement granulométrique des particules en suspension est proche de 100% pour les particules de diamètre supérieurs à 3 µm.

Au-delà de cette dimension, l'efficacité de la collecte est influencée par les conditions météorologiques (la vitesse du vent), les conditions de prélèvement, le débit d'aspiration, la position et les conditions du dispositif de captage.

Donc, l'efficacité globale de l'échantillonnage est liée (*Larssen et al., 1999*):

- ✓ A la géométrie de l'appareil;
- ✓ A la vitesse du vent;
- ✓ Au débit de la pompe employée.

Un système d'échantillonnage d'aérosol comprend généralement plusieurs parties distinctes ayant chacune leur fonctionnalité. L'aérosol est aspiré à travers un orifice ou une fente à l'aide d'une pompe d'aspiration menée d'un volumètre ou d'un débitmètre, qui assure le captage de l'aérosol ambiant.

L'aérosol aspiré est piégé dans un filtre placé au niveau de l'orifice d'aspiration (généralement l'aérosol échantillonné correspond aux particules collectées sur ce support de

collecte). Si les particules contiennent des substances volatiles, celles-ci peuvent subir une vaporisation partielle sur le support. Pour mesurer de telles substances, il convient d'utiliser soit dans la cassette (support du filtre), soit à l'intérieur d'un dispositif extérieur associé, un ou plusieurs substrats capables de fixer la phase vapeur (filtre imprégné de réactif, support adsorbant,...).

Les particules de l'aérosol subissent tout au long de leur cheminement, depuis l'air ambiant jusqu'au filtre, une série d'évènements qui influent sur leur probabilité d'être échantillonnées effectivement sur le support final. Le mouvement des particules de l'aérosol au voisinage et à l'intérieur d'un échantillonneur est uniquement guidé par des paramètres physiques liés aux particules (taille, forme, densité,...), à la géométrie de l'échantillonneur et aux conditions aérodynamiques de son environnement immédiat (vitesse d'air extérieur, intensité de turbulence,...).

### II.1.2. Le site d'échantillonnage

Le choix d'un site d'étude ou de prélèvement est en fonction du type de pollution atmosphérique à surveiller et du risque présentés sur ce site. Quand il s'agit de la santé humaine, l'installation de stations de surveillance de la qualité de l'air au niveau des centres urbains à densité importante est plus que nécessaire.

Parmi ces critères de choix du site de prélèvement, on a la distance du site de l'échantillonnage par rapport aux sources potentielles de pollution tel que les usines, les centres ville, le trafic routier, ainsi que les volumes des véhicules qui passent dans la zone d'échantillonnage (*Larssen et al., 1999*).

On distingue généralement les types de site suivants :

- ✓ **Site naturel** : distance par rapport à une large pollution > 50Km;
- ✓ **Site rural** : distance par rapport à une large pollution est entre 10 à 50Km;
- ✓ **Site de proximité** : distance par rapport à une large pollution est entre 3 à 10Km;
- ✓ **Site urbain** : le nombre de véhicule est inférieur à 2500 véhicules par jours sur un rayon de 50m ;
- ✓ **Site « station trafic »** : à moins de 5m d'un axe routier;

L'objet de la surveillance étant spécialement d'évaluer le risque individuel d'exposition des êtres humains à des niveaux élevés de pollution. On distingue deux sortes de stations de mesure :

- **Une station de proximité** est installée sous l'influence directe d'une source locale spécifique (usine, circulation automobile...). En général, pour la surveillance de l'impact du trafic routier, le point de prélèvement est implanté sur le bord de l'axe de circulation. Ce type de site a pour objectif de mesurer les concentrations maximales auxquelles les citoyens risquent d'être exposés, même pour de courtes périodes de temps (*Elichegaray et al., 2010*);
- **Une station urbaine dense** doit rendre compte d'une exposition moyenne et de longue durée en zone urbanisée et fournir une représentation spatio-temporelle fiable du champ de pollution dans lequel évoluent les citoyens. Elle ne doit donc pas être influencée directement par des sources industrielles ou automobiles mais doit être installée de façon à être représentative du niveau ambiant général, pour une densité de population suffisante (*Elichegaray et al., 2010*).

### II.1.3. Le débit d'échantillonnage

Le débit d'échantillonnage ou de prélèvement peut varier d'un à plusieurs m<sup>3</sup>/h. Il existe deux types de systèmes de prélèvement classé selon leurs débits de fonctionnement:

➤ **Echantillonnage à faible volume (LVS : Low Volume Sampler)**

C'est un appareil qui fonctionne à faible débit (de 1 à 20 l/mn). Le temps de prélèvement est long. La porosité des filtres est très faible et le volume minimum est de 24m<sup>3</sup>. Ce type d'échantillonnage est utilisé pour les mesures à l'émission en milieu pollué (*Pienaar et al., 2015*).

➤ **Echantillonnage à grand volume (HVS : High Volume sampler)**

Cet appareil fonctionne avec un débit d'environ 70 m<sup>3</sup>/h. La porosité des filtres est > 3 µm. il est utilisé pour les mesures en site peu pollué ou pour effectuer des prélèvements courts.

**Tableau II. 1:** Avantages et inconvénients de l'utilisation des échantillonneurs de types LVS et HVS (*Grandy et al., 2015*)

Type de préleveur	Avantages	Inconvénients
LVS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La taille des filtres est petite</li> <li>• facilité de conservation et d'analyse...</li> <li>• la durée de prélèvement est courte.</li> <li>• la disponibilité des filtres.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La masse des particules collectées est plus faible que HVS.</li> </ul>
HVS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Masse importante de particules collectées.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La durée de prélèvement est longue (risque de colmatage).</li> <li>• grande taille des filtres donc difficulté de transport, de stockage et d'analyse.</li> </ul>

### II.1.4. Types de prélèvement

Généralement, pour la surveillance des teneurs en PTS (particules totales en suspension) dans l'air urbain, l'échantillonnage se fait avec ou sans fractionnement granulométrique, on distingue trois catégories de prélèvement :

#### II.1.4.1. Prélèvement sans coupure granulométrique

Ce sont des méthodes dites intégrales où on collecte toutes les particules en suspension jusqu'à 30 µm ou plus (*Shaddick et al., 2015*).

Tableau II.2: Types de prélèvement sans coupure granulométrique

Prélèvement sur filtre à moyen débit	Prélèvement sur filtre à très fort débit	Prélèvement des fumées Noires
<ul style="list-style-type: none"> <li>• La vitesse de prélèvement est de 1,5 m<sup>3</sup>/s pendant une durée de 24 heures (LVS).</li> <li>• La nature des filtres utilisés sont en fibre de verre ou membranes de diamètre 47mm.</li> <li>• Les particules collectées sont de taille de 0,30 à 30µm, et une efficacité moindre pour les PM10 par rapport au PM 2,5.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les préleveurs utilisés sont de type HVS avec un débit de 60 à 100 m<sup>3</sup>/s pour une durée de 24h.</li> <li>• Collecte des particules de taille plus importante.</li> <li>• Une efficacité pour les PM10, elle est de l'ordre de 25 à 40% pour les particules de 30µm.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ce prélèvement se fait à une vitesse de 1cm/s pour une durée de 24h.</li> <li>• Utilisé pour la collecte des particules issues de la combustion dont le diamètre &lt; 10µm.</li> <li>• Une efficacité significative pour les particules de taille &lt; 5µm.</li> </ul>

#### II.1.4.2. Prélèvement avec coupure granulométrique

L'appareillage utilisé est équipé d'une tête qui permet de collecter les particules dont le diamètre est inférieur à une valeur fixe. Exemple : PM10 et PM 2.5 (*Shaddick et al., 2014*).

L'appareil le plus connu est le HVS-PM10 de la firme américaine Andersen (*Ikawa, 1997*).

#### II.1.4.3. Prélèvement avec fractionnement granulométrique

Ce prélèvement est effectué à bas ou à haut débit et la collecte des particules se fait par impaction; le principe est basé sur la différence de l'énergie cinétique des particules. Lorsqu'un jet d'air est soufflé perpendiculairement à une plaque, les particules en suspension se déposent sur la plaque sous l'effet de leurs inerties, tandis que les filets d'air sont divisés (*Le Bouffant, 1988*).

#### II.1.5. Les filtres et les membranes de rétention

Les filtres utilisés dans la collection des particules en suspension dans l'air ont un rôle important et le diamètre de leurs pores varie de 0,01 à 10 µm. Le choix des filtres pour la collecte des PTS doit remplir les trois conditions suivantes :

- ✓ Une efficacité de collection au moins 99% pour les particules de diamètre  $\geq 0,3\mu\text{m}$  ;
- ✓ Une hygroscopicité faible ;
- ✓ Un taux d'impureté aussi faible pour éviter les interférences lors de l'analyse quantitative des particules collectées sur le filtre.

Le choix du filtre est effectué en fonction des composés à analyser. Les filtres les plus utilisés sont :

### II.1.5.1. Les filtres en fibre de verre

Ils ont une efficacité de collection de 99,9% pour les particules de diamètre  $> 0,3\mu\text{m}$ . La dimension de leurs pores varie de 0,1 à 4  $\mu\text{m}$ . L'inconvénient majeur de ces filtres provient du fait qu'ils contiennent divers éléments métalliques à des teneurs variables. Les éléments les plus gênants sont le fer et zinc.

### II.1.5 .2. Les filtres membranaires

Ce sont des filtres nitrocellulose, acétate et ester de cellulose qui sont solubles dans les éthers et les alcools caractérisés par leur très grande efficacité. Ils ne sont pas utilisés pour les prélèvements à haut débit car ils présentent une grande résistance à l'écoulement à cause de leur fine porosité.

Les propriétés et les caractéristiques de ces filtres sont résumées dans le tableau II.3 :

Tableau II.3: Caractéristiques des filtres membranaires

Filtre	Type	Matériel	Epaisseur (mm)	Porosité ( $\mu\text{m}$ )	Résistance (mm)	Efficacité (%)
Whatman4	Fibre	Cellulose	0,19	3 à 20	0,35	72
Microsorban	Fibre	Polystyrène	1,50	0,70	0,04	99,50
MSA1106B	Fibre	Verre	0,23	0,1 à 4	0,10	99,93
Millipore AA	Membrane	Ester de cellulose	0,15	0,8	0,19	99,98

## II.2. Analyse des ETM par la technique d'Analyse par Activation Neutronique Instrumentale (AANI)

### II.2.1. Présentation générale des méthodes d'analyse

Les réglementations françaises et européennes imposent le respect d'un certain nombre de normes en matière de rejets de métaux lourds. Pour vérifier que ces normes sont appliquées, on dispose d'un certain nombre de moyens de détection et d'analyse des polluants atmosphériques dans un gaz, liquide ou solide.

Le choix d'une technique d'analyse est conditionné par de nombreux critères dont les principaux sont donnés ci-après. Il faut, en effet, prendre en considération (*Leroy et al., 2013*) :

- La nature de ou des éléments à doser ;
- L'état physique de l'échantillon ainsi que sa quantité ;
- La sélectivité et le degré de précision et de justesse requis pour l'analyse ;
- Les critères économiques.

La différence des substances qui peuvent constituer les particules en suspension dans l'air, rend difficile leur mise en évidence. Rien n'empêche qu'avec le développement technologique,

plusieurs méthodes plus au moins développées permettent de déterminer certains constituants ainsi que leur concentration (*Chaboun et al., 2007*).

Tableau II.4: Les méthodes d'analyse de polluants (*Vallero, 2014*).

Polluants	Méthode d'analyse
Composante acide	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La chromatographie ionique</li> <li>• La spectrométrie UV visible</li> </ul>
Composante organique contenant les HAP (hydrocarbures aromatique polycycliques)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La chromatographie liquide haute performance (CLHP)</li> <li>• La chromatographie en phase gazeuse (CPG)</li> </ul>
Eléments métalliques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)</li> <li>• L'analyse par activation neutronique (AAN)</li> <li>• La spectrométrie de fluorescence X (XRF)</li> <li>• L'analyse par rayon X induits par particules chargées (PIXE)</li> </ul>
Carbone élémentaire et Carbone organique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La combustion à différentes températures sous forme de CO<sub>2</sub></li> </ul>

## II.2.2. Analyse des polluants atmosphérique par Activation Neutronique (AAN)

### II.2.2.1. Définition de l'AAN

L'analyse chimique par activation neutronique, symbolisée NAA (Neutron Activation Analysis) est une méthode analytique multi-élémentaire, très sensible (détection de traces de 10<sup>-12</sup>g), elle a été mise en œuvre dans les années 50 et a été utilisée par Glenn Seaborg (Prix Nobel), particulièrement bien adaptée pour analyser la pureté d'un échantillon.

Elle s'est développée rapidement après l'implantation des réacteurs nucléaires capables de fournir un flux neutronique intense (*Greenberg et al., 2011*). L'analyse par activation neutronique permet d'identifier et de déterminer la masse d'un ou plusieurs éléments dans une matrice quelconque en mesurant la radioactivité induite par l'irradiation de l'échantillon à l'aide de neutrons (*Masson C, 1967*).

Cette technique est réalisée essentiellement avec des flux de neutrons assez élevés (~10<sup>14</sup> n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) fournis par des réacteurs de recherche. Actuellement, c'est la méthode est utilisée comme méthode d'analyse de traces et d'ultra-traces, pour calibrer et vérifier les résultats obtenus par d'autres méthodes. Cette technique possède la possibilité de doser simultanément, sur un même échantillon, un grand nombre d'éléments présents dans des domaines de concentrations très différents.

À partir des activités induites pour chaque isotope produit, on peut déduire le nombre d'atomes de la ou les espèces X activées, c'est à dire les concentrations des éléments recherchés.

### II.2.2.2. Principe de la méthode d'AAN

Dans son principe, la méthode d'Analyse par Activation Neutronique remonte à la découverte de la radioactivité artificielle par Frédéric et Irène Joliot-Curie en 1934. Mais, la méthode n'a pris son essor pratique dans les applications à la géochimie et à l'archéologie que vers le milieu des années 60 avec le développement des semi-conducteurs. Isadore Perlman et son groupe du Laboratoire Lawrence Berkeley, dans les années 70 ont porté cette technique au très haut degré de précision qui en fait encore celle qui sert à contrôler l'étalonnage de toutes les autres pour de nombreux éléments.

On mesure donc à l'aide d'un détecteur semi-conducteur au germanium le spectre de rayons gamma émis lors de la désexcitation du noyau final. On choisit pour la mesure de chaque élément un pic photoélectrique le plus intense et le plus dégagé de chevauchements correspondant à l'interaction des rayons gamma avec le cristal du détecteur (*Greenberg et al., 2011*).

La procédure d'Analyse par Activation Neutronique Instrumentale (AANI) comprend les étapes suivantes :

- ✓ Préparation des échantillons ;
- ✓ Irradiation neutronique dans le réacteur nucléaire ;
- ✓ Refroidissement des échantillons ;
- ✓ Séparations chimiques ;
- ✓ Mesure des rayonnements gamma issus de l'échantillon irradié ;
- ✓ Interprétation des spectres gamma en termes d'éléments et de concentrations.

L'analyse nucléaire est basée principalement sur les réactions nucléaires. Une réaction nucléaire peut être décrite par :  $A + a \rightarrow (X)^* \rightarrow B + b + Q$

Où :

*a* : particule incident au rayonnement.

*A* : noyau cible.

*(X)\** : noyau composé à l'état intermédiaire sous excitation élevée.

*B* : noyau radioactif.

*b* : particule émise au rayonnement.

*Q* : l'énergie de réaction (la quantité d'énergie dégagée ou absorbée durant la Réaction).

Lorsqu'une interaction se produit, plusieurs événements peuvent se passer :

- ✓ La diffusion de la particule incidente avec possibilité de transfert de l'énergie au noyau cible ;
- ✓ Excitation temporaire du noyau suivie d'une désexcitation instantanée de l'ordre de  $10^{-14}$  s à travers l'émission de particulier subatomique et de rayonnements  $\beta$  et/ou  $\gamma$ .
- ✓ Excitation temporaire suivi d'une désexcitation instantanée et d'une transformation du noyau cible en d'autres noyaux avec un nombre de particules subatomique différents ;

- ✓ Pour beaucoup de cas, le noyau transformé subira une désexcitation  $\gamma$  caractéristique retardée en émettant des particules nucléaires ou des rayonnements  $\beta$  et/ou  $\gamma$  ;  
Comme schématisé par la figure II.1, le résultat d'une irradiation comporte deux phases distinctes durant lesquelles se produit l'émission des particules et celles des rayonnements  $\beta$  et/ou  $\gamma$  ;
  - ✓ La première phase se produit durant l'interaction nucléaire
  - ✓ La seconde se produit après l'interaction nucléaire ;
- Les deux phases offrent des potentialités d'utilisation en analyse.

En principe, les méthodes nucléaires d'analyses se regroupent en deux types de techniques d'analyse dépendant de la phase prise dans le processus d'analyse :

- ✓ Prompt analysis : la mesure des radiations se fait pendant l'interaction ;
- ✓ Delayed analysis : la mesure des radiations se fait pendant la désintégration.

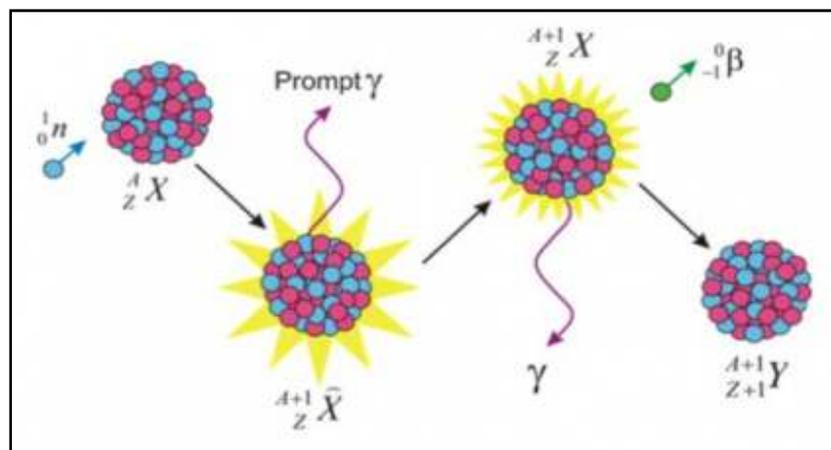


Figure II.1: Diagramme illustrant le processus de la capture neutronique par un noyau cible suivi d'une émission de rayon gamma (Greenberg et al., 2011).

### II.2.2.3. Equation fondamentale de l'AAN et méthodes de calcul

Une réaction nucléaire peut s'écrire sous une forme d'une réaction chimique normale, mais le plus souvent elle est écrite sous la forme :  $A(x, y)B$  (Adams and Dams, 1970).

$A$  : Isotope stable de l'atome cible de l'élément à doser.

$B$  : Radio-isotope produit par irradiation.

$x$  : Particule incidente.

$y$  : Rayonnement émis pendant ou après l'irradiation.

Le nombre d'atome formé ( $d_B^F$ ) par unité de temps ( $dt$ ) est proportionnel au nombre d'atomes cible ( $N_0$ ), de la probabilité de la réaction ( $\sigma_{AB}$ ) et le débit de particules incidentes ( $\Phi_{AB}$ ), on obtient:

$$d_B^F = N_0 \sigma_{AB} \Phi_{AB} dt \quad (\text{II.1})$$

$d_B^F$  : Nombre d'atome formé.

$N_0$ : Nombre d'atome cible.

$\sigma_{AB}$ : Section efficace (probabilité d'incidence en barns<sup>6</sup>).

$\Phi_{AB}$ : Flux ou débit de particules incidentes (neutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>).

$dt$ : Intervalle de temps d'irradiation.

Le nombre d'atomes désexcités pendant le même temps ( $dt$ ) :

$$d_B^D = N_B \lambda dt \quad (\text{II.2})$$

$d_B^D$  : Nombre d'atomes de B désexcités.

$N_B$ : Nombre d'atome de B présent à l'instant «t».

$\lambda$ : Constante de désintégration ( $\lambda = \ln 2/T$ ).

$T$ : Temps de décroissance radioactive.

Le nombre d'atomes effectivement présents par unité de temps ( $dt$ ):

$$d_B^F - d_B^D = N_0 \Phi_{AB} \sigma_{AB} dt - N_B \lambda dt \quad (\text{II.3})$$

Soit :

$$\frac{dN_B}{dt} + N_B \lambda = N_0 \Phi_{AB} \sigma_{AB} \quad (\text{II.4})$$

Par l'intégration de cette relation, le nombre d'atome radioactif ( $N^*$ ) à la fin de l'irradiation peut être obtenu :

$$N^* = \left(\frac{1}{\lambda}\right) \sigma_{AB} \Phi_{AB} N_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{II.5})$$

$N^*$ : Le nombre de noyau radioactif.

L'activité  $A$ , définit comme étant une désintégration par seconde s'écrit :

$$A = N^* \lambda \quad (\text{II.6})$$

L'équation (II.5) devient :

$$A = \sigma_{AB} \Phi_{AB} N_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{II.7})$$

En remplaçant  $N_0$  par la relation (II.1) :

$$N_0 = \frac{m N_A I}{M} \quad (\text{II.8})$$

$N_A$ : Nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  atomes/mole)

$m$  : Le poids de l'élément recherché (grammes).

$I$  : L'abondance isotopique de l'élément (en %).

$M$  : La masse atomique de l'isotope irradié (grammes).

La relation (II.6) devient :

$$A = \left(\frac{1}{M}\right) m \sigma_{AB} \Phi_{AB} N_A I (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{II.9})$$

---

<sup>6</sup> 1 barns = 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>

La sensibilité de la mesure dépend essentiellement de  $\sigma$ ,  $\Phi$ ,  $\lambda$  et  $t$ . Pour augmenter la sensibilité, le flux doit être élevé et le temps d'irradiation assez long. Dans le meilleur des cas, il est aussi préférable que  $\sigma$  et  $I$  soient grands.

Dans le cas où il s'est écoulé un temps  $t_d$  depuis la fin de l'irradiation l'équation de l'activité devient :

$$A = \left(\frac{1}{M}\right) m \sigma_{AB} \Phi_{AB} N_A I (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} \quad (\text{II.10})$$

$t_i$ : Le temps d'irradiation de l'échantillon (seconde).

$t_d$ : Le temps de désactivation (seconde).

### II.2. 2.4. Quantification

La spectrométrie gamma ( $\gamma$ ) est effectuée à l'aide de détecteurs en cristal. Le fonctionnement de ces détecteurs est basé sur la mesure de l'énergie des rayons ( $\gamma$ ) émis par l'échantillon. Le signal obtenu est proportionnel à l'énergie absorbée. De nos jours, les détecteurs utilisés sont des semi-conducteurs Ge(Li) et, germanium de haute pureté (HP Ge).

Si une différence de potentiel est appliquée sur la face du détecteur, les charges de polarité différentes migrent vers les électrodes respectives. Cette migration est proportionnelle à l'énergie libérée par le rayonnement incident. Le spectre est obtenu par un analyseur multi canal (Revel, 2000).

Les principales caractéristiques d'un détecteur sont (Verma, 2007):

- *La résolution* : c'est la largeur de la crête à la moitié de la hauteur du pic exprimé en keV (ex. pour le Co-60 il est mesuré à 1332,5 keV pour des détecteurs coaxiaux de HPGe).
- *L'efficacité* : représentée par  $\epsilon$ , elle exprime l'efficacité du système de comptage du détecteur. Pour le calcul de la teneur de l'élément recherché, deux méthodes sont utilisées :

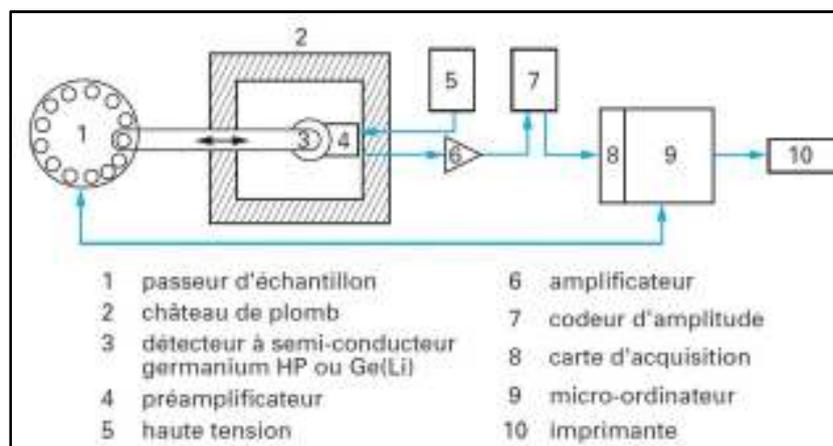


Figure II.2: Schéma d'une installation de mesure de rayons  $\gamma$  utilisée en analyse par activation neutronique ([http://www.unice.fr/lrsae/lrsae\\_2006/lrsae\\_fichiers/spectre.jpg](http://www.unice.fr/lrsae/lrsae_2006/lrsae_fichiers/spectre.jpg))

### II.2.2.5. La méthode absolue

Elle consiste à établir une relation entre le taux de comptage et la masse de l'élément dans un échantillon. Si  $\sigma_{AB}$  est exprimée en barns (1barns=  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>) (*Greenberg et al., 2011*) :

$$A = 0,6 \left( \frac{1}{M} \right) m \sigma_{AB} \Phi_{AB} I (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} \quad (\text{II.11})$$

En pratique, cette méthode est peu utilisée à cause de l'imprécision de la connaissance de la fluctuation du flux  $\Phi$  dans l'espace et dans le temps.

### II.2.2.6. La méthode relative

Cette méthode nécessite l'utilisation des substances appelées standard, dont la composition et la teneur en éléments est connue avec exactitude. L'application de cette méthode impose l'irradiation simultanée de l'échantillon et du standard. De ce fait, l'activité de l'étalon ou standard utilisé est (*Greenberg et al., 2011*) :

$$A_S = 0,6 \left( \frac{1}{M} \right) m_S \sigma \Phi I (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_{dS}} \quad (\text{II.12})$$

$m_S$ : Masse pesée du standard.

L'activité de l'échantillon est :

$$A_E = 0,6 \left( \frac{1}{M} \right) m_E \sigma \Phi I (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_{dE}} \quad (\text{II.13})$$

Finalement, la masse de l'échantillon est :

$$m_E = (A_E m_S / A_S) e^{\lambda(t_{dE} - t_{dS})} \quad (\text{II.14})$$

La relation entre le taux de comptage  $C$  et l'activité  $A$  :

$$A = \varepsilon C \quad (\text{II.15})$$

$\varepsilon$ : L'efficacité de comptage.

L'équation (II.14) devient :

$$m_E = (C_E m_S / C_S) e^{\lambda(t_{dE} - t_{dS})} \quad (\text{II.16})$$

### II.2.2.7. Choix de la durée d'irradiation

La quantité de l'échantillon à analyser est choisie de telle manière à ce que l'activité globale ne dépasse pas une certaine valeur pour être manipulable sans danger. En outre, la durée d'irradiation doit être compatible avec les périodes des éléments à doser. En effet, si l'on veut doser des éléments qui produisent par capture un radio-isotope à courte demi-vie; de l'ordre de quelques minutes à quelques heures, il est évidemment inutile d'irradier longtemps puisque le facteur de saturation est obtenu au bout de 3 ou 4  $T_{1/2}$  de l'élément produit. par exemple pour doser l'aluminium par la réaction  $^{27}\text{Al}(n, \gamma) ^{28}\text{Al}$ ,  $T_{1/2} = 2,24$  min ( $\gamma$  de 1778,9 keV), il suffit d'irradier un dizaine de minutes, si l'on irradiait quelques heures un échantillon par exemple du silico-aluminate de sodium, on obtiendrait une très forte activité de  $^{24}\text{Na}$  ( $t_{1/2} = 15$ h), qui outre une section efficace de capture importante, possède un spectre d'énergie avec 3 photons ( $\gamma$  de 1368 et 2754 keV) donnant une contribution Compton importante.

Ainsi, en adoptant une irradiation de courte durée, on obtient une sensibilité maximale pour l'aluminium et une faible activation du sodium, etc. Quelquefois au contraire, la détermination des concentrations de certains éléments nécessitent des irradiations longues si l'on veut avoir une bonne sensibilité pour des éléments qui conduisent à de grandes périodes  $T_{1/2}$ .

Exemple: Dans le cas du Se ( $^{75}\text{Se}$  120 j), Hg (46 j), Fe ( $^{59}\text{Fe}$  45j), Co ( $^{60}\text{Co}$ , 5.3 an) etc., la concentration attendue est obtenue en irradiant entre 1 journée à 1 semaine, puis laisser refroidir la source pour laisser décroître les activités indésirables à courte ou moyenne période.

### II.2.2.8. Avantages de l'AAN

L'analyse par activation neutronique couvre une large gamme d'analyse des éléments sans se soucier de l'aspect physique ou chimique de l'échantillon ce qui lui procure les avantages suivant (*IAEA-TECDOC-1215, 2001*).

- ✓ Sélectivité : elle ne tient pas compte de la forme chimique de l'élément ;
- ✓ Propreté : ne nécessite pas l'utilisation de réactifs chimiques lors de la préparation ;
- ✓ L'échantillon peut être irradié sans prétraitement au préalable, on n'a donc pas de problèmes de contamination possible avec des éléments traces dus aux réactifs chimiques ;
- ✓ Grande précision pouvant atteindre 5% ;
- ✓ L'AAN est non destructive, l'échantillon est directement analysé sans ajout de réactifs ce qui permet d'un côté de récupérer l'échantillon par la suite mais aussi d'éviter la contamination de ce dernier lors de la manipulation ;
- ✓ Incomparable sensibilité ;
- ✓ Pour la plupart des techniques analytiques physico-chimiques, la variation de sensibilité d'un élément à l'autre est relativement peu importante ;
- ✓ La sensibilité est inférieure au  $\mu\text{g} / \text{g}$ , selon les matrices dans le cas des neutrons thermiques. Grâce aux irradiations qui peuvent être effectuées avec des flux élevées, les liaisons chimiques que peut former n'ont aucune importance pour le dosage puisque l'irradiation concerne le noyau ;
- ✓ C'est une technique multi-élémentaire. Elle permet une analyse simultanée de plusieurs éléments dans un même échantillon sans avoir à changer d'appareil ;
- ✓ C'est la seule méthode qui permet une analyse de l'ensemble du volume d'un échantillon,
- ✓ les éléments abondants sont faciles à doser, et les limites de détection empêchent essentiellement le dosage des éléments peu abondants ;
- ✓ L'AAN requière une faible quantité de l'échantillon (100-200 mg) ;
- ✓ L'AAN étant principalement une technique d'analyse instrumentale et avec son approche analytique, elle réduit le temps de contact du technicien avec l'échantillon ce qui la rend efficace et à prix réduit ;
- ✓ Les échantillons peuvent être liquides, solides, en suspensions, boues ou gaz. Ils n'ont pas besoin d'être mis en solution ou vaporisés ;
- ✓ Un des avantages les plus importants, est que la matrice utilisée en AAN n'interfère pas dans l'analyse, car elle est composée de H, C, O, N, P et Si qui ne forme pas de radio-isotopes. Ce qui lui confère une haute sensibilité ;

- ✓ C'est une technique rapide. Elle permet l'irradiation de plusieurs échantillons simultanément afin d'analyser plusieurs éléments dans chacun d'eux ;
- ✓ Très haute sensibilité pour les éléments traces métalliques. Cela dépend du flux de neutrons, de la section efficace des éléments recherchés, du temps d'irradiation, la composition de la matrice et la résolution du détecteur. Aux conditions optimales, l'AAN atteint ses limites théoriques pour les éléments traces.

### II.2.2.9. Limites de l'AAN

- ✓ Des éléments produisant des rayons gamma ( $\gamma$ ) avec des énergies proches peuvent créer une interférence. Cependant, ce problème est usuellement contourné par le choix d'une autre énergie d'émission pour l'un des éléments ou, en attendant que l'activité de l'élément qui a la durée de vie la plus petite disparaisse ;
- ✓ La limite de détection d'un élément peut décroître lorsque le ratio de l'activité est augmenté. Réciproquement, changer l'efficacité du détecteur, le temps d'irradiation et le temps de décroissance de la radioactivité engendrent l'obtention des résultats très faibles et par conséquent la limite de détection diminue ;
- ✓ La limitation la plus importante est que l'AAN prend beaucoup de temps pour une analyse complète. Cela est dû au fait que la durée de vie des éléments n'est pas la même et elle est divisée en trois catégories :
  - Courte période : de quelques secondes à quelques heures ;
  - Moyenne période : de quelques heures à quelques jours ;
  - Longue période : à partir de quelques jours jusqu'à plusieurs années.

Pour analyser un élément de longue durée de vie, il faut attendre quelques semaines pour que l'activité des éléments de courte et moyenne durée de vie soit nulle pour avoir une meilleure détection (*IAEA-TECDOC-1215, 2001*).

- ✓ Dans certains cas l'indisponibilité des standards adaptés limite l'utilisation de l'AAN ;
- ✓ L'effet de l'auto absorption des neutrons dans l'échantillon et le standard ;
- ✓ L'appareil n'est pas portable, on ne peut travailler ni in-situ, ni en ligne ;
- ✓ Ne permet pas de doser tous les éléments ;
- ✓ Elle est difficile à automatiser et les logiciels existants nécessitent la présence humaine,
- ✓ L'inconvénient majeur de cette méthode par activation neutronique est la nécessité d'une installation onéreuse qui est un réacteur nucléaire ;
- ✓ Un autre inconvénient lié aux méthodes nucléaires, est la génération de déchets radioactifs, ce qui risque de poser le problème de radioprotection et de la gestion des déchets radioactifs ;
- ✓ Règles exigeantes de sécurité ;
- ✓ Lourdeur administrative (autorisations nécessaires) ;
- ✓ La période radioactive des éléments recherchés doit être suffisamment longue pour avoir le temps d'effectuer le transport et l'analyse ;
- ✓ Le personnel utilisant ce type de matériel doit être spécialisé ;
- ✓ Le temps nécessaire à une analyse est assez long. Il faut compter, pour le prélèvement, la préparation des échantillons, l'irradiation et l'acquisition des spectres gamma, quatre semaines environ.

### II.2.2.10. Domaines d'application de l'AAN

L'analyse par activation neutronique pour le nombre d'éléments qu'elle permet d'analyser, pour sa sélectivité, sa sensibilité et sa sureté, a été appliquée dans des domaines très variés (*Ehmann et al., 1991*).

- **Médecine et biologie**

L'AAN a donné lieu à une multitude d'applications in vitro et quelquefois in vivo. De très nombreux éléments ont été ainsi dosés dans le sang, l'urine et la plupart des tissus afin d'identifier certaines métaux qui pouvant provoquer le cancer, le vieillissement ou autre, ainsi que l'étude de la distribution de différents éléments dans le corps humain.

L'AAN est l'une des méthodes les plus sensibles pour les dosages de traces de certains d'entre eux, tel le sélénium et le vanadium. Cette grande sensibilité permet de faire les analyses sur de très petites quantités de matière, ainsi de nombreux éléments toxiques (As) ou polluants (Cd, Hg) sont dosés sur des portions de cheveux. La présence de quantités importantes de sodium, de brome et quelquefois de chlore, rend les séparations chimiques souvent indispensables après et même avant irradiation. L'irradiation en neutrons épi thermiques permet quelquefois de réduire suffisamment les radioactivités induites sur les éléments Br, Cl, Mn, Na pour rendre possible le dosage de nombreux éléments mineurs tels que As, Cd, I, Mo, Sr..., sans séparation chimique après irradiation.

- **L'analyse des matériaux**

C'est l'analyse des impuretés pour la préparation et l'étude des propriétés des matériaux de haute pureté et dans l'industrie des semi-conducteurs (caractérisation de la pureté chimique du silicium par exemple). Elle est sans rivale.

- **Criminologie**

L'AAN est utilisée pour le dosage des éléments toxique dans les tissus des cellules humains : cheveu, dent, sang, etc. (dosage de l'arsenic dans les cheveux de Napoléon Bonaparte) (*Fiorini, 2009*). Ainsi le FBI a longtemps utilisé L'AAN pour confondre ou disculper un suspect ([www.sciencedaily.com/releases/2004/10/041025131255.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2004/10/041025131255.htm)).

- **Géochimie** : Il est possible de doser une vingtaine d'éléments traces en présence des éléments majeurs, souvent de façon non destructive, en irradiant les échantillons dans les neutrons épi thermiques. Parmi les éléments traces, la détermination précise des éléments hygromagmaphiles sert à connaître les propriétés du manteau terrestre et à décrypter les processus géochimiques qui ont accompagné son évolution. L'analyse par activation neutronique est aussi utilisée pour la prospection minière car elle permet de déterminer très rapidement, avec une précision suffisante, la teneur de certains éléments dans les minerais.

- **Archéologie** : Associée à une méthode de traitement statistique des résultats, elle permet de retrouver la chronologie ou la provenance des objets de façon souvent très sûre. La méthode est particulièrement bien adaptée aux céramiques, aux verres et aux marbres. Néanmoins, il est possible de déterminer les teneurs de 12 éléments à 4 % près par AANI dans des monnaies en argent. Ces études nécessitent un grand nombre de résultats

d'analyse, c'est la raison pour laquelle les méthodes purement instrumentales sont privilégiées pour leur simplicité et leur rapidité.

- **Environnement :** L'analyse par activation permet de détecter et de quantifier les éléments nocifs à l'être humain. Elle est utilisée pour le dosage des poussières atmosphériques retenues par des filtres, sur les mousses ou les lichens. L'échantillonnage s'effectue aux zones industrielles eau de mer, eau de fleuve, plante, animaux etc. Pour l'analyse des filtres, elle est en compétition avec les méthodes de fluorescence X et de PIXE, mais L'AAN présente l'avantage d'avoir une sensibilité supérieure. Pour l'analyse de l'eau, l'activation neutronique est désavantagée par le phénomène de radiolyse qui interdit pratiquement de faire les analyses sur les échantillons à l'état liquide.

## *Chapitre III*

# *Modélisation par les Réseaux de Neurones*

## *Artificiels (RNA)*

---

« Toute loi physique doit avoir une beauté mathématique »

(Paul Dirac)

## Chapitre III

### Modélisation par les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA)

#### III.1. Introduction

Conçue initialement par les physiciens, la modélisation est une représentation virtuelle de phénomènes réels à partir d'algorithmes et de modèles mathématiques. La modélisation permet de refaire « virtuellement », et à volonté, une expérience en modifiant toutes les données opératoires et géométriques (*Contamine, 2005*). Le modèle sera alors numérique ou analogique (*kerkeni et al., 2012*).

- **La modélisation numérique** : Consiste à construire un ensemble de fonctions mathématiques décrivant le phénomène. En modifiant les variables de départ, on peut ainsi prédire les modifications du système physique ;
- **La modélisation analogique** : Consiste à construire un système physique qui reproduit plus ou moins un phénomène que l'on souhaite étudier. L'observation du comportement du modèle permet de tirer des renseignements sur le phénomène d'intérêt.

Le terme « Modélisation » est employé dans plusieurs domaines (*Ben Kaddour et al., 2014 ; Kerkeni et al., 2012 et Dan et al., 2002*):

- En mathématiques appliquées, en chimie, en physique, en informatique, en météorologie ou en sciences de la vie et de la terre, la modélisation permet d'analyser des phénomènes réels et de prévoir des résultats à partir de l'application d'une ou plusieurs théories à un niveau d'approximation donné ;
- En ingénierie, la modélisation consiste à produire des images d'objet réel ;
- En informatique, on parle de modélisation des données pour désigner une étape de construction d'un système d'information ;
- En pédagogie, la modélisation est la discipline qui consiste en une représentation simplifiée des objets d'enseignement sous une forme plus ou moins abstraite que les apprenants auront à s'approprier ;
- En conseil, la modélisation d'Entreprise consiste à modéliser les différents concepts de l'Entreprise tout en les associant les uns aux autres, pour offrir une vue globale, multidimensionnelle et cohérente.

### Pourquoi modéliser ?

Particulièrement utilisée dans les différents métiers de l'environnement (*Sportisse, 2003*), la modélisation permet de:

- Réduire le nombre, la durée et les coûts des essais expérimentaux.
- Réduire les coûts de construction et d'exploitation des procédés.

L'avantage principal de la modélisation permet de tester différents scénarios sans contrainte d'échelles (pilote, prototype, ouvrage industriel) et de faisabilité.

### Comment met-on en place une modélisation d'un procédé ?

Trois étapes sont nécessaires pour utiliser de manière optimale un outil de modélisation après avoir défini l'objectif.

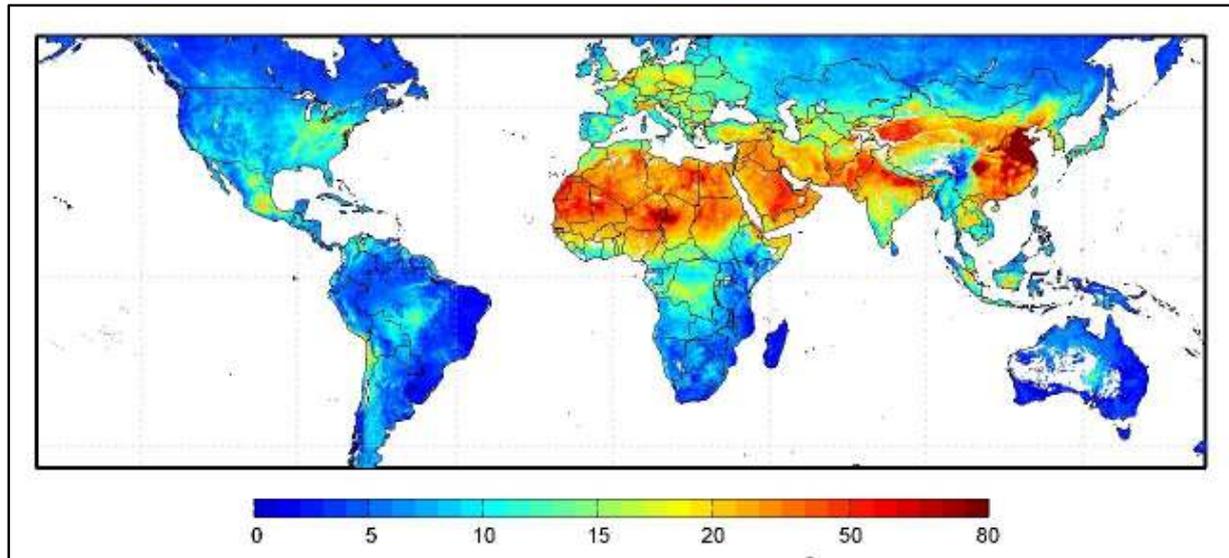
1. Description des phénomènes physiques mises en jeu (transfert de chaleur, température du milieu, vitesse et direction du vent) ;
2. Le choix de modèles adéquat à résoudre (ex : équations des bilans de matière), seront ensuite résolues numériquement (temps de résolution de quelques minutes à plusieurs jours de calcul) ;
3. Exploitation et analyse des résultats numériques pour les différents paramètres caractérisant le procédé. Afin de valider le modèle, ces résultats sont confrontés aux mesures observées.

Une fois la maquette numérique du procédé validée par rapport aux mesures réelles, elle peut être utilisée pour prédire le phénomène que ce soit pour un pilote ou pour une unité (*Contamine, 2005*).

Dans le domaine de la pollution atmosphérique, l'objectif de la modélisation est de connaître, en tout point de l'espace et à tous les instants, les concentrations en espèces relâchées et d'estimer l'impact des polluants dispersés sur les populations. Il convient à ce niveau de distinguer deux types de relâchement atmosphérique (*Ourdain, 2007*):

1. Celui qui fait suite à un incident ou un accident (rejet d'une bouffée de polluant par exemple) ;
2. Et celui issu du fonctionnement normal d'une installation (rejet de « routine » lié au procédé de l'installation).

Pour modéliser, ces deux situations sont traitées de manières différentes car elles ne font pas appel aux mêmes types de données, notamment météorologiques. En effet, les rejets de routine sont modélisés à partir de *statistiques* météorologiques alors que les rejets accidentels sont modélisés à partir de données météorologiques locales observées ou prévues.



**Figure III.1:** Modélisation des PM 2,5 en suspension entre 2001 et 2006 par un balayage satellitaire NASA ([http://www.chine-informations.com/forum/la-chine-a-la-pollution-atmospherique-la-plus-importante\\_26983.html](http://www.chine-informations.com/forum/la-chine-a-la-pollution-atmospherique-la-plus-importante_26983.html))

### III.2. Régression et ajustement

De façon informelle, un modèle explicatif est un modèle exprimant une variable  $Y$ , appelée variable à expliquer (ou réponse), comme une fonction d'une ou de plusieurs variables dites variables explicatives ou prédicteurs. Dans un modèle de régression, on cherche essentiellement à déterminer la variation de l'espérance mathématique de  $Y$  en fonction des variables explicatives. En d'autres termes on étudie comment  $Y$  évolue « en moyenne » en fonction de ces variables explicatives. Dans cette thèse, par souci de simplification, nous ne considérons qu'une seule variable explicative ce qui constitue la régression simple. Dans sa forme la plus générale un modèle de régression simple s'écrit donc :

$$Y = a + b \cdot X + \epsilon, \text{ où } \epsilon \text{ représente l'erreur de la régression (Dress, 2006).}$$

D'autres modèles de régression sont utilisés (modèle logarithmique, exponentiel, polynômial, ...), le problème revient toujours à déterminer les coefficients de la régression, on parle alors d'ajustement.

La méthode des moindres carrés établie par Gauss reprend sur l'échantillon la propriété que  $Y = a + b \cdot X$  est la meilleure approximation de  $Y$  par  $X$  en moyenne quadratique. Cette méthode permet de comparer des données expérimentales, généralement entachées d'erreurs de mesure, à un modèle mathématique censé décrire ces données. On cherche donc à ajuster au nuage des points  $(x_i, y_i)$  une droite d'équation  $Y^* = \alpha + \beta \cdot X$  de telle sorte que  $\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^*)^2$  soit minimale (Figure III.2).

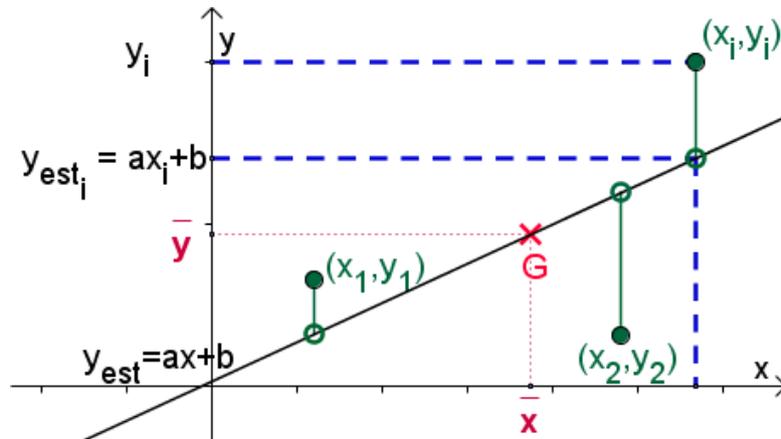


Figure III.2: Méthode des moindres carrés

\*La méthode élémentaire de détermination de  $a$  et  $b$  est la suivante:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^*)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a - b.X)^2 = F(a,b).$$

Ce minimum est atteint pour  $\frac{\partial F}{\partial a} = \frac{\partial F}{\partial b} = 0$ , donc la solution est :

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{III.1})$$

### III. 3. Analyse en Composantes Principales (ACP)

Dans la plupart des applications, on observe non pas une variable par individu, mais souvent un nombre élevé de variables. L'étude séparée de chacune de ces variables et celles des couples selon les techniques exposées précédemment est une phase indispensable dans le processus de dépouillement des données mais tout à fait insuffisantes.

Il faut donc analyser les données en tenant compte de leur caractère multidimensionnel; l'analyse en composantes principales est alors une méthode particulièrement puissante pour explorer la structure de telles données. C'est également la mère de la plupart des méthodes descriptives multidimensionnelles.

L'étude des phénomènes climatologiques est une tâche très laborieuse vue la masse importante de données à traiter, la démarche basée sur l'analyse en composantes principales (ACP), qui est une technique d'analyse des données, permet d'extraire l'essentiel de l'information contenue dans les tableaux des données, et fournit une représentation imagée se prêtant plus aisément à l'interprétation. Celle-ci a quatre objectifs principaux (*Martin, 2004*) :

1. Répondre aux problèmes posés par des tableaux de grandes dimensions ;
2. Remplacer les variables initiales qui sont généralement plus ou moins liées entre elles, par des variables non corrélées, appelées Composantes Principales(CP) ;

3. Réduire autant que possible le nombre des nouvelles variables (CP) à prendre en considération, tout en conservant la quasi-totalité de la variance de l'ensemble des variables initiales ;
4. Donner une interprétation particulière aux CP les plus importantes parmi les variables initiales ;

L'analyse en composantes principales, dans son aspect qualitative, permet d'établir deux sortes de bilans :

1. Un bilan de liaisons entre les variables pouvant nous renseigner sur les points suivants :
  - \* Quelles sont les variables qui sont liées positivement, et celles qui s'opposent (liées négativement) ;
  - \* Existe-t-il une répartition en groupes des variables inter-corrélées.
2. Un bilan de ressemblance entre individus répondant aux questions suivantes :
  - \* Quels sont les individus qui se ressemblent et ceux qui diffèrent ;
  - \* Existe-t-il des groupes homogènes d'individus.

### III. 3.1. Notion d'individus et observations

Dans une série de données, on distingue deux ensembles : les individus  $X_i$  et les observations  $X_{j/i}$  qui représentent des caractères observés sur ces individus. Le terme *individu* peut désigner selon les cas (un paramètre météorologique, concentration, âge, durée de vie...). L'ensemble des individus peut provenir d'un échantillonnage dans une population ou il peut s'agir de la population toute entière.

### III. 3.2. Principe de l'ACP

Le but est de construire un nouveau système d'axes avec un minimum de variables assurant un maximum de variance.

L'ACP considère  $i$  variables ( $i=1,2,3,\dots,n$ ) pour lesquelles, on dispose de  $j$  observations ( $j=1,2,3,\dots,n$ ), donc la matrice  $[X]$  est de dimension  $ixj$  tel que :

$$[X] = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdot & \cdot & x_{1n} \\ x_{21} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & x_{(n-1)n} \\ x_{n1} & \cdot & \cdot & x_{n1} & x_{nm} \end{bmatrix}$$

Pour chaque variable  $X_i$ , nous évaluons respectivement la moyenne  $\bar{X}_j$ , la covariance entre les variables, l'écart type  $S_j$ , et la corrélation entre les variables. La matrice des covariances, notée  $[R]$  est la base de l'ACP, la tâche revient à chercher les axes qui donnent un maximum de variance, nous déterminons donc les valeurs propres notées  $\lambda$  et les vecteurs propres de la matrice  $[R]$ , le produit de la matrice des variables concentrées réduite par matrice des vecteurs propres représente la matrice des composantes principales notée CP.

La matrice des composantes principales concentrées réduites (CP<sup>r</sup>) est donnée par :

$$CP^r = \frac{CP}{\sqrt{\lambda}}$$

Le tracé des cercles de corrélation (représentation graphique) est donnée par : cercles de corrélation =  $\frac{CP^r}{\sqrt{\lambda}} / n$ .

En général, une analyse en composantes principales fournit trois sources de renseignements, toutes nécessaires à l'interprétation :

- Un tableau de vecteurs et valeurs propres ;
- Un tableau des corrélations des individus avec les axes factoriels ;
- Un tableau des corrélations des variables aux axes principaux.

Les objectifs de l'ACP cherchent à représenter graphiquement les relations entre individus par l'évaluation de leurs ressemblances, ainsi que les relations entre variables par l'évaluation de leurs liaisons.

### III.3.3. Interprétation de la représentation graphique

Une fois, les résultats numériques obtenus, nous passons à la représentation graphique ; Chaque variable est représentée par un point dont les coordonnées sont les covariances avec les CP réduites

A partir des résultats de calculs fournis précédemment, nous pouvons interpréter les nuages de points comme suit (*Martin, 2004*) :

- Plus les valeurs d'un individu sont fortes pour une variable plus il sera éloigné de l'origine suivant l'axe factoriel décrivant le mieux cette variable ;
- Un individu sera du côté des variables pour lesquelles il a de fortes valeurs, inversement il sera du côté opposé des variables pour lesquelles il a de faibles valeurs ;
- Deux individus à une même extrémité d'un axe (même éloignement de l'origine) sont proches (se ressemblent) ;
- Deux variables très corrélées positivement sont du même côté sur un axe. Il n'est pas possible d'interpréter la position d'un individu par rapport à une seule variable, et réciproquement, il n'est pas possible d'interpréter la position d'une variable par rapport à un seul individu. *Les interprétations doivent se faire de manière globale*

Les nuages de points formés à partir des deux composants principales nous donnent l'information que les éléments des triplets (prix, quantité, alcool) et (couleur, arôme, goût) ont une relation en commun et que chaque éléments de ce triplet peut être exprimé en fonction des deux autres observations voisines seulement (les quatre autres observations n'interviennent pas). Le prestige ne contribue en aucun phénomène.

Donc par exemple:  $Prix = C_1^{st} \cdot alcool + C_2^{st} \cdot quantité + C_3^{st}$ .

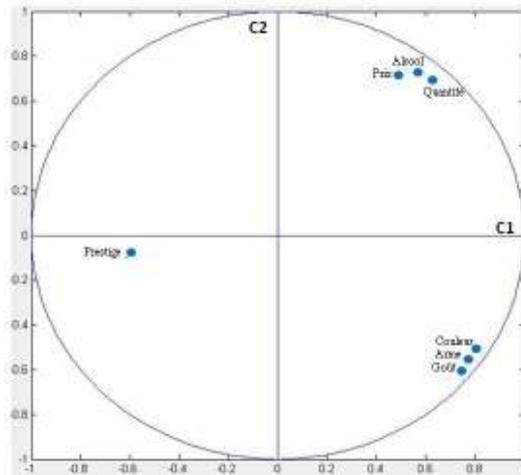


Figure III.3: Représentation de l'ACP par un nuage de point

### III.4. Modélisation par les RNA

Bien que le concept de la mémoire associative était introduit pour la première fois par le célèbre psychologue américain W. James en 1890 (**James, 1890**), qui propose ce qui deviendra une loi de fonctionnement pour l'apprentissage sur les réseaux de neurones connus plus tard sous le nom de la *loi de Hebb*, l'étude des réseaux de neurones, proprement dite, date des années 1940-50 (**Hebb, 1949**). Héritière de la révolution scientifique qui mobilisait les esprits à cette période, cette discipline trouve ses sources à la fois dans les connaissances neurobiologiques de l'époque et dans un nouvel outil (l'ordinateur) permettant d'explorer par simulation le comportement des modèles théoriques proposés (**Krauss, 1997**).

L'idée consiste à mettre en œuvre un système de réseaux neuronaux sous un aspect non pas biologique mais artificiel, cela suppose que d'après le principe biologique, on aura une correspondance pour chaque élément composant le neurone biologique, donc une modélisation pour chacun d'entre eux. Cette modélisation nous permettra de voir clairement la transition entre le neurone biologique et le neurone formel (**Schmitt, 2001**).

Ainsi, les premiers réseaux de neurones artificiels basés sur la vision des systèmes biologiques apparaissent sous le terme « *perceptron* » proposé en 1958 par **Rosenblatt (1959)**. Inspiré des idées de Hebb, Mc Culloch et Pitts, le perceptron était en mesure d'apprendre à calculer certaines fonctions logiques par l'exemple en modifiant ses connexions synaptiques. Le *perceptron*, qui est le réseau le plus simple possible puisqu'il est composé d'un seul neurone, a été à l'origine développé pour la reconnaissance de formes. Par la suite, Rosenblatt en 1960, donne la preuve de convergence du perceptron. Cette décennie vit aussi plusieurs travaux importants (en particulier les réflexions sur la nature du raisonnement humain de J.V. Neumann, d'A. Turing, de A. Church, d'A. Newell et de H. uio Simon) qui galvanisèrent les recherches sur le cerveau et l'esprit humain et posèrent les fondations de ce qui allait devenir *l'intelligence artificielle* (**Krauss, 1997**).

Un neurone formel (Figure III.4) fait une somme pondérée des potentiels d'action qui lui parviennent (chacun de ces potentiels est une valeur numérique qui représente l'état du neurone qui l'a émis), puis s'active suivant la valeur de cette sommation pondérée. Si cette somme dépasse un certain seuil, le neurone est activé et transmet une réponse (sous forme de potentiel d'action) dont la valeur est celle de son activation. Si le neurone n'est pas activé, il ne transmet rien.

Dans ce modèle, les poids synaptiques (qui remplacent les boutons synaptiques du neurone biologique) pondèrent les  $n$  observations des entrées  $x_i$ . Le sommateur envoie donc dans la fonction du seuil une combinaison linéaire des  $n$  entrées. Les excitations sont simulées par les poids synaptiques positifs, et les inhibitions par les poids synaptiques négatifs

Les réseaux de neurones formels sont à l'origine une tentative de modélisation mathématique du cerveau humain. Les premiers travaux datent de 1943 et sont l'œuvre de MM. Mac Culloch et Pitts (**McCulloch and Pitts, 1943**). Ils présentent un modèle assez simple pour les neurones et explorent les possibilités de ce modèle.

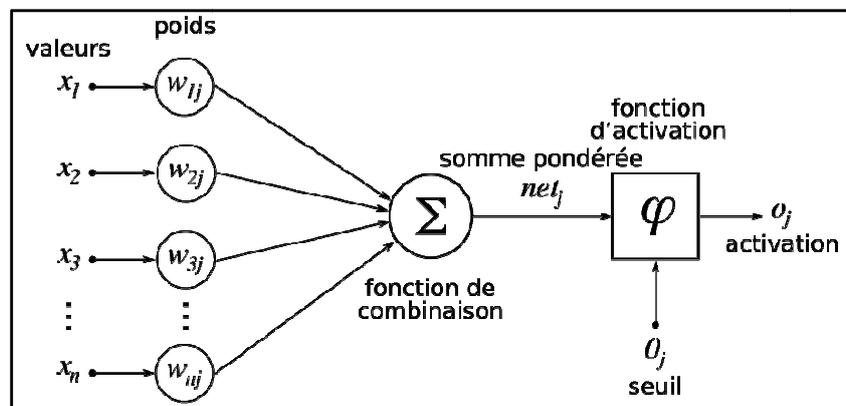


Figure III.4: Neurone formel de Mc Culloch et Pitts

Un *réseau* de neurones artificiels (RNA) (Figure III.4) est un modèle de calcul dont la conception est très schématiquement inspirée du fonctionnement des neurones biologiques (Figure III.5). Les réseaux de neurones artificiels sont devenus en quelques années des outils précieux dans des domaines très divers de l'industrie et des services. Néanmoins ils n'ont pas encore atteint leur plein développement, pour des raisons psychologiques plus que techniques, liées aux connotations biologiques du terme, et au fait qu'ils sont considérés, à tort comme des outils d'Intelligence Artificielle. Or l'intérêt des réseaux de neurones, dans le domaine des Sciences de l'Ingénieur, ne doit rien à la métaphore biologique : il est uniquement dû aux propriétés mathématiques spécifiques de ces réseaux.

Tableau III.1: Comparaison entre le neurone biologique et le neurone artificiel (Dreyfus, 1998 ; Jauffert, 2002)

Neurone biologique	Neurone artificiel
Synapse	Signal de sortie
Axone	Poids de connexions
Dendrite	Signal d'entrée
Noyau	Fonction d'activation

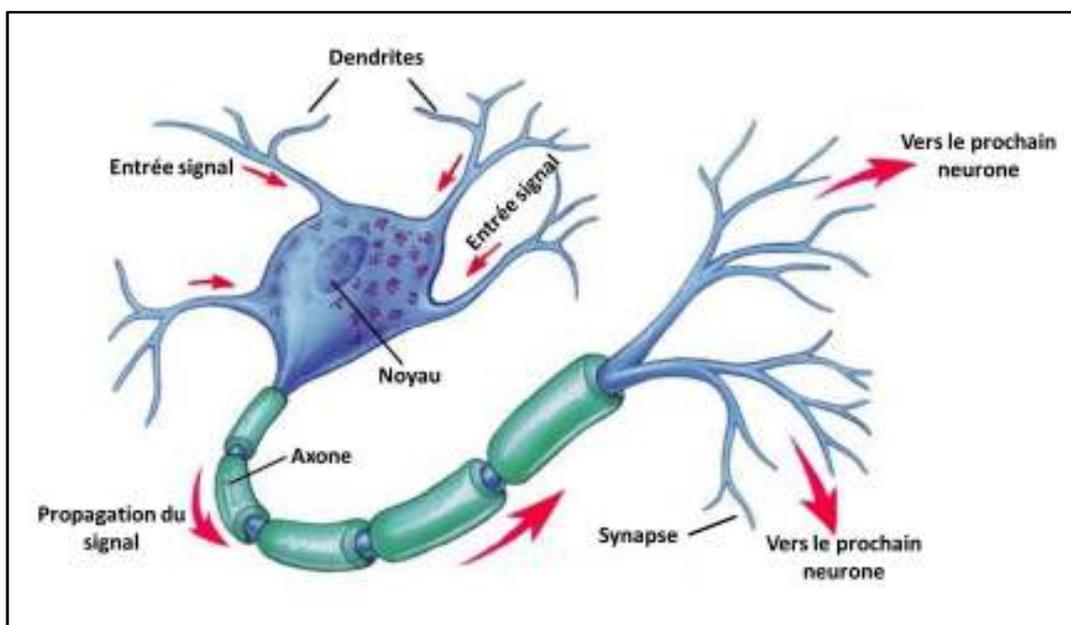


Figure III.5: Neurone biologique

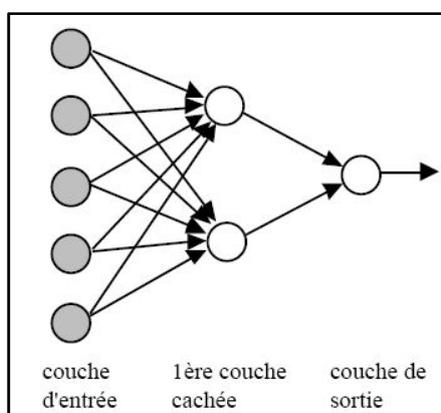


Figure III.6: Réseau de neurones artificiels de cinq entrées, une couche cachée et une sortie

Un réseau de neurones artificiels, est un système d'opérateurs non linéaires interconnectés, recevant des signaux de l'extérieur par ses entrées, et délivrant des signaux de sortie. Un réseau de neurones est donc considéré comme un filtre non linéaire à temps discret (*Paquet, 1997*).

### III.4.1. Avantages des RNA

Par rapport aux modèles classiques d'analyse statistique, les réseaux de neurones artificiels possèdent plusieurs avantages (*Jauffert, 2002*) :

- Ils permettent de traiter des problèmes non structurés, c'est-à-dire des problèmes sur lesquels on ne dispose d'aucune information *a priori*. En particulier, on notera qu'il n'est pas nécessaire de connaître la distribution de probabilité des variables, ce qui n'est pas le cas dans la plupart des modèles d'analyse statistique sauf s'il s'agit d'analyses non paramétriques ;
- En découvrant eux-mêmes les relations entre les variables, ils sont tout à fait adaptés pour traiter des problèmes non linéaires éminemment complexes. Cet aspect est tout à fait intéressant car il n'oblige pas à s'interroger sur la forme de la fonction à estimer.
- Ils peuvent travailler sur des données incomplètes ou des données bruitées. L'incomplétude des données peut être prise en compte par l'ajout de neurones supplémentaires ;
- L'arrêt du processus itératif lorsque le réseau produit les meilleurs résultats sur l'échantillon de validation lui confère une certaine robustesse. On peut en effet considérer que de cette manière, seule l'information pertinente est intégrée dans le système. Les bruits qui pourraient concourir à la spécialisation du réseau ne sont pas intégrés ;
- Ils permettent la prise en compte de variables qualitatives à travers des neurones recevant des valeurs binaires.

### III.4.2. Limites des RNA

Malgré les nombreux avantages, la puissance de régression et les intérêts pratiques offerts par les réseaux de neurones, les RNA possèdent des inconvénients qui se résument en ce qui suit :

- *Architecture du réseau* : Le nombre de sous couches et le nombre de neurones dans chaque sous couche sont généralement fixés par l'application, mais il n'y a aucune règle précise pour déterminer ces derniers ;
- *Explicabilité* : Il est quasi-impossible d'expliquer de manière compréhensible les résultats fournis par un RNA. Un RNA peut découvrir empiriquement des lois et les exploiter dans la résolution de problèmes, mais il ne peut pas formuler ces lois ;
- *Processus d'apprentissage* qui peut être extrêmement long ;
- *Paralyse du réseau* : les poids synaptiques deviennent si grands que leur modification est inopérante sur le comportement des neurones (dépassement de la zone de variation de la sigmoïde) ;
- *Sur spécification* : Lorsque l'apprentissage est trop prolongé, le RNA perd son pouvoir de généralisation. Il reconnaît les données de l'échantillon d'apprentissage, mais plus de nouvelles données « similaires ».

### III.4.3. Architecture des RNA

Un réseau de neurones artificiel est organisé en couches, chacune de ces couches est composée de plusieurs neurones. Chacun de ces neurones qui se présente comme une unité de calcul autonome, est relié à la totalité ou à certains neurones de la ou des couches précédentes (Figure III.6) (*Jauffert, 2002*).

Les neurones sont reliés entre eux par l'intermédiaire de poids synaptiques, notés  $W_{i,j}$ . L'algorithme d'apprentissage aura pour tâche d'évaluer ces poids en fonctions des données présentées lors de la phase d'apprentissage. Il est à noter que certains réseaux plus complexes peuvent rajouter des connexions directes entre la couche d'entrée et la couche de sortie (*Jauffert, 2002*).

Dans le domaine qui nous intéresse, les neurones disposés sur la couche d'entrée reçoivent les informations censées expliquer le phénomène à analyser.

Le nombre de neurones cachés, et l'agencement des neurones entre eux, de telle manière que le réseau soit en mesure de reproduire ce qui est déterminé dans les données, le nombre de poids ajustables est un des facteurs fondamentaux de la réussite d'une application : Si le réseau possède un trop grand nombre de poids, c'est-à-dire si le réseau est trop "souple", il risque de s'ajuster au bruit qui est présent dans les données de l'ensemble d'apprentissage, et, même en l'absence de bruit, il risque de présenter des oscillations non significatives entre les points d'apprentissage, donc se posséder de mauvaises propriétés d'interpolation ; si ce nombre est trop petit, le réseau est trop "rigide" et ne peut reproduire la partie déterministe de la fonction. Le problème de la détermination de l'architecture optimale est resté pendant longtemps un problème ouvert (*Lourakis & Manolis, 2005*).

### III.4.4. Les poids des connexions

Les poids des connexions entre un neurone et un autre sont des valeurs aléatoires d'une fonction Gaussienne<sup>7</sup>. Dans le cas où les poids du réseau sont estimés à partir des exemples, en minimisant l'erreur d'approximation sur les points de l'ensemble d'apprentissage, de telle manière que le réseau réalise la tâche désirée. Ce calcul des coefficients synaptiques constitue *l'apprentissage supervisé* pour le réseau de neurones (*Lourakis & Manolis, 2005*).

### III.4.5. Les fonctions de transfert

Chaque neurone collecte les informations fournies par les neurones de la couche précédente avec lesquels il se trouve en relation et calcule alors son potentiel d'activation. Celui-ci est ensuite transformé par une fonction pour déterminer l'impulsion envoyée aux neurones de la couche suivante (potentiel de sortie) (Figure III.7).

---

<sup>7</sup> Fonction en exponentielle de l'opposé du carré de l'abscisse ( $F(x) = e^{-x^2}$ )

$y_i$ : Signal d'entrée.

$w_i$ : Poids des connexions.

$f$ : Fonction de transfert

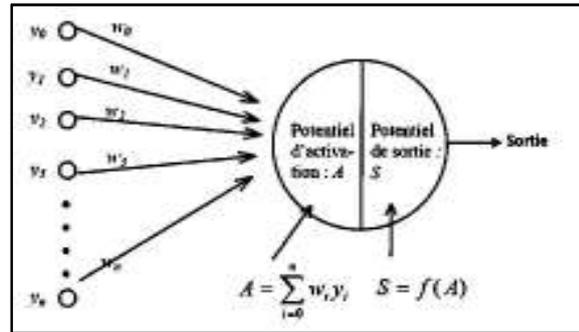


Figure III.7: Opération neuronale fondamentale

L'activation d'un neurone est donnée par la somme des potentiels de sortie de ses prédécesseurs, pondérée par les poids synaptiques. Ce potentiel d'activation est ensuite transformé par une fonction afin de déterminer le potentiel de sortie.

En principe, toute fonction choisie croissante et impaire peut être utilisée, mais le plus souvent on fait appel à des fonctions ramenant le résultat à l'intérieur des bornes prédéfinies. Plusieurs fonctions répondant à cet impératif peuvent être envisagées, mais les plus communément utilisées sont : La fonction sigmoïde et la fonction linéaire.

Fonction **LOGSIG**

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$

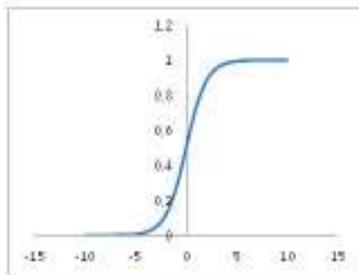


Figure III.8: Fonction Logsig

Fonction **TANSIG**

$$f(x) = \frac{2}{1 + e^{-2x}} - 1$$

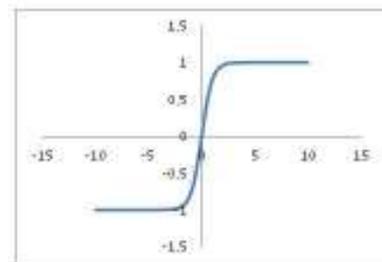


Figure III.9: Fonction Tansig

### III.4.6. L'apprentissage

L'apprentissage est vraisemblablement la propriété la plus intéressante des réseaux neuronaux. Elle ne concerne cependant pas tous les modèles, mais les plus utilisés. L'apprentissage est une phase du développement d'un réseau de neurones durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré. L'apprentissage neuronal fait appel à des exemples ou à des observations.

Durant cette phase de fonctionnement, le réseau adapte les poids des connexions afin de fournir sur ses neurones de sortie les valeurs désirées. Cet apprentissage nécessite des exemples désignés aussi sous l'appellation *d'échantillon d'apprentissage* qui représente 80% de la totalité des

observations, les 20% restantes serviront comme test qui nous permettra de valider ou de rejeter les poids des connexions calculés par l'algorithme d'apprentissage.

Après initialisation des poids du réseau (en général des valeurs aléatoires), il y a présentation des exemples au réseau et calcul des sorties correspondantes. Une valeur d'erreur ou de correction est calculée et une correction des poids est appliquée.

Au niveau des algorithmes d'apprentissage, il a été défini deux grandes classes selon que l'apprentissage est dit supervisé ou non supervisé. Cette distinction repose sur la forme des exemples d'apprentissages (*Cornuéjols and Miclet Eyrolles, 2007*).

- **Apprentissage supervisé:** L'apprentissage est dit supervisé lorsque les exemples sont constitués de couples de valeurs du type : (valeur d'entrée, valeur de sortie désirée). Tout le problème d'apprentissage supervisé consiste, étant donné un ensemble d'apprentissage  $E$  de  $N$  couples (entrée - sortie désirée  $(x_i, y_i)$ ) à déterminer le vecteur des poids  $W_i$  d'un réseau.
- **Apprentissage non supervisé:** L'apprentissage est qualifié de non supervisé lorsque seules les valeurs d'entrée sont disponibles. Dans ce cas, les exemples présentés à l'entrée provoquent une auto-adaptation du réseau afin de produire des valeurs de sortie qui soient proches en réponse à des valeurs d'entrée similaires (de même nature).

### III.4.7. Algorithmes d'apprentissage

L'apprentissage c'est l'étape la plus cruciale dans la construction d'un réseau de neurone, cependant il existe plusieurs algorithmes utilisés pour faire l'apprentissage des RNA (*Buhot, 1999*), dans le cadre de cette étude on citera l'algorithme de Levenberg-Marquardt qui est le plus rapide et qui assure la meilleure convergence vers un minimum de l'erreur quadratique avec un minimum d'itérations, pour les problèmes d'approximation des fonctions où le nombre des poids du réseau est inférieur à cents.

Quand le nombre de poids augmente l'efficacité de l'algorithme LM diminue, car la taille du Hessien augmente et nécessite une très grande place dans la mémoire, cet algorithme est pauvre pour les problèmes de classification (*Cornuéjols and Miclet Eyrolles, 2007*).

#### Algorithme de Levenberg-Marquardt

La procédure de l'algorithme est itérative. On part d'un paramètre initial, que l'on suppose « assez proche » d'un minimum, et qui constituera le vecteur  $\mathbf{p}$  de départ. Dans beaucoup de cas, un paramètre de départ « standard », tel que  $\mathbf{p}^T = (1, 1, \dots, 1)$  fonctionnera sans problème. Dans certains cas, il n'y a convergence que si le vecteur de départ n'est pas trop éloigné de la solution.

À chaque itération, on remplace  $\mathbf{p}$  par une nouvelle estimation  $\mathbf{p} + \mathbf{q}$ . Afin de déterminer  $\mathbf{q}$ , les fonctions  $f_i(\mathbf{p} + \mathbf{q})$  sont approchées en étant linéarisées :

$$f(\mathbf{p} + \mathbf{q}) \approx f(\mathbf{p}) + \mathbf{J}\mathbf{q}$$

Où on a noté  $\mathbf{J}$  la Jacobienne de  $\mathbf{f}$  en  $\mathbf{p}$ .

À un minimum de la somme des carrés  $S$ , on a  $\nabla_{\mathbf{q}} S$ . En dérivant le carré de l'expression d'ajustement, qui s'annule donc, on obtient :

$$(J^T)q = J^T[y - f(p)]$$

D'où l'on tire aisément  $q$  en inversant  $J^T J$ . Dans l'inversion matricielle, tout va dépendre du rapport entre la valeur propre la plus "grande" en norme, et la valeur propre la plus petite ; ce rapport, appelé *conditionnement de matrice*, va concrètement refléter la *robustesse de l'algorithme face au bruit*. Le point essentiel de l'algorithme de Levenberg-Marquardt est d'approcher cette équation, en l'amortissant un peu. On parle alors de "*chargement de la diagonale*" afin de contourner le mauvais conditionnement le cas échéant, problème que l'on retrouve avec l'algorithme de Capon et que l'on peut résoudre par le procédé "*Single Value De composition*":  $(J^T J + \lambda \cdot \text{diag}(J^T J))q = J^T[y - f(p)]$ . (**Marquardt, 1963; Levenberg, 1944**)

Le facteur d'amortissement positif  $\lambda$  est ajusté à chaque nouvelle itération. Si la diminution de  $S$  est rapide, on peut utiliser une valeur plus faible. Si en revanche une itération est peu efficace, on peut augmenter  $\lambda$ . Si on a effectué plus d'un certain nombre d'itérations, ou bien que l'on s'est approché suffisamment d'un minimum, la procédure se termine et renvoie le paramètre  $p$  comme estimation de la solution.

### **Régularisation bayésienne**

La technique de régularisation consiste à imposer des contraintes, donc à apporter une information supplémentaire, sur l'évolution des poids du réseau de neurones. Par exemple, on peut volontairement pénaliser les poids trop grands selon la formule :

$$F_{\text{erreur}} = \frac{1}{N} \sum e_i^2 \quad \text{et} \quad F_{\text{poids}} = \frac{1}{N} \sum w_i^2$$

Ce qui donne :

$$F_{\text{new}} = \gamma F_{\text{erreur}} + (1-\gamma) F_{\text{poids}}$$

Où  $\gamma$  est un paramètre d'optimisation. Mais le problème réside dans le choix de la valeur de ce paramètre.

La régularisation bayésienne, qui suppose que les poids et les biais suivent des distributions spécifiques (les paramètres sont estimés au fur et à mesure de l'apprentissage) donne en général des résultats très satisfaisants (**Antoni, 2012 ; Idier, 2001**).

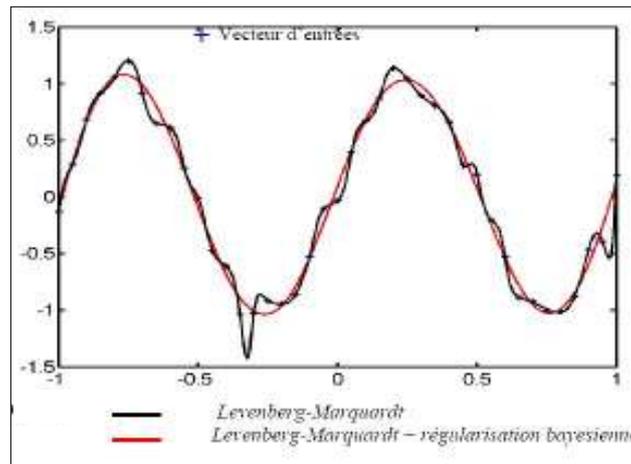


Figure III.10: Comparaison entre l'apprentissage avec l'algorithme de LM seul et l'algorithme LM+régularisation bayésienne (Paquet, 1997)

### III.4.8. Fonction de coût

La fonction de coût doit permettre de mesurer l'écart entre le modèle et l'observation, la fonction de coût est non linéaire au regard des poids synaptiques. Elle dispose également d'une borne inférieure et moyennant quelques précautions lors de l'apprentissage, les procédures d'optimisation finissent par aboutir à une configuration stable au sein du réseau de neurones. Si cet écart est important, la fonction de coût doit être grande, et inversement. Il existe un grand nombre de fonctions possibles, dans le cadre de ce mémoire, nous présenterons les fonctions les plus explicatives et les plus utilisées.

### III.4.9. La rétro propagation de l'erreur

Une méthode qui permet de calculer le gradient de l'erreur pour chaque neurone d'un réseau de neurones, de la dernière couche vers la première. De façon abusive, on appelle souvent technique de rétro propagation du gradient, l'algorithme classique de correction des erreurs basé sur le calcul du gradient grâce à la rétro propagation.

En vérité, la correction des erreurs peut se faire selon d'autres méthodes, en particulier le calcul de la dérivée seconde. Cette technique consiste à corriger les erreurs selon l'importance des éléments qui ont justement participé à la réalisation de ces erreurs. Dans le cas des réseaux de neurones, les poids synaptiques qui contribuent à engendrer une erreur importante se verront modifiés de manière plus significative que les poids qui ont engendré une erreur marginale (Lourakis & Manolis, 2005).

Les poids dans le réseau de neurones sont au préalable initialisés avec des valeurs aléatoires (*random* en anglais). Chaque échantillon possède ses valeurs cibles qui sont celles que le réseau de neurones doit à terme prédire lorsqu'on lui présente le même échantillon.

L'algorithme se présente comme ceci :

- Soit un échantillon  $\vec{x}$  que l'on met à l'entrée du réseau de neurones et la sortie recherchée pour cet échantillon  $\vec{t}$
- On propage le signal en avant dans les couches du réseau de neurones :  
 $x_k^{(n-1)} \mapsto x_j^{(n)}$
- La propagation vers l'avant se calcule à l'aide de la fonction d'activation  $g$ , et des poids synaptiques  $\vec{w}_{jk}$  entre le neurone  $x_k^{(n-1)}$  et le neurone  $x_j^{(n)}$ .
- Lorsque la propagation vers l'avant est terminée, on obtient à la sortie le résultat  $\vec{y}$
- On calcule alors l'erreur entre la sortie donnée par le réseau  $\vec{y}$  et le vecteur  $\vec{t}$  désiré à la sortie pour cet échantillon. Pour chaque neurone  $i$  dans la couche de sortie, on calcule :  
 $e_i^{sortie} = g'(h_i^{sortie})(t_i - y_i)$
- On propage l'erreur vers l'arrière  $e_i^{(n)} \mapsto e_j^{(n-1)}$  grâce à la formule suivante :

$$e_j^{(n-1)} = g'^{(n-1)}(h_j^{(n-1)}) \sum_i w_{ij} e_i^{(n)}$$

$$e_j^{(n)} = \sum_i [t_i - y_i] \frac{\partial y_i}{\partial h_j^{(n)}}$$

Note:

- On met à jour les poids dans toutes les couches :

$$\Delta w_{ij}^{(n)} = \lambda e_i^{(n)} x_j^{(n-1)} \quad \text{Où } \lambda \text{ représente le taux d'apprentissage (de faible magnitude et inférieur à 1)}$$

La figure III.11 schématise le principe de la rétro propagation de l'erreur.

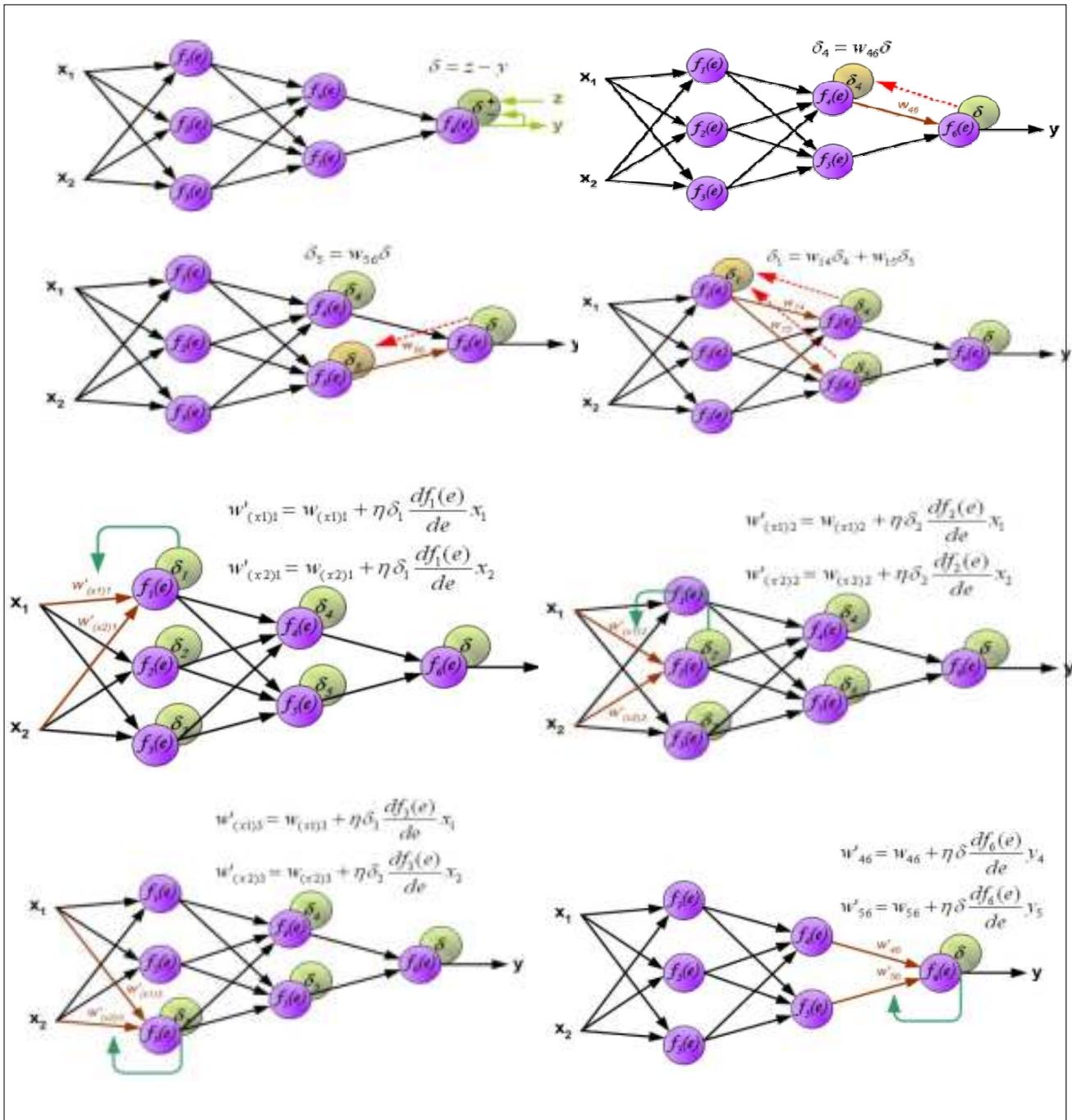


Figure III.11: Principe de la rétro propagation

### III.4.10. La mise en œuvre d'un réseau de neurone

Nous avons exposé les éléments essentiels qui permettent de comprendre pourquoi, et dans quels cas, il est avantageux de mettre en œuvre des réseaux de neurones. En présentant quelques applications typiques, nous avons tenté de montrer, de manière concrète, ce que l'ingénieur peut attendre de cette technique. S'ils sont bien compris et convenablement utilisés, les réseaux de neurones peuvent rendre des services considérables dans des domaines très variés. Résumons donc les points fondamentaux qu'il convient de toujours garder à l'esprit lorsque l'on cherche à mettre en œuvre des réseaux de neurones :

- Le choix de l'architecture qui convient le mieux avec le phénomène à modéliser, l'utilisation d'une architecture contenant énormément de sous couche et de neurone n'implique pas la performance du réseau ;
- Le choix des fonctions de transfert, généralement on attribue une fonction de type *pureline* aux neurones de sorties ;
- La division de l'ensemble des observations en deux groupes : 80% des observations pour l'apprentissage et 20% pour le test ;
- Le choix de l'algorithme de l'apprentissage, l'algorithme de Levenberg-Marquardt est le plus souvent utilisé dans le même genre de phénomène à expliquer que celui de ce mémoire ;
- Le choix de la fonction de coût ;
- Une fois que la phase de l'apprentissage est terminée, on testera le réseau en comparant les valeurs modélisées avec celles du test.

*P*ARTIE II

*P*ARTIE EXPERIMENTALE

## *Chapitre IV*

### *Etude des teneurs en PTS et ETM associés*

*« Que la stratégie soit belle est un fait, mais n'oubliez pas de regarder le résultat; Une suite de petites volontés fait un gros résultat »*

(Cesare Lombroso 1835-1909)

## *Chapitre IV*

### *Etude des teneurs en PTS et ETM associés*

On se propose dans ce travail d'étudier la pollution de l'air par les ETM contenus dans les PTS prélevés sur un site de proximité, c'est-à-dire un site influencé par des sources émettrices de polluants du site choisi qui sont liées surtout au trafic routier mais aussi à la forte densité humaine. En effet, cette zone soumise à l'étude est caractérisée par une forte densité de population et un nombre de véhicules très important qui circulent en ville avec une architecture de rues souvent très étroites, accroissant davantage les risques de pollution de l'air par les émissions des gaz des pots d'échappements. Ceci en plus des autres sources concomitantes.

#### **IV.1. Description de la zone d'étude**

L'objectif de cette étude c'est la quantification de la pollution atmosphérique au niveau de Draria en PTS et en ETM associés à ces PTS. Pour ce faire, le choix du site de prélèvement est primordial et doit répondre aux exigences suivantes :

- L'homogénéité de l'air à prélevé.
- L'absence des contraintes (obstacles) entre l'air et le dispositif de prélèvement.

Notre site d'étude est situé au sein du « Centre de Recherche Nucléaire de Draria » sise dans lacirconscription de Draria, wilaya d'Alger, peuplée de 44 141 habitants et qui se trouve à 10 Km au Sud-ouest du centre de la capitale.

La zone d'étude est localisée aux coordonnées géographiques suivantes relevées avec le logiciel Google Earth Pro: 36°43'32,18"Nordet 3°00'29,15"Est.

Le système de prélèvement a été installé sur le toit d'un bâtiment de trois étages, d'environ 17,5 m au-dessus du niveau du sol et 10 m loin de la route la plus proche ayant un trafic de ~ 30.000 véhicules par jour.

Le site de prélèvement est situé à 200 m d'altitude et à environ 10 km sud-ouest du centre d'une intersection à fort trafic.

Le trafic est une source majeure de pollution de l'air par les PTS et ETM dans cette région, principalement en raison de l'abrasion des garnitures de frein et pneus suivis par la remise en suspension de la poussière de route générée par des vents forts marquant généralement cette région.

. Les vents forts et l'absence d'obstacles tels que les montagnes et les bâtiments sont à l'origine d'une ventilation maximale caractérisant ainsi le site d'échantillonnage.



**Figure IV.1:** Carte d'Algérie illustrant la zone de prélèvement des PTS

Les saisons d'automne et d'hiver du site sont dominées par de fortes vitesses des vents provenant principalement du nord et des vents modérés prévalent pour le reste de l'année. L'incinérateur domestique le plus proche est de 7 km à l'est.

Afin de mieux interpréter les résultats des mesures, plusieurs paramètres météorologiques ont été mesurés localement pendant les campagnes de prélèvement. Ces paramètres météorologiques peuvent avoir une grande influence dans la distribution des PTS et éléments traces associés. La moyenne quotidienne de l'humidité relative, la vitesse du vent, les précipitations cumulées et les températures recueillies sont présentés dans la figure IV.2.

Les saisons automne / hiver sont caractérisés par des températures basses (moyenne en hiver = 11 ° C et la moyenne en été = 25 ° C), une humidité relative élevée (moyenne en hiver=82% et moyenne en été =71%) ainsi que des précipitations plus élevées en hiver qu'en été (somme en hiver=2601mm et somme en été=199mm). Les facteurs climatiques ont une influence directe ou indirecte sur le comportement des polluants dans l'atmosphère. Pour cela, une étude climatique de la région d'étude permettra une interprétation significative dans la partie expérimentale de ce travail.

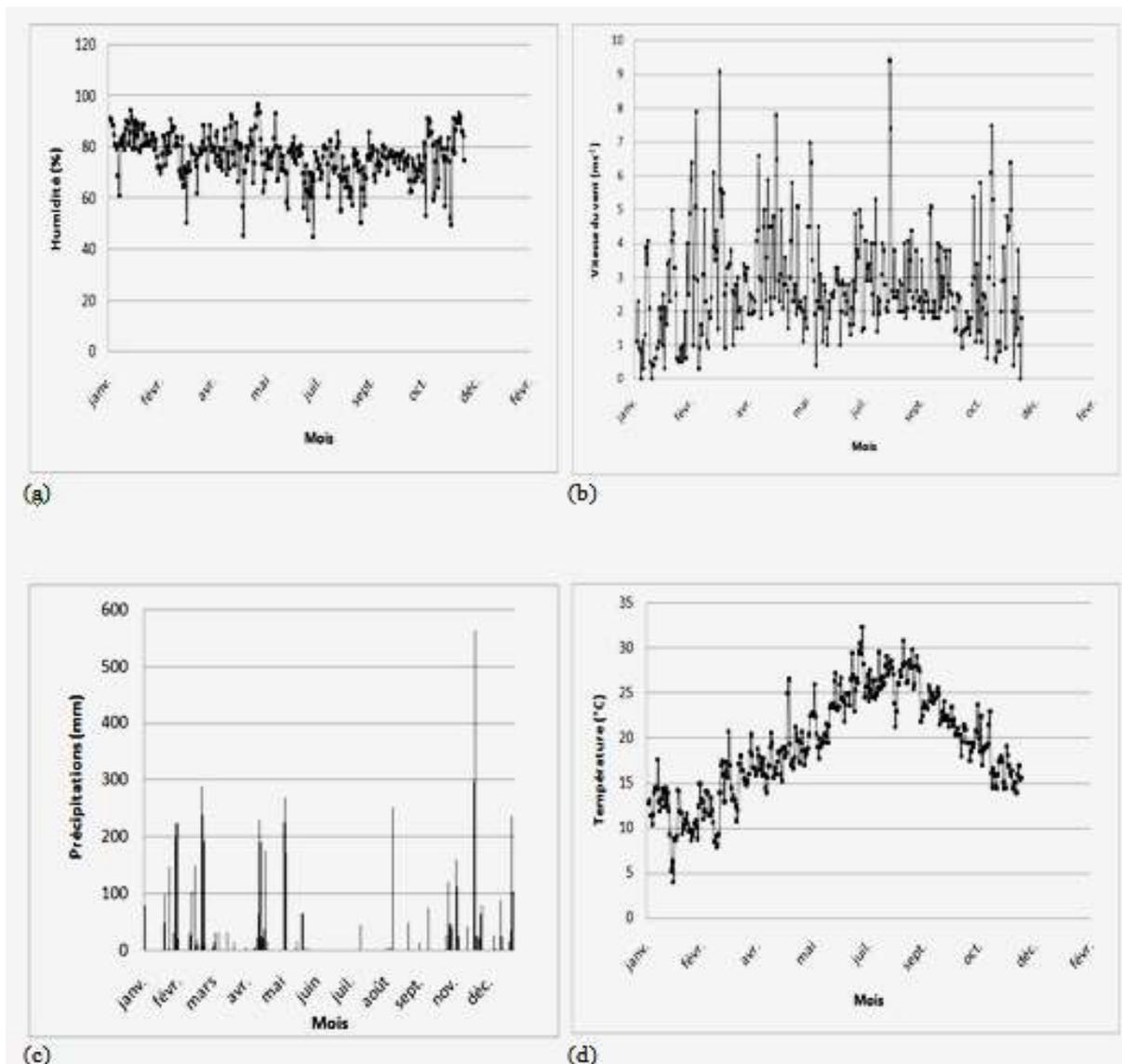


Figure IV.2: Moyenne journalière (a) Humidité relative (%), (b) Vitesse du vent (ms-1), (c) Précipitations (mm) et (d) Température (°C) enregistrées dans la zone de prélèvement pendant l'année 2011

## IV.2. Matériel

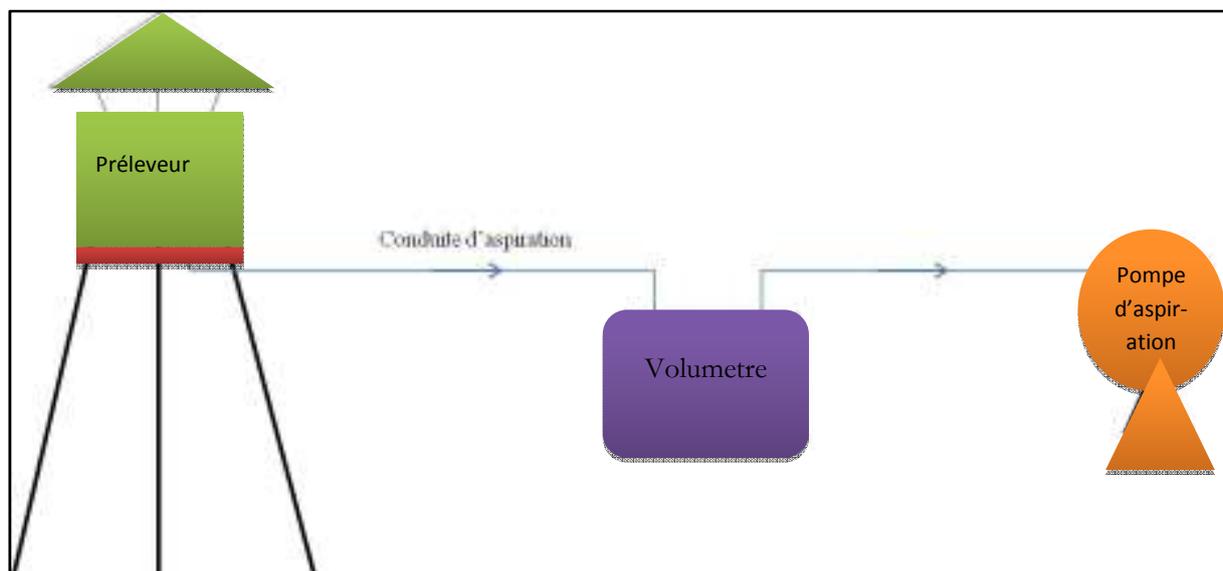
### IV.2. 1. Le dispositif d'échantillonnage

L'échantillonnage a été effectué entre Décembre 2010 et Janvier 2012 (jours de semaine et jours de weekend). Les échantillons de TSP ont été collectés en continu avec un débit de  $1 \text{ m}^3 / \text{h}$  à l'aide d'un système de prélèvement composé d'un échantillonneur de faible volume (LVS) (Millipore Bedford, Etats-Unis) et des filtres de nitrate de cellulose (Whatman 37 mm de diamètre et une taille des pores de  $0,8 \mu\text{m}$  (Whatman Inc., Maidstone, Royaume-Uni)). Une description détaillée de l'équipement d'échantillonnage est donnée par *Hopke et al. (1997)*. Le système de collecte est soigneusement nettoyé avec de l'éthanol après chaque prélèvement. Au total, cent dix-sept échantillons ont été prélevés avec une durée moyenne de prélèvement de 50 h, ce qui correspond à  $50 \text{ m}^3$  d'air filtré par filtre.

Notre échantillonnage est un prélèvement de l'air avec un dispositif de prélèvement (Figure IV.3). Le dispositif de prélèvement est installé au niveau de la terrasse de la division DPAN (Division de Physique et Applications Nucléaires) sur une altitude de 17,5m par rapport au niveau du sol. Ce dernier est à 200 m d'altitude par rapport au niveau de la mer.

Le préleveur est composé des quatre parties suivantes (Figures IV.3 et IV.4) :

1. Corps de protection conçu pour fixer la tête d'aspiration ainsi que pour la protection du media filtrant contre les pluies, oiseaux...
2. Porte filtre ou cassette fixé dans une tête de prélèvement en inox.
3. Pompe d'aspiration de l'air, réglée à un débit d'aspiration fixe.
4. Volumètre : quantification du volume d'air aspiré.



**Figure IV.3:** Schéma illustrant les connexions entre les équipements de prélèvement

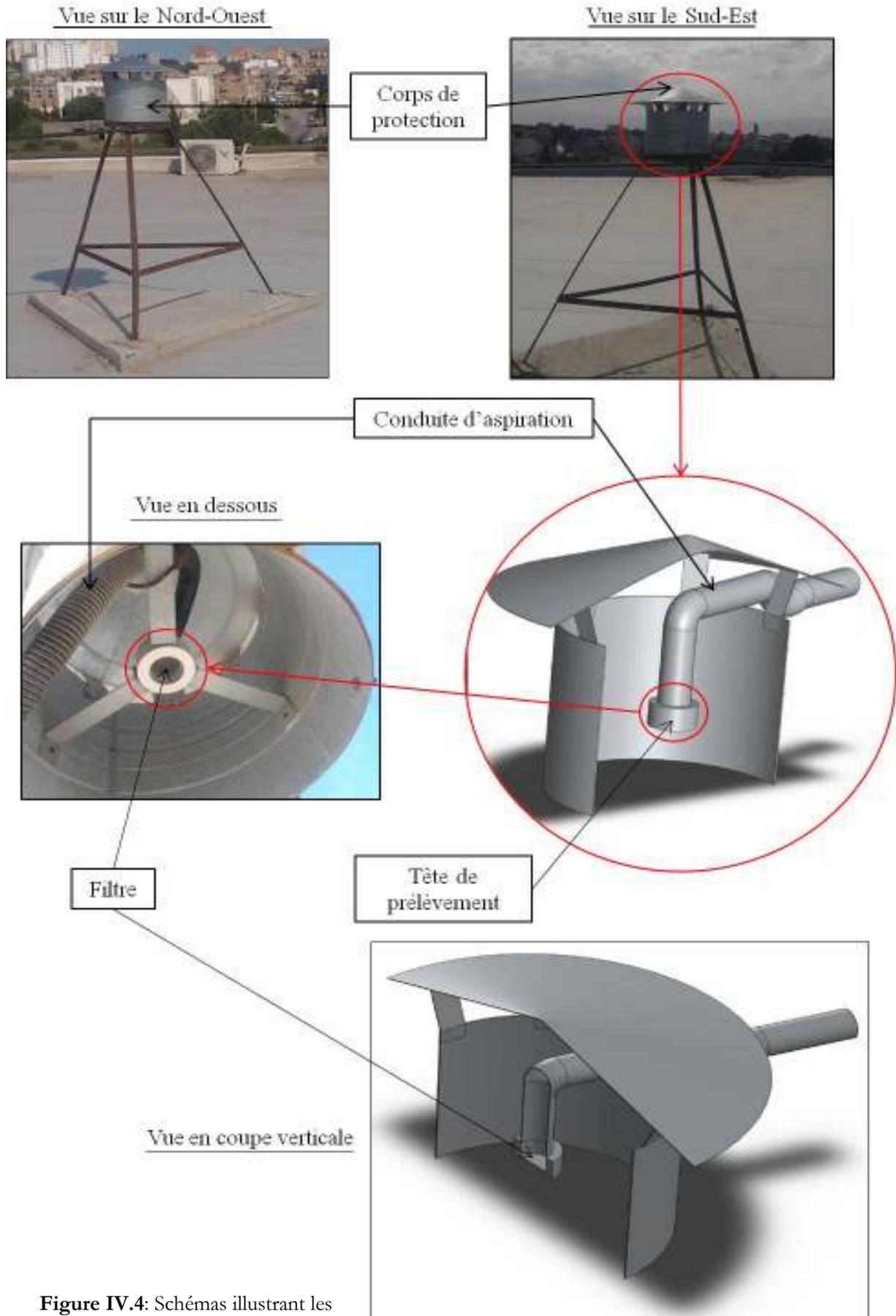


Figure IV.4: Schémas illustrant les différentes parties du système de prélèvement

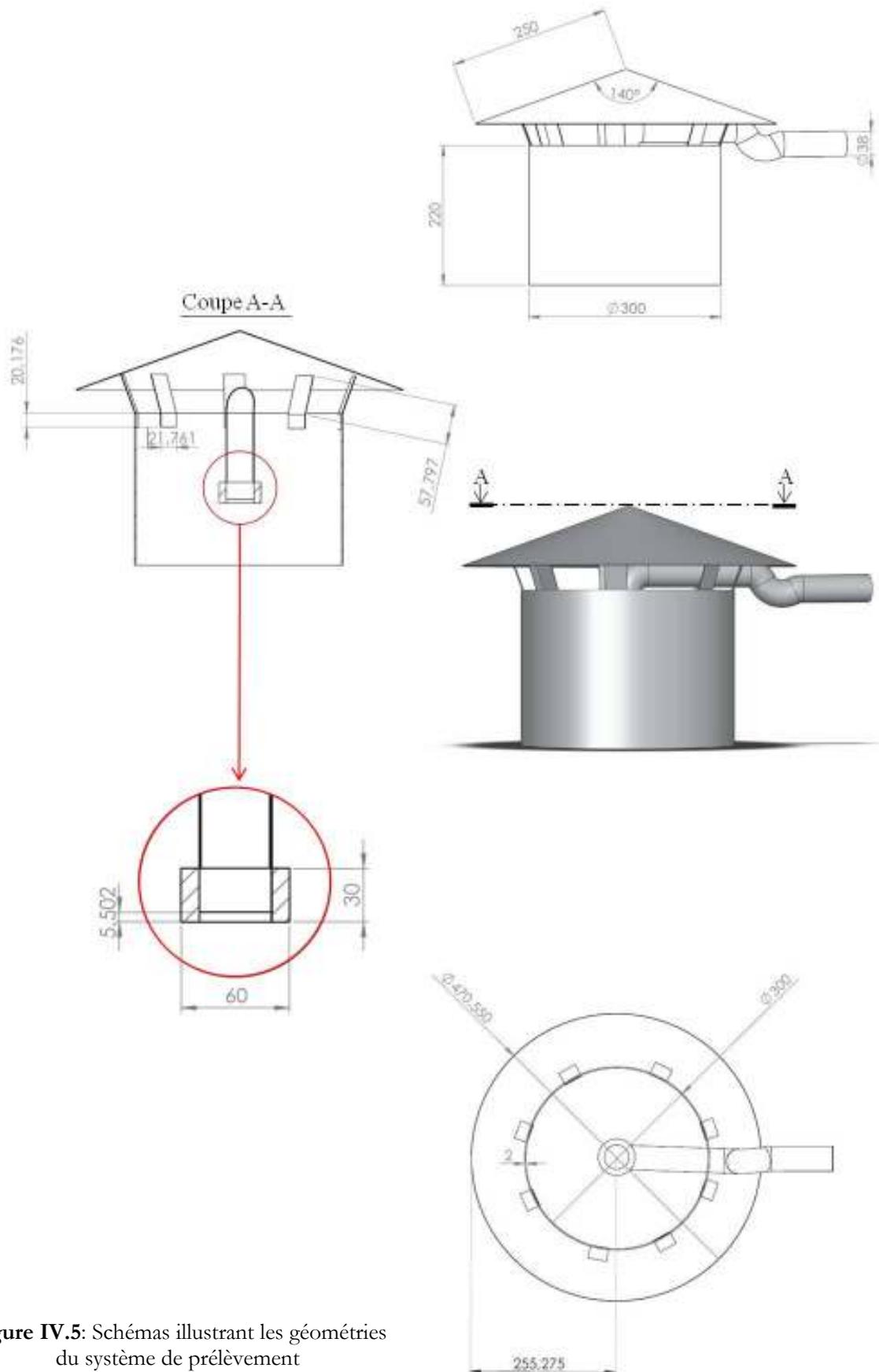


Figure IV.5: Schémas illustrant les géométries du système de prélèvement

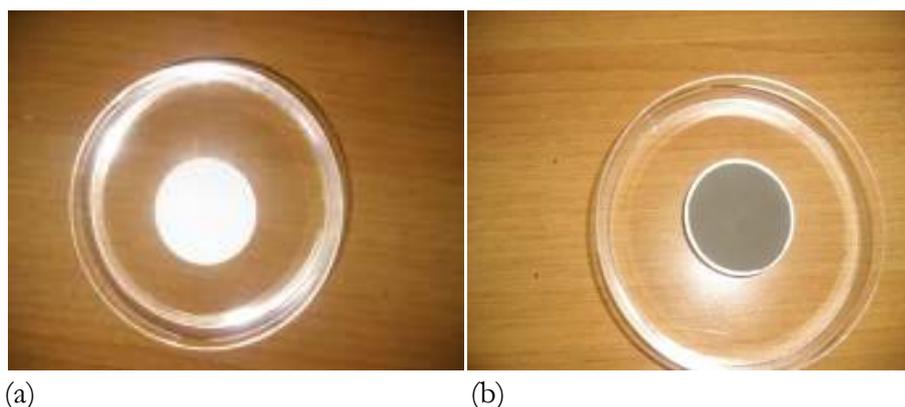
### IV.2.2. Le média filtrant

Le choix des filtres utilisés pour le prélèvement est primordial. Deux phénomènes peuvent résulter d'un mauvais choix:

- Le colmatage du filtre ;
- La contamination de l'échantillon par des teneurs en métaux issues du filtre.

Pour sélectionner un filtre, nous utilisons les critères suivants:

- L'efficacité de la collecte des poussières totales qui doit être supérieure à 99% ;
- La résistance au colmatage ;
- La résistance mécanique : le filtre doit être suffisamment résistant pour minimiser les fuites ;
- La stabilité chimique: le filtre ne doit pas réagir avec les particules et les composés chimiques échantillonnés ;
- La stabilité à la température: les filtres doivent être stables à différentes températures ;
- La concentration du blanc: il doit comporter les composés à analyser dont les concentrations doivent être inférieures à la limite de détection ;
- Le coût.



**Figure IV.6:** Les filtres en nitrate de cellulose avant et après collecte des aérosols: (a) Filtre avant prélèvement ; (b) Filtre après prélèvement

Après l'échantillonnage, nous avons quantifié les PTS dans l'air échantillonné à l'aide d'une balance analytique dotée d'une précision de 0,01mg.

### IV.2.3. Le réacteur nucléaire NUR de Drarïa

Nous avons opté pour l'analyse de nos échantillons (filtres) la méthode d'analyse par activation neutronique en se basant sur ses nombreux avantages (la haute sensibilité, la non destruction de l'échantillon, multi-élémentaire...). L'analyse s'est déroulée au niveau des canaux d'irradiation du réacteur nucléaire NUR de Drarïa.

Le réacteur nucléaire est un dispositif de contrôle des réactions en chaîne, il est de très loin la meilleure source de neutrons avec un flux allant jusqu'à  $10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>.s, pouvant produire un faisceau de neutrons très intense avec différentes types d'énergie (thermique, épi thermique et rapide).

Le réacteur NUR est un réacteur de recherche ouvert de type piscine, doté d'une grande flexibilité expérimentale, sa puissance nominale est de un (01) Mégawatt. Le flux neutronique thermique peut atteindre une intensité de  $10^{13}$  n / cm<sup>2</sup> .sec .

Le réacteur dispose de sites d'irradiation verticaux dans le cœur et dans la colonne thermique, et cinq canaux d'irradiation horizontaux.

Les autres principaux constituants du réacteur nucléaire NUR sont :

- Le cœur ;
- Le système de refroidissement ;
- La protection biologique ;
- Les canaux d'irradiation.

Le transfert des échantillons vers les sites d'irradiations s'effectue soit par voie manuelle, ou par voie pneumatique. La voie manuelle est utilisée pour les longues durées d'irradiation pour l'analyse des radioéléments de longue période tel que le fer, le sélénium ou le cobalt. L'analyse des radioéléments de courte période (Chlore, Manganèse, Vanadium,...) nécessite l'utilisation de l'un des deux systèmes de convoyages rapides suivants :

1. Le système de convoyage pneumatique rapide est utilisé pour le transfert des échantillons de la salle de stockage (2.9) vers le canal H9 situé dans la cage centrale. Cette voie d'irradiation convient très bien pour l'exploitation des réactions à seuil avec les neutrons rapides FNAA<sup>8</sup> ou les réactions de capture radiative avec les neutrons thermiques ENAA<sup>9</sup>. Les niveaux de flux des neutrons rapides et épi thermiques y sont relativement élevés comparativement aux sites situés à la périphérie du cœur.

2. Le système de convoyage pneumatique rapide est utilisé pour le transfert des échantillons de la salle de stockage (2.10) vers la colonne thermique. Ce site situé à la périphérie du cœur présente un rapport flux thermique sur flux rapide très élevé minimisant ainsi les réactions d'interférences dues aux neutrons rapides.

L'acquisition des données d'irradiation est faite par spectrométrie gamma.

#### **IV.2.4. La chaîne de spectrométrie gamma**

Comme illustré par la figure IV. 7, la chaîne de spectrométrie gamma située à proximité du dispositif de réception des capsules irradiées est composée de plusieurs modules électroniques :

- *Source de refroidissement du cristal* : l'azote liquide ;
- *Le détecteur* : cristal de type HP Ge (Germanium de haute pureté) ;
- *Le préamplificateur* : placé à proximité du cristal, son rôle est de fournir une impulsion de tension qui peut être traité par l'amplificateur à partir des charges collectées sur les électrodes du détecteur ;
- *La haute tension* : environ 2000V, son rôle est de polariser le SC afin d'obtenir une zone désertée importante dans le cristal HP Ge ;

---

<sup>8</sup>Fast Neutron Activation Analysis.

<sup>9</sup>Epithermal Neutron Activation Analysis.

- *L'amplificateur* : améliore la précision de mesure en portant le signal au niveau requis par l'échelle d'entrée de l'élément final de la chaîne ;
- *Le convertisseur analogique digital (numérique) ADC* : reçoit à son entrée une tension analogique  $V_i$ , et délivre à la sortie un signal numérique correspondant, selon un code binaire déterminé à la valeur numérique  $N$  associée à  $V_i$  ;
- *L'analyseur multicanal MCA* : sélectionner les impulsions suivant leurs amplitudes.

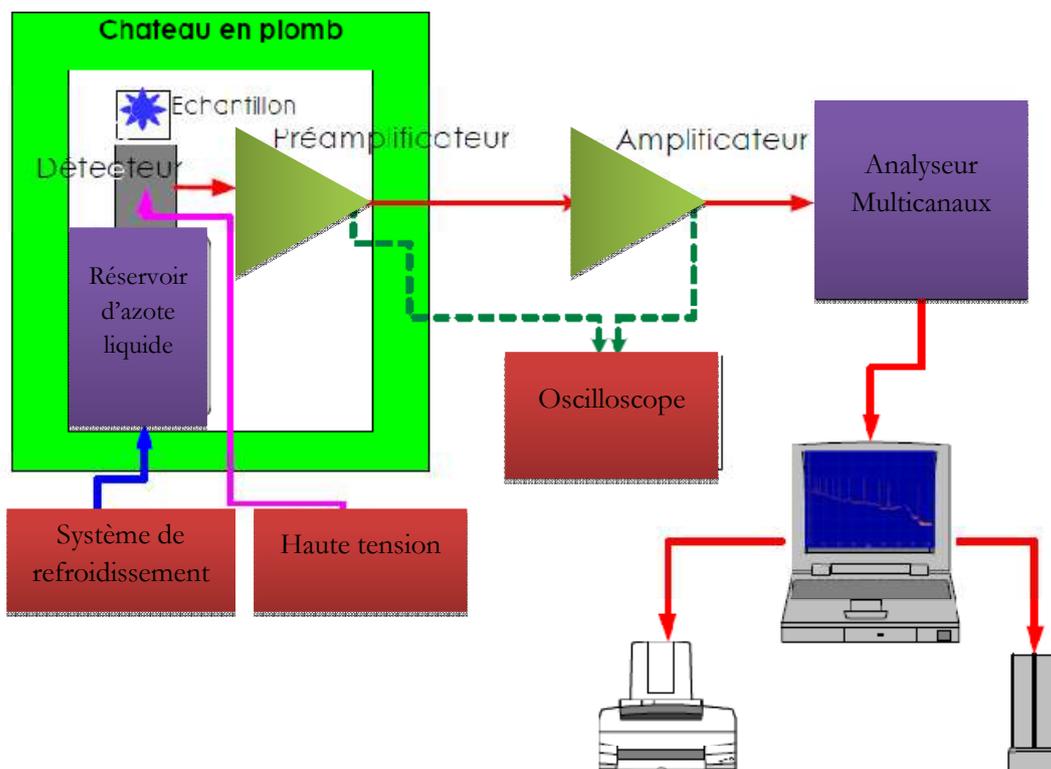


Figure IV.7: Schéma de la configuration d'une chaîne de spectrométrie gamma



**Figure IV.8:** Chaîne de spectrométrie gamma

### IV.3. Méthodes

#### IV.3.1. Echantillonnage

Nous avons fixé le débit de prélèvement de l'air à  $1\text{m}^3/\text{h}$ , l'équivalent de la respiration humaine, pour pouvoir évaluer le risque de l'exposition des personnes à cette pollution vu que notre site d'étude est un site urbain. Nous avons effectué un prélèvement chaque 48 heures. Afin de donner une bonne interprétation des résultats, nous avons mentionné durant la période du prélèvement, toute remarque pouvant influencer les résultats (pluie, neige, vent violent...),

La collecte des aérosols a été faite sur des filtres membranaires (en nitrate de cellulose) ouverts sans coupure granulométrique précise, de porosité de  $0,8\ \mu\text{m}$  (type AA) dotés d'un diamètre de 37 mm. Ces filtres répondaient à toutes les exigences requises (voir chapitre II.1.5).

#### IV.3.2. Etude des teneurs en PTS

A l'aide d'une balance analytique de précision  $0,01\text{mg}$ , nous avons pesé le filtre neuf (avant prélèvement) qui va être placé dans le dispositif d'échantillonnage. Après échantillonnage, le volume d'air aspiré est enregistré puis les filtres sont conditionnés par exposition constante à une température ( $20 \pm 5\ ^\circ\text{C}$ ) et d'humidité ( $50 \pm 2\%$ ) pendant environ 24 h avant la pesée.

Les filtres sont pesés avant et après la collecte des aérosols en utilisant une balance analytique de précision de  $0,01\ \text{mg}$  puis stockés à température ambiante et à l'abri de l'humidité dans des dessiccateurs. Les concentrations de PTS en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , sur les filtres chargés ont été déterminées par gravimétrie (*Bouhila et al. 2012 ; Zhang et al., 2010*).

La concentration des TSP dans l'air est calculée par l'équation suivante :

$$PTS(\mu\text{g} / \text{m}^3) = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 10^3 \quad (\text{IV.1})$$

$PTS$  : Concentration des particules en suspension totales dans l'air ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

$m_1$  : Masse du filtre avant prélèvement (mg).

$m_2$  : Masse du filtre après prélèvement (mg).

$V$  : Volume d'air aspiré.

#### IV.3.3. Etude des teneurs en ETM associés aux PTS

L'utilisation de la méthode absolue n'était pas pratique à cause de l'imprécision de la connaissance de la fluctuation du flux neutronique  $\Phi$  dans l'espace et dans le temps, nous avons utilisé la méthode relative selon le mode opératoire entièrement détaillé dans *Revel et Ayrault (2000)* et cité dans le Chapitre II.2.2.6. Le principe de quantification des éléments retenus dans les filtres repose sur des standards qui servent comme références pour le calcul des concentrations en polluants dans les échantillons, l'emploi de plusieurs standards dans une telle expérience est très utile pour pouvoir confirmer la concentration d'un élément par rapport à plusieurs références, les trois standards utilisés sont :

1. GSV4 : feuilles de thé chinois.
2. AIEA-SI-1 : sol.
3. AIEA-Soil-7: sol.

4. NIST : sol.

La mise en pratique de cette technique d'analyse s'est déroulée au niveau des canaux d'irradiation du réacteur nucléaire NUR de Draria.

#### **IV.3.3.1. Le conditionnement des échantillons pour l'AAN**

Tous les réactifs utilisés dans l'expérience sont au moins de grade analytique. Des échantillons de CRM ont été préparés avec le même niveau de précision. En raison du coût élevé de CRM, l'exactitude de l'AANI appliquée à nos échantillons d'air, a été testé en utilisant des matériaux de référence d'origine environnementale qui sont intensivement utilisés dans notre laboratoire.

En effet, dans chaque cas et en fonction de l'élément à analyser, plusieurs CRM sont fréquemment utilisées dans notre laboratoire, parmi lesquels l'AIEA-SI-1, AIEA-Soil-7 obtenue à partir de l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA). Dans chaque expérience, un CRM a été utilisé comme témoin et l'autre en tant que comparateur. Les détails concernant les critères de qualification tels que recommandés et les concentrations en éléments se trouve dans les fiches de référence correspondantes (*Fiche de référence, AIEA-Soil-7, 2000 ; Fiche de référence, AIEA-SI-1 1999*).

Le conditionnement des échantillons est une étape nécessaire avant l'irradiation des échantillons. Pour l'analyse des éléments de moyenne (Br, Sb, La, Na, Mo, As, K, Ca et Sm) et longue période (Eu, Hf, Sc, Ce, Cr, Sr, Zn, Co, Fe, Gd, Cs, Se et Cd), le conditionnement des échantillons et standards se fait dans des enveloppes en aluminium de haute pureté nucléaire (99,99%) (*Avino et al, 2013 ; Yli-Tuomi et al., 2003*); alors que pour les éléments de courte période (Cl, Mn et V), le conditionnement et l'arrangement se fait dans du plastique de haute densité.

Pour éviter toute contamination des échantillons et des standards avant leur irradiation, la manipulation des échantillons s'est déroulée dans des conditions strictes de propreté en suivant les étapes suivantes :

- Chaque filtre est coupé en deux parties avec des ciseaux en céramique très propres, une moitié de filtre est utilisée dans le processus l'AANI et l'autre moitié est archivée ;
- Chaque filtre et standard est pesé avec une balance analytique dotée d'une précision de 0,01mg ;
- Les filtres sont coupés en deux morceaux égaux, une partie destinée à l'irradiation et l'autre partie à conserver (une étude antérieure à montrer que la répartition des ETM sur le filtre est homogène) ;
- Des rectangles de dimensions 3x2,5cm d'aluminium de haute pureté nucléaire ont été découpés, nettoyés plusieurs fois avec de l'acétone, laissés à sécher et mises sous forme d'enveloppes puis encodées par le même code que celui de l'échantillon ;
- Chaque enveloppe est pesée à vide, puis la moitié du filtre a été chargée dans cette dernière ;
- Chaque standard est chargé dans une autre enveloppe ;
- Une fiche de pesée est établie pour chaque expérience.

### IV.3.3.2. L'irradiation

Les concentrations en élément trace sont déterminées par AANI selon le mode opératoire entièrement détaillé dans *Revel et Ayrault (2000)*.

Pour l'irradiation neutronique, les filtres ont été enveloppés dans des films en polyéthylène ultra-pure pour des irradiations de courtes durées puis dans des films en aluminium de haute pureté (99,999%) pour des irradiations de longues durées. Ces deux matériaux peuvent être obtenus en forme très pure et la radioactivité induite de ces matériaux est de très de courte période et donc diminue rapidement après l'irradiation. Les masses irradiées peuvent varier de quelques milligrammes à quelques grammes et même plus si le dispositif d'irradiation le permet (*Pilotis et al., 1996*).

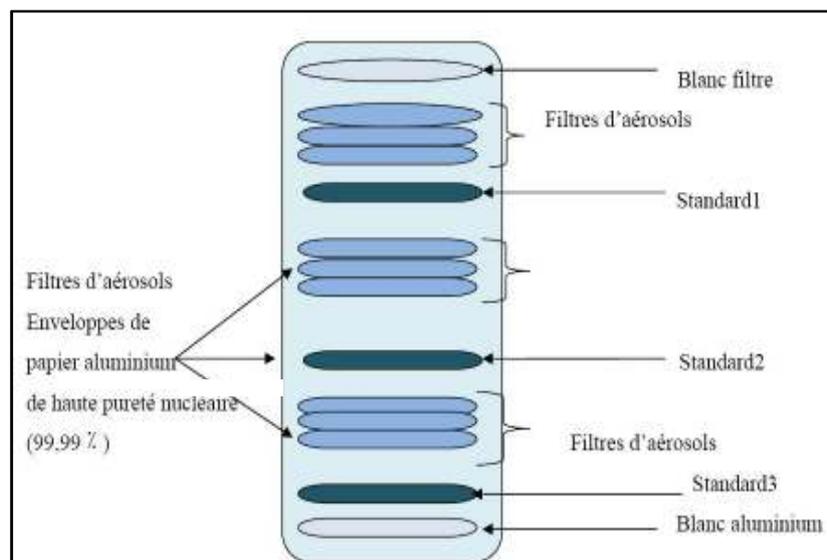
Les enveloppes d'aluminium de haute pureté contenant les échantillons et les standards ont été rassemblées dans des capsules destinées à l'irradiation (Figure IV.9). Chaque capsule relative à une expérience identifiée par le laboratoire contenait entre 18 et 20 échantillons.

Les données d'irradiation dans le cœur du réacteur nucléaire NUR sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau IV.1:** Protocole d'irradiation et de comptage pour l'analyse des éléments

Expérience	Flux neutron ( $n.cm^{-2}S^{-1}$ )	$T_i$	$T_d$	$T_c$	Eléments déterminés
1	$1 \times 10^{13}$	100s	300s	300s	Cl, V, Mn
2	$1 \times 10^{13}$	6h	4j	5000s	Br, Sb, La, Na, Mo, As, K, Ca et Sm
3	$1 \times 10^{13}$	6h	20j	5000s	Eu, Hf, Sc, Ce, Cr, Sr, Zn, Co, Fe, Gd, Cs, Se et Cd

NB:  $T_i$ ,  $T_d$ ,  $T_c$  sont respectivement: le temps irradiation, le temps de décroissance et le temps de comptage.



**Figure IV.9:** Schéma de conditionnement des échantillons dans la capsule destinée à l'irradiation : cas des éléments de moyenne et longue période

### **IV.3.3.3. La décroissance radioactive des échantillons irradiés**

A la fin de l'irradiation, les capsules sont radioactives, les radioprotectionnistes examinent le taux de la radioactivité émise par chaque capsule pour juger si la capsule est manipulable ou pas, deux conditions primordiales sont à respecter :

- Avoir une activité suffisante pour la mesure.
- Assurer la radioprotection du personnel manipulateur.

Concernant l'analyse des éléments de courte période, l'acquisition des spectres gamma suit immédiatement l'irradiation ; par contre, concernant les autres éléments, le temps de la décroissance radioactive des éléments de moyenne période a été de 4 jours et de 20 à 30 jours pour les éléments de longue période.

### **IV.3.3.4. L'étalonnage de la chaîne de spectrométrie gamma**

A la fin de l'irradiation, si les capsules sont manipulables, elles sont renvoyées vers la cellule « Spectrométrie » pour l'analyse des émissions gamma en utilisant la spectroscopie gamma.

Une bonne mesure spectroscopique dépend de la calibration de la chaîne de mesure qui se déroule comme suit :

- L'étalonnage de l'amplificateur en utilisant une source de cobalt-60 nécessaire pour l'analyse du spectre ;
- L'étalonnage en énergie : l'analyse du spectre nécessite l'alignement respectif des raies de la source d'étalonnage qui émet des photons gamma d'énergies connues aux canaux correspondants. Nous avons utilisé comme source de calibration la source d'Eu-152 qui couvre toute la gamme d'énergie qui nous intéresse [0, 2000 keV] ;
- L'étalonnage en efficacité : Pour une chaîne de spectroscopie, la connaissance de l'efficacité permet de retrouver l'activité d'une source radioactive ou, dans le cas de l'analyse par activation neutronique par voie absolue, de déterminer la concentration d'un élément dans l'échantillon ; en effet, lorsqu'il n'est pas possible d'appliquer la procédure relative en raison de l'absence du standard adapté au spécimen à doser, on applique la voie absolue qui nécessite la détermination de l'expression de l'efficacité. Elle est aussi utilisée pour établir des prévisions de comptage et déterminer les conditions de l'expérience telle que la durée d'irradiation, le niveau de flux et la durée de décroissance ;

### **IV.3.3.5. L'acquisition des données d'irradiation**

L'efficacité de la chaîne de détection est fonction de l'énergie du photon gamma ( $\gamma$ ) et de la distance source-détecteur (géométrie) (Figure IV.10).

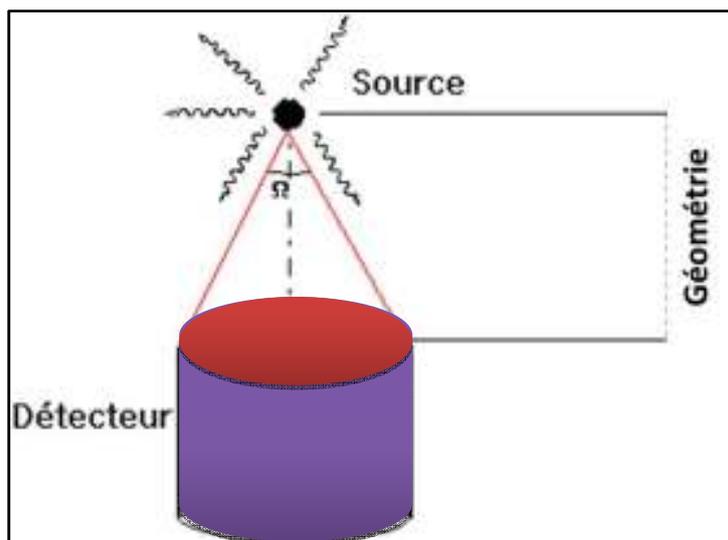


Figure IV.10: Schéma de la géométrie (source-détecteur).

Concernant l'analyse des éléments de moyenne période, les échantillons et les étalons ont été irradiés simultanément pendant 6 h, puis refroidi pendant 4 jours et la radioactivité a été mesurée pendant une durée de 5000 s par échantillon. Ensuite, ces mêmes échantillons ont été refroidis 4 semaines et la mesure a été effectuée de nouveau pour estimer l'activité associée aux radio-isotopes de longue vie.

Afin de permettre la désintégration des radio-isotopes et la manipulation de l'échantillon à faible dose sans éviter la disparition des radionucléides dans le bruit de fond, un temps de refroidissement optimal a été choisi. Les mesures de radioactivité ou les rayonnements gamma ont été réalisées en utilisant un spectromètre avec un détecteur de HPGe (Canberra) doté d'un Logiciel gamma Vision, version 6.08 (EG & G ORTEC). La résolution est de 1,90 keV sur la ligne 1332,5 keV de  $^{60}\text{Co}$  avec une efficacité de  $\sim 30\%$ . Le logiciel prend en compte les pertes de désintégration et applique des facteurs d'étalonnage pour estimer le contenu des éléments souhaités.

Lors de la mesure par spectrométrie gamma, il est possible que l'activité soit élevée, cependant, les pertes de temps morts ont été limitées à 7%. Bien que les nouveaux instruments et logiciels de mesure permettent automatique la correction du temps mort, il est nécessaire de réduire au minimum ce temps mort en agissant sur les conditions de mesure telles que la distance source / détecteur ou le temps de décroissance (*Greenberg et al., 2011*).

L'activité correspondant à chaque radionucléide est mesurée, corrigée pour la décroissance puis introduite dans la formule de quantification des éléments pour l'estimation des concentrations de chaque élément individuellement. Les équations utilisées pour calculer la concentration d'un élément dans un échantillon inconnu par rapport à un standard en utilisant Microsoft Excel sont largement détaillées dans les chapitres II et IV.

Les spectres, résultants de l'analyse (voir annexe1), fournissent des données concernant :

- Les taux de comptage, appelé *NET*, qui représentent la surface des pics de l'élément détecté ;

- Les énergies des pics émis ;
- Les temps de décroissances radioactives.

#### IV.3.3.6. Analyse qualitative des ETM

A l'aide des abaques (voir annexe 2) qui associent chaque énergie à un radio-isotope, nous avons traduit ainsi nos spectres. Dans plusieurs cas, des problèmes d'identification et d'interprétation des résultats bruts peuvent être posés, citons à titre d'exemple le phénomène d'interférences : nous nous retrouvons face à ce problème d'interprétation quand deux éléments différents émettent des photons gamma de même énergie (*Adams and Dams, 1970*) Exemple : l'interférence entre le Sélénium et le Mercure, émettent tout les deux des photons gamma d'une énergie de 279 keV.

#### IV.3.3.7. Analyse quantitative des ETM

Une fois un élément déterminé, son NET et son temps de décroissance radioactive sont utilisés pour le calcul de sa concentration.

Pour le calcul, l'équation (II.14) de la méthode relative est adaptée comme suit :

$$C_e (\text{ng} / \text{m}^3) = C_s \cdot m_s \cdot \frac{NET_e \cdot e^{\lambda \cdot t_{de}}}{NET_s \cdot e^{\lambda \cdot t_{ds}}} \cdot \frac{2}{V} \quad (\text{IV.2})$$

$C_e$  : Concentration de l'élément dans l'échantillon ( $\text{ng} / \text{m}^3$ ).

$C_s$  : Concentration de l'élément dans le standard ( $\mu\text{g} / \text{g}$  de standard).

$m_s$  : Masse du standard (mg).

$NET_e$  : Net de l'élément dans l'échantillon.

$NET_s$  : Net de l'élément dans le standard.

$t_{de}$  : Temps de décroissance de l'élément dans l'échantillon (s).

$t_{ds}$  : Temps de décroissance de l'élément dans le standard (s).

$V$  : Volume d'air aspiré ( $\text{m}^3$ ).

*Facteur 2* : Car nous avons analysé que la moitié du filtre.

### IV.3.4. Evaluation des données statistiques et calcul des Facteurs d'Enrichissements (EF)

#### IV.3.4.1. Equation d'erreurs sur les PTS

Lors de la détermination des teneurs en PTS, l'erreur relative à cette détermination est liée aux matériels utilisés et au manipulateur, nous avons utilisé une balance analytique de précision de 0,1mg et un volumètre.

En se référant à l'équation (IV.1), l'erreur sera calculée comme suit :

$$\Delta PTS (\mu\text{g} / \text{m}^3) = PTS \cdot (0,1 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}) \quad (\text{IV.3})$$

$PTS$  : Concentration des PTS ( $\mu\text{g} / \text{m}^3$ ).

*Facteur 0,1* : Erreur systématique de la balance (mg)

Facteur  $\sqrt{\frac{2}{3}}$  : Variance sur l'erreur de la balance (marge de confiance de 95%).

#### IV.3.4.2. Equation d'erreurs sur les ETM

La détermination des teneurs en ETM dans nos échantillons s'est basée sur l'équation de la méthode relative, l'erreur sur cette quantification est liée aux instrumentations (balance, chaîne de spectroscopie gamma,...), la relation de calcul d'erreur sur les ETM est donnée par la relation suivante :

$$\Delta C_e = C_e \sqrt{\left(\frac{\Delta C_s}{C_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta NET_e}{NET_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta NET_s}{NET_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_s}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_e}{m_e}\right)^2} \quad (IV.4)$$

$\Delta C_e$  : Erreur sur concentration de l'élément dans l'échantillon ( $\mu\text{g/g}$  d'échantillon).

$\Delta C_s$  : Erreur sur concentration de l'élément dans le standard ( $\mu\text{g/g}$  de standard).

$\frac{\Delta m_s}{m_s}$  : Rapport : erreur sur la pesé du standard sur la masse du standard.

$\frac{\Delta m_e}{m_e}$  : Rapport : erreur sur la pesé de l'échantillon sur la masse de l'échantillon.

$\frac{\Delta NET_s}{NET_s}$  : Rapport : erreur sur le NET du standard sur le NET du standard.

$\frac{\Delta NET_e}{NET_e}$  : Rapport : erreur sur le NET de l'échantillon sur le NET de l'échantillon.

#### IV.3.4.3. Calcul des Z- scores

Pour plus de précision dans la représentation des résultats, nous avons utilisé la notion de Z- score qui exprime l'écart par rapport à la valeur moyenne, en déviation standard.

Lors de l'analyse, des éventuelles erreurs (instrumentales, erreur de prise d'échantillons, dilutions, etc...) peuvent survenir. Ces erreurs concernent aussi bien l'analyse des échantillons comme celle des étalons internes. En effet, en travaillant dans les mêmes conditions opératoires, il est possible de s'affranchir de ces variations.

La méthode d'Analyse par Activation Neutronique par voie relative nécessite l'utilisation de réactifs de référence (CRM). Pour vérifier la précision des résultats de l'étude quantitative des ETM, plusieurs standards sont utilisés dans une même expérience d'irradiation, l'un servira de standard et les autres de comparateurs. Ceci nous permettra de réaliser un étalonnage interne à l'expérience pour voir l'écart entre les résultats expérimentaux.

La notion de Z-score permet de dire à combien d'écart, en dessus ou en dessous de la valeur cible, se situe un résultat d'une série de données. Ainsi, un score positif indique une donnée ci-dessus de la moyenne, tandis qu'un score négatif indique une donnée ci-dessous de la valeur cible. Il est une grandeur sans dimension obtenu en soustrayant la moyenne de la

population à partir d'un score brut individuelle, puis en divisant la différence par l'écart type de la population.

Un Z-score de 3 signifie que la valeur mesurée est distante de 3 écarts-types de la valeur cible. Si la distribution des valeurs est normale, la probabilité de trouver une valeur distante de plus de 3 écarts-types n'est que de 0,13 %. On considère alors que cette différence ne peut s'expliquer par les seules fluctuations statistiques. Le résultat est alors "hors limites" (*Albe, 2009*).

Ce score est le plus souvent utilisé pour comparer un échantillon à un écart-type normal (*norme ISO/CEI 43-1:1997*). Le Z-score est uniquement défini si l'on connaît les paramètres de la population : valeurs moyennes expérimentales, valeurs moyennes de référence et les incertitudes correspondantes.

Dans cette étude, les valeurs de Z- score sont calculées selon l'équation suivante:

$$Z - score = \frac{X_{Lab} - X_{Ref}}{U} \quad (IV.5)$$

$X_{Lab}$ ,  $X_{ref}$ , et  $U_{ref}$  sont respectivement : le résultat expérimental, la valeur de référence (valeur cible) et l'incertitude liée à la valeur de référence.

Les valeurs relatives à  $X_{ref}$ , et  $U_{ref}$  sont données par le fournisseur des standards internationaux CRM, utilisés dans l'expérience.

Le Z-score donne l'écart relatif entre la valeur mesurée par le laboratoire et la valeur cible. Le Z-score est une grandeur sans unité. Un signe négatif indique que la valeur mesurée est inférieure à la valeur cible, un signe positif que la valeur mesurée est supérieure à la valeur cible.

Un Z-score de 3 signifie que la valeur mesurée est distante de 3 écarts-types de la valeur cible. Si la distribution des valeurs est normale, la probabilité de trouver une valeur distante de plus de 3 écarts-types n'est que de 0,13 %. On considère alors que cette différence ne peut s'expliquer par les seules fluctuations statistiques. Le résultat est alors "hors limites".

#### IV.3.4.4. Calcul des Limites de Détection (LD)

La limite de détection reflète le niveau de concentration le plus faible, statistiquement différent des blancs, a été déterminée par la sélection de la concentration légèrement supérieur à la plus faible concentration de la ligne standard. Dans notre cas, les limites de détection pour les différents éléments ont été calculées selon la loi de Curie (*Curie, 1968*), avec un déductible de 10% l'incertitude. Pour la mesure de la radioactivité, la limite de détection (LD) est le signal minimal pouvant être détecté au-dessus du bruit fond au niveau d'un intervalle de confiance de 95%, donnée par l'équation proposé par Curie:

$$LD = 2.71 + 4.71\sqrt{B} \quad (IV.6)$$

Où B: est la valeur du bruit de fond.

Pour chaque élément et à l'énergie en keV utilisée pour le calcul, cette formule nous donne la limite de détection du bruit de fond en termes de signal. Ensuite, en utilisant Microsoft Excel, les résultats obtenus sont introduits dans l'équation de calcul des concentrations habituelle au niveau du processus de calcul pour obtenir les valeurs respectives en ng/m<sup>3</sup> pour chaque élément.

#### IV.3.4.5. Etude de corrélation entre les éléments

L'étude de corrélation entre les éléments a été effectuée en utilisant IBMSPSS Statistiques pour Windows, version 19 (IBM Corp., Armonk, NY, USA).

Une matrice de corrélation de Pearson entre les différents couples de métaux étudiés a été obtenue (Tableau IV.7). Cette matrice nous donne les coefficients de corrélation (ou coefficient de Pearson) suivant la méthode de l'analyse en composante principale. La corrélation est établie si le coefficient est supérieur à 0.5 et plus le coefficient se rapproche de 1 plus elle devient significative.

#### IV.3.4.6. Détermination des Facteurs d'Enrichissements (EF)

Pour estimer qu'un taux de tel ou tel élément est anormalement élevé dans un compartiment de l'environnement, ce qui peut être un indice de pollution; on se réfère à la valeur moyenne de l'abondance moyenne globale normalisée d'un élément dans la roche de la croûte terrestre. Ceci est utilisé pour le calcul du facteur d'enrichissement (EF) d'un élément chimique donné. Les Facteurs d'Enrichissement ont été calculés à partir des concentrations élémentaires comme suit:

$$EF = \frac{(C_E / C_R)_{\text{échantillon}}}{(C_E / C_R)_{\text{croûte terrestre}}} \quad (IV.7)$$

Le Facteur d'Enrichissement est donné par le calcul du double rapport des concentrations de l'élément d'intérêt dans l'échantillon et la référence au niveau de l'échantillon divisé par le même rapport de concentrations du même élément présent dans la croûte terrestre (**Senaratne, 2004**). Où  $C_E$  est la concentration de l'élément  $e$  choisi, et  $C_R$  est la concentration de l'élément de référence. Le rapport  $(C_E / C_R)_{\text{échantillon}}$  est calculé sur la base de l'échantillon par contre le rapport  $(C_E / C_R)_{\text{croûte terrestre}}$  est calculé sur la base de la croûte terrestre qui signifie l'abondance d'un élément et qui donné dans le Manuel CRC (**Lied, 2005**). En supposant que tout le fer et le scandium déterminés dans les particules en suspension sont d'origine terrestre, l'EF a été calculé pour chaque élément détecté en utilisant Sc et Fe comme éléments de référence.

## IV.4. Résultats et discussions

### IV.4.1. Test de performance du dispositif du prélèvement des PTS

Pour pouvoir quantifier les PTS et ETM et dire que les particules et éléments associés, retenues dans le filtre pendant l'aspiration ne sont à l'origine qu'à cette dernière et non pas au vent infiltré dans le système de prélèvement, nous avons simulé le fonctionnement de notre échantillonneur en lui imposant une contrainte de vent égale à 60m/s dans les trois directions  $(x, y, z)$ . Cette simulation a été faite avec le logiciel professionnel SolidWorks 2010–Flow Simulation. La figure IV.11 résume le résultat de la simulation de la circulation d'air au niveau de site de prélèvement.

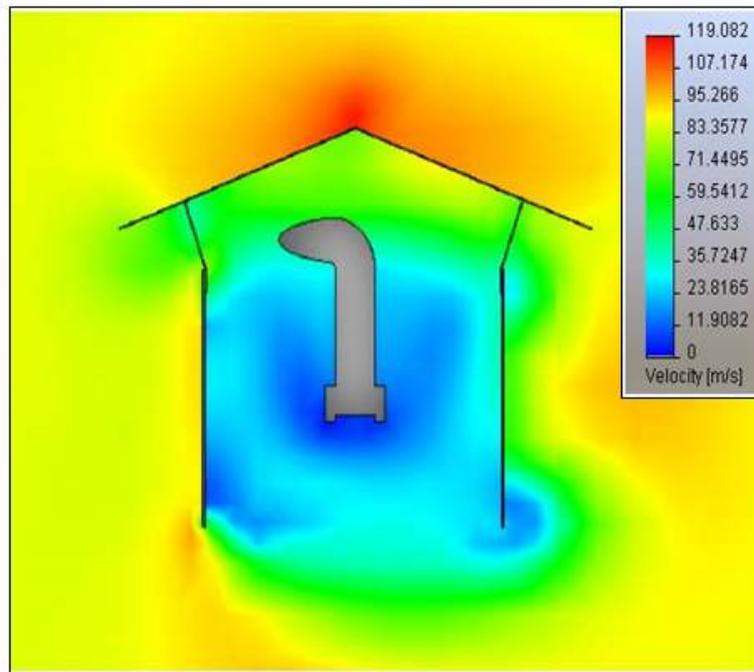


Figure IV.11: Simulation de la circulation d'air au niveau de site de prélèvement

On remarque que la vitesse de pénétration du vent jusqu'au filtre est égale à **zéro**, donc les particules retenues ne sont à l'origine que de l'aspiration.

### IV.4.2. Etude des teneurs en PTS

Les concentrations de PTS sont quantifiées par la méthode gravimétrique et des variations significatives dans les concentrations ont été observées (Figure IV.12). La concentration minimale quotidienne de  $3,8 \mu\text{g} / \text{m}^3$  est obtenue le dimanche 18/08/2011; tandis que la concentration la plus élevée, qui est de  $81,1 \mu\text{g} / \text{m}^3$ , est observée le mardi 30/11/2011.

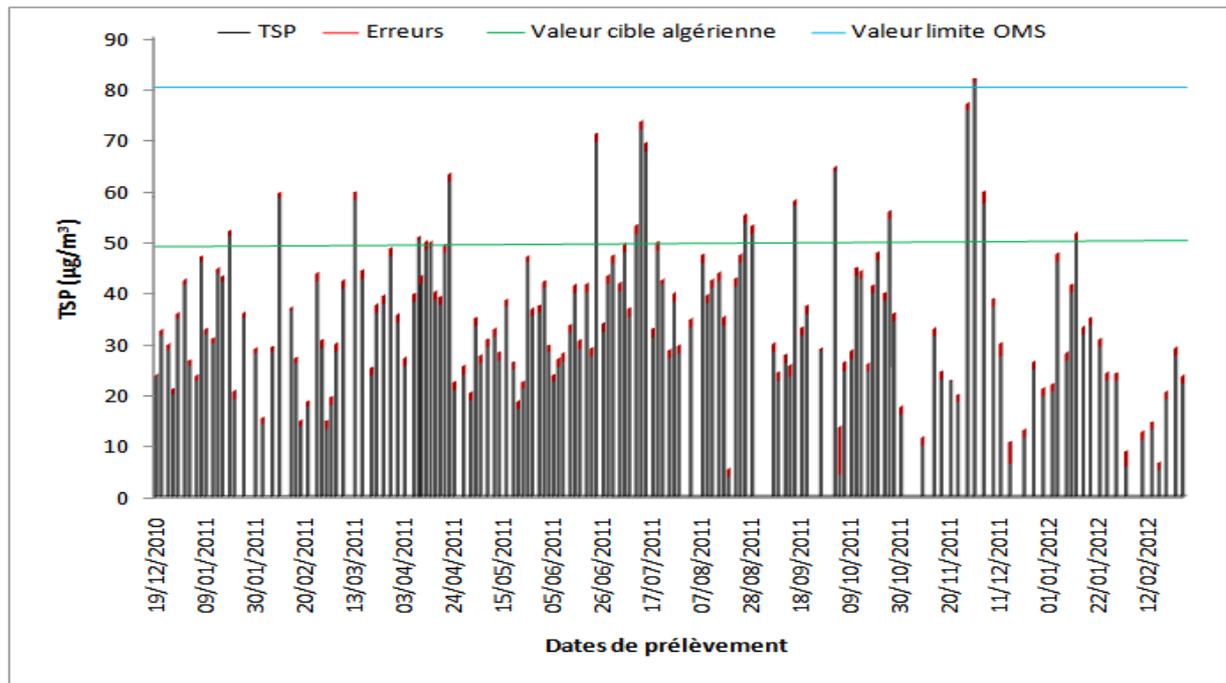


Figure IV.12: Concentrations des PTS au cours du temps

Par rapport aux niveaux enregistrés dans un autre site dans le centre d'Alger (avec une valeur annuelle moyenne de  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) où la densité humaine et le trafic est plus élevé (*Bouhila Khodja, 2009 ; Belamri et al., 2009*), nos valeurs de PTS (avec une valeur moyenne annuelle de  $34,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sont beaucoup plus faibles. En fait et en tenant compte de la législation algérienne relative aux particules en suspension dans l'air, nous remarquons que 88% des valeurs des PTS enregistrées sont inférieures à la valeur cible Algérienne ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), alors que 99.3% des valeurs de PTS sont inférieures à la valeur limite ( $80 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ) de l'organisation mondiale de la santé (OMS).

Les particules en suspension totales sont un groupe très hétérogène dont la qualité sur le plan biologique physiques, chimiques est variable en fonction des sources d'émission soit lointaines et / ou locale ainsi que les conditions climatiques (*Masclet, 2005*), en particulier la puissance et la direction des vents qui dispersent les polluants résultant en des variations quotidiennes de valeurs de PTS (*Cloquet et al., 2006*). Par exemple, les vents forts caractérisant les jours: 18/08/2011 et 10/04/2011 ont conduit à la dispersion des polluants, expliquant ainsi la très faible teneur correspondante en PTS ( $3,8$  et  $4,3 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ) ces jours-ci.

En effet, il est bien connu que des vitesses de vent faibles sont responsables de l'augmentation des concentrations en PTS (*Ezaz et al. 2015*). Toutes les valeurs de PTS ne dépassent pas celle limitée par l'OMS sauf celle relative à la journée du 30/11/2011.

En comparant ces résultats avec ceux d'un autre site urbain (Alger centre), nous pouvons dire que la pollution atmosphérique en PTS à Draria n'est pas inquiétante.

Tableau IV.2: Comparaison des PTS à Draria et à Alger centre

Site	Concentration des PTS ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
	Minimale	Moyenne	Maximale	Ecart type
Draria (zone d'étude)	3,84	34,88	81,07	14.38
Alger centre	35	80	164	31

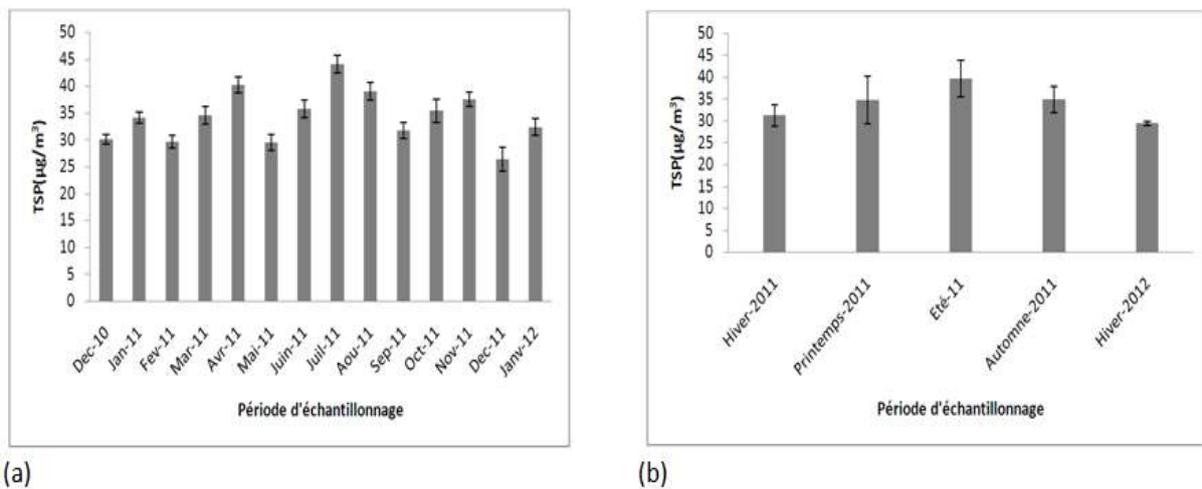
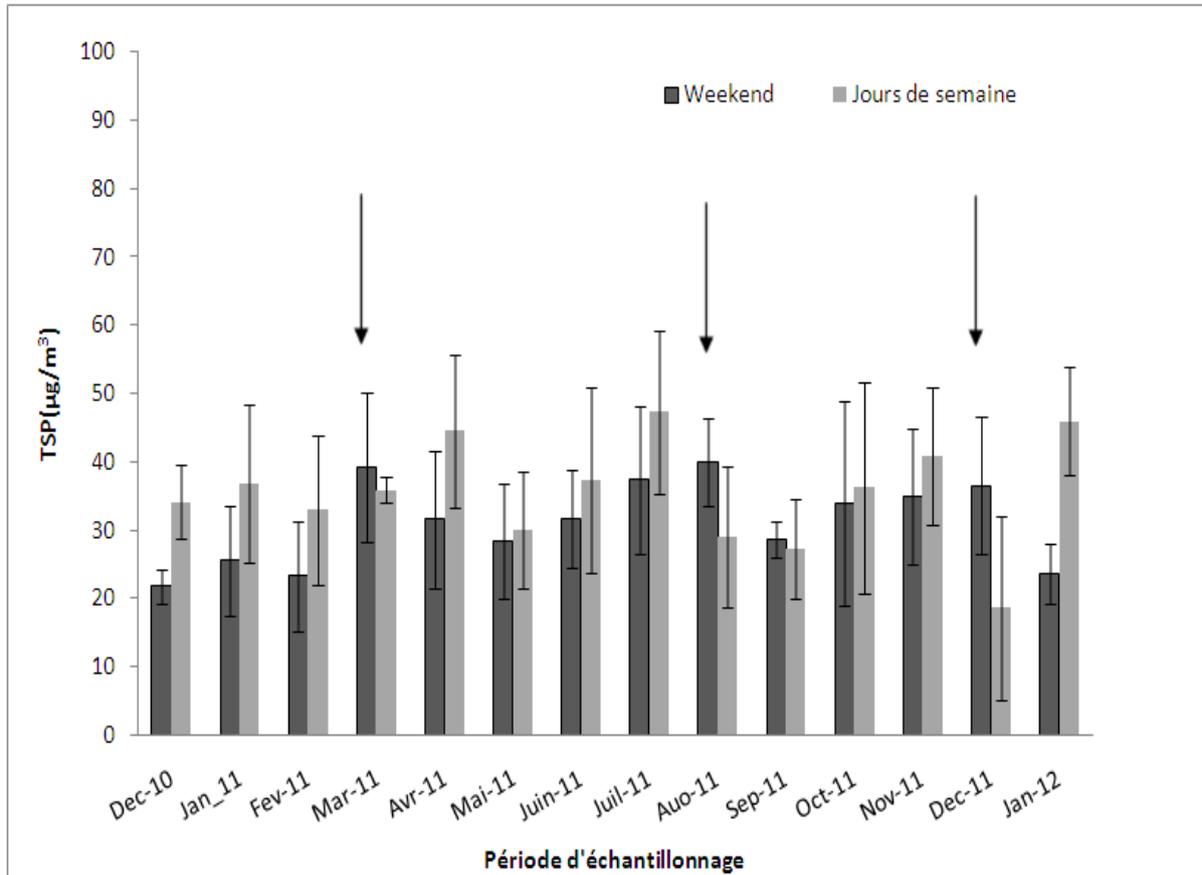


Figure IV.13: Variation des PTS en fonction de période d'échantillonnage (a) valeurs moyennes mensuelles, (b) valeurs moyennes saisonnières

En outre, il est clairement démontré par les représentations (a) et (b) de la figure IV.13, que les niveaux de TSP sont plus élevés en saison chaude par rapport aux autres saisons; le rapport hebdomadaire de PTS était de 1,3 plus élevé en été qu'en hiver (Tableau IV.7). La répartition des TSP est affectée par le grand nombre de variables, citons par exemple: la situation géographique, les conditions météorologiques, et des sources anthropiques (la densité humaine et le trafic routier etc.). Notez que les conditions météorologiques sont le facteur clé qui détermine aussi l'état de la pollution de PTS (*Titos et al., 2014*). C'est bien que les concentrations accrues connus d'aérosols atmosphériques sont couramment trouvées sous des vitesses de vent faibles (*Choi et al., 2008 et Celis et al., 2004*). Dans une autre étude, il a été reporté que des concentrations de matière particulaires dans l'air mesurée à Athènes et en Grèce sont inversement proportionnelle à la vitesse du vent (*Chaloulakou et al., 2003*).

Pour évaluer les différences entre les jours de semaine et les jours de fin de semaine (week-end), la figure IV.14 démontre clairement l'existence des pics de concentrations de PTS pendant la semaine sauf pour ces trois périodes: Mars, Août et Décembre.



**Figure IV.14:** Variation des valeurs moyennes mensuelles de PTS pendant les jours de semaine et les weekends. Les flèches indiquent les périodes où les concentrations moyennes de PTS des weekends excèdent celles des jours de semaine

En fait, ces trois périodes correspondent aux vacances scolaires du printemps, d'hiver et d'été. En effet, en raison de l'indisponibilité des transports publics, les enfants sont accompagnés aux écoles par leurs parents dans des véhicules privés. Pendant les vacances scolaires le transit diminue pendant la semaine ce qui est représenté par les flèches sur la Figure IV.14.

Les variations temporelles des teneurs en PTS dans l'air sont dues principalement aux :

- Trafic routier qui est la principale source de l'augmentation des teneurs atmosphériques en TSP dans la présente étude, cette pollution est due aux émissions des véhicules, en particulier les moteurs diesel connus par leur combustion incomplète, moteur usés et absence de filtre à air et de catalyseur placé au niveaux des pots d'échappement ;
- Conditions météorologiques qui ont un rôle important dans la dispersion et le lessivage des polluants (vent, pluie, humidité) ;
- Topographie ainsi que les brises de mer à Alger jouent aussi un rôle non négligeable dans la dispersion des différents polluants atmosphériques (*Fontan, 2003*).

### IV.4.3. Etude des teneurs en ETM associés aux PTS

L'étude des teneurs en ETM associés aux PTS a été faite sur plusieurs expériences d'irradiation englobant tous les échantillons. Nous avons calculé l'erreur sur nos manipulations avec l'équation (IV.4). L'étude qualitative a révélé l'existence de plus de 30 éléments trace dans nos prélèvements mais dans ce qui suit seuls les résultats relatifs à 25 éléments traces métallique seront représentés.

L'analyse des différentes concentrations en ETM a été effectuée grâce à la technique d'Analyse par Activation Neutronique par voie relative, dont les performances ont été testées par une calibration interne en utilisant plusieurs standards internationaux. Ces standards ont été manipulés (préparation et conditionnement, irradiation, mesure de spectres) dans les mêmes conditions opératoires que celles des échantillons.

#### IV.4.3.1. Calcul des Z- scores

L'évaluation de la qualité des résultats issus de l'Analyse par Activation Neutronique relatifs à notre étude a été réalisée par le biais des résultats des valeurs de Z-score. La performance du laboratoire utilisant cette technique est évalué comme satisfaisant pour des valeurs de z-score  $\leq 2$ , discutable pour  $2 < \text{Z-score} < 3$  et insatisfaisante pour z-score  $\geq 3$ .

Les résultats d'analyse de la comparaison des données de mesure avec celles de référence pour deux matériaux de référence SI-1-AIEA (*Reference sheet IAEA-Soil-7, 2000 ; Reference sheet IAEA-SL-1, 1999*) sont affichées dans les tableaux IV.3 et IV.4.

**Tableau IV.3 :** Concentrations élémentaires (mg kg<sup>-1</sup>) dans le matériel de référence SL-1-IAEA et Z-score

Eléments	Cette étude	Valeur Certifiée	Z-score
As	25.3±2.0	27.6±2.9	-0.8
Cd	0.25±0.03	0.26±0.05	-0.2
Ce	100.3±10	117±17	-1
Co	21.3±0.9	19.8±1.5	1
Cr	110±5	104±9*	0.67
Cs	7.86±0.5	7.0±0.9*	0.96
Eu	1.62±0.3	1.6±0.5*	0.04
Fe	68200±2500	67400±1700	0.47
Hf	5.2±0.5	4.2±0.6*	1.67
K	14200±1100	14500±2100*	-0.1
La	50.5±5.3	52.6±3.1	-0.7
Mn	3400±200	3460±160	-0.4
Na	1710±95	1700±100*	0.1
Sb	1.51±0.13	1.31±0.12*	1.67
Sc	18.3±1.56	17.3±1.1*	0.91
Se	3.2±1.33	2.85±1.53*	0.23
Sm	10.05±0.66	9.25±0.51*	1.57
Sr	85±32	80±43*	0.12
V	161±20	170±15	-0.6
Zn	230±17	223±10	0.7

\* Valeurs d'information

**Tableau IV.4 :** Concentrations élémentaires (mg kg<sup>-1</sup>) dans le matériel de référence Soil-7-IAEA et Z-score

Eléments	Cette étude	Valeur Certifiée	Z-score
As	14.2±2	13.4±0.85	0.94
Br	6.75±4.6	7±3.5*	-0.07
Ca	164500±10000	163000±8500*	0.18
Cd	2±1.1	1.3±0.8*	0.88
Ce	65.0±7.8	61.0±6.5	0.62
Co	9.2±0.99	8.9±0.85	0.35
Cr	61.5±10.9	60±12.5	0.12
Cs	6.20±0.91	5.40±0.75	1.07
Eu	1.3±0.25	1.0±0.2	1.5
Fe	25500±752	25700±550*	-0.36
Hf	5.6±0.45	5.1±0.35	1.43
K	12230±756	12100±700*	0.19
La	27.3±1.26	28±1	-0.7
Mn	596±42	631±23	-1.52
Mo	2.56±2.25	2.5±2.1*	0.03
Na	2530±99	2400±100*	1.3
Sb	1.86±0.16	1.7±0.2	0.8
Sc	9.6±2.03	8.3±1.05	1.24
Se	0.46±0.29	0.4±0.3*	0.2
Sm	5.6±0.53	5.1±0.35	1.43
Sr	106±7.36	108±5.5	-0.36
V	71±6.3	66±7	0.71
Zn	105±7.9	104±6	0.17

\* Valeurs d'information

Le Z-score est un indicateur de performance du laboratoire par rapport aux autres laboratoires. En effet les valeurs de Z-scores pour la plupart des éléments étaient à  $\pm 1$ . Les résultats expérimentaux sont donc en très bon accord avec ceux recommandés par le fournisseur des CRM. Cette évaluation prouve une excellente qualité des résultats obtenus par AANI dans cette enquête.

#### IV.4.3.2. Calcul des limites de détection (LD)

Lorsqu'un élément n'est pas détecté pendant l'analyse, nous donnons sa limite de détection par la technique expérimentale dans ces conditions opératoires. En AANI et pour un élément donné, cette limite de détection est établie par la formule de Curie et qui correspond à un nombre de coups sous le pic d'énergie du bruit de fond ou à trois fois la racine carré du bruit de fond situé sous celui-ci (*Weise, 2006*). Ce nombre de coups est ensuite transformé dans l'unité correspondante.

Ainsi sur la vingtaine d'éléments détectés, les limites de détection varient entre 0.01 ng/m<sup>3</sup> et 25ng/m<sup>3</sup> comme illustré par le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** Radio-isotope, Demi-vie (h: heure; m: minute; j: jour; a: an), Energie gamma utilisée (KeV) et Limite de détection (LD en ng/m<sup>3</sup>) des éléments déterminés par AANI

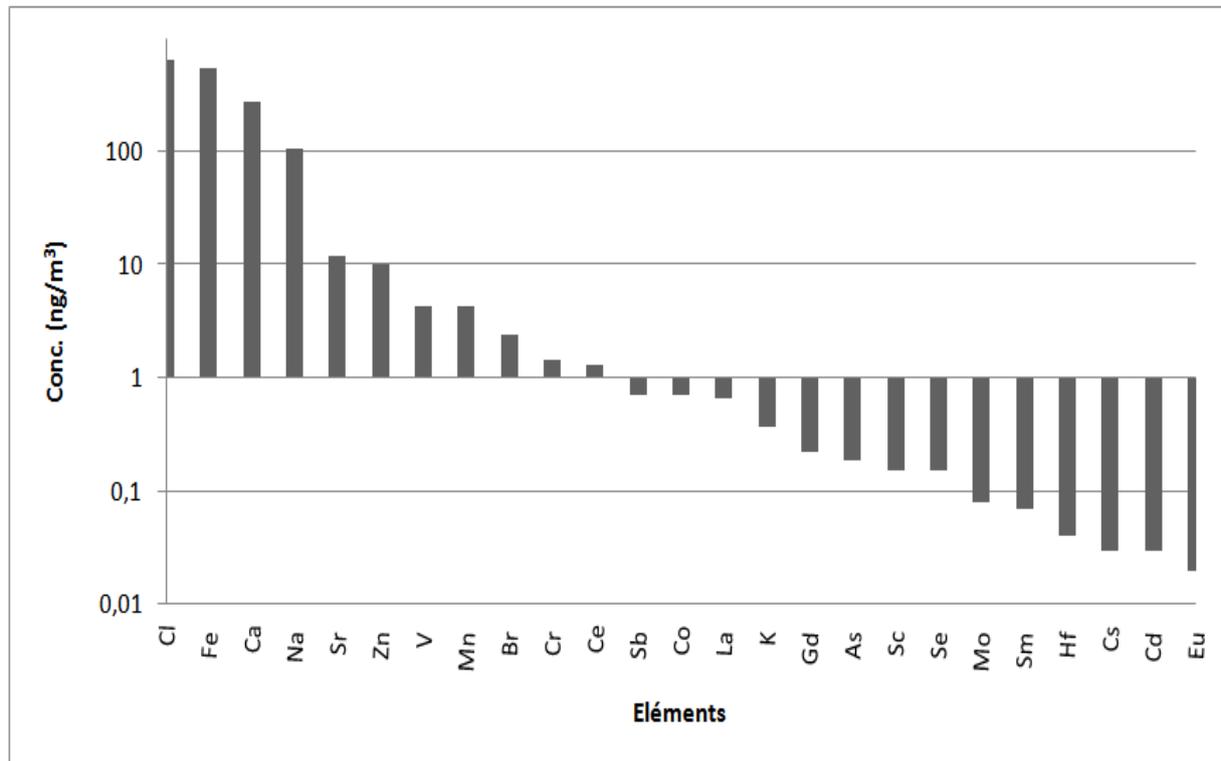
Elément	Radio-isotope	Demi-vie	Energie gamma utilisée	LD	Elément	Radio-isotope	Demi-vie	Energie gamma utilisée	LD
<b>As</b>	<sup>76</sup> As	26.3 h	559.2	0.153	<b>K</b>	<sup>42</sup> K	12.52 h	1524.7	0.23
<b>Br</b>	<sup>82</sup> Br	1.47 j	776.5	0.55	<b>La</b>	<sup>140</sup> La	40.27 h	1596.2	0.10
<b>Ca</b>	<sup>47</sup> Sc	2.224 j	159.8	0.123	<b>Mn</b>	<sup>56</sup> Mn	2.6 h	1810.7	0.056
<b>Cd</b>	<sup>115</sup> Cd	2.2 j	336.0	0.01	<b>Mo</b>	<sup>99</sup> Mo	2.75 j	141	0.05
<b>Ce</b>	<sup>141</sup> Ce	32.38 j	145.4	0.52	<b>Na</b>	<sup>24</sup> Na	14.96 h	1368.4	3.50
<b>Cl</b>	<sup>38</sup> Cl	37.24 m	1642.0	0.98	<b>Sb</b>	<sup>122</sup> Sb	2.70 j	564	0.25
<b>Co</b>	<sup>60</sup> Co	5.272 a	1332.5	0.50	<b>Sc</b>	<sup>46</sup> Sc	83.85 j	889.2	0.10
<b>Cr</b>	<sup>51</sup> Cr	27.7 j	320.0	0.10	<b>Se</b>	<sup>75</sup> Se	120.4 j	264.6	0.10
<b>Cs</b>	<sup>134</sup> Cs	2.062 a	795.7	0.03	<b>Sm</b>	<sup>153</sup> Sm	1.948 j	103.1	0.03
<b>Eu</b>	<sup>152</sup> Eu	12.7 a	14080	0.02	<b>Sr</b>	<sup>85</sup> Sr	64.7 j	514	1
<b>Fe</b>	<sup>59</sup> Fe	45.1 j	1099.2	25	<b>V</b>	<sup>52</sup> V	3.75 m	1434.4	0.56
<b>Gd</b>	<sup>153</sup> Gd	240 j	103-97	0.19	<b>Zn</b>	<sup>65</sup> Zn	243.8 j	1115.5	0.02
<b>Hf</b>	<sup>181</sup> Hf	42.4 j	482.2	0.01					

#### IV.4.3.3. Teneurs en ETM associés aux PTS

Dans ce qui suit, les concentrations minimales, moyennes et maximales de ces ETM analysés par AANI, voie relative, sont représentées dans le tableau IV.6 et illustrés par la figure IV.15.

**Tableau IV.6 :** Tableau récapitulatif (valeur moyenne, valeurs min-max et standard déviation) des concentrations en éléments (ng/m<sup>3</sup>) associés aux PTS, déterminées par AANI dans les PTS (n=117 échantillons). SD: standard déviation (1σ)

Elément	Moy.	Min.	Max.	SD	Elément	Moy.	Min.	Max.	SD
<b>As</b>	0.19	<LD	1.24	0.10	<b>K</b>	0.37	<LD	4.80	0.11
<b>Br</b>	2.39	0.86	4.05	0.59	<b>La</b>	0.66	0.14	2.00	0.06
<b>Ca</b>	270	130	450	40	<b>Mn</b>	4.25	0.07	10.1	4.98
<b>Cd</b>	0.03	<LD	0.09	0.02	<b>Mo</b>	0.08	<LD	0.30	0.03
<b>Ce</b>	1.30	0.64	2.28	0.07	<b>Na</b>	106	4.00	331	18.3
<b>Cl</b>	650	25.1	2292	1057	<b>Sb</b>	0.71	0.36	1.09	1.90
<b>Co</b>	0.71	<LD	3.27	0.12	<b>Sc</b>	0.15	<LD	0.29	0.007
<b>Cr</b>	1.43	0.19	3.29	0.09	<b>Se</b>	0.15	<LD	0.43	0.04
<b>Cs</b>	0.03	<LD	0.19	0.01	<b>Sm</b>	0.07	<LD	0.09	0.03
<b>Eu</b>	0.02	<LD	0.05	0.003	<b>Sr</b>	12.0	<LD	24.4	8.94
<b>Fe</b>	540	<LD	1272	21.5	<b>V</b>	4.36	0.82	6.06	3.63
<b>Gd</b>	0.22	<LD	1.57	0.03	<b>Zn</b>	10.0	<LD	26.9	0.57
<b>Hf</b>	0.04	<LD	0.08	0.009					

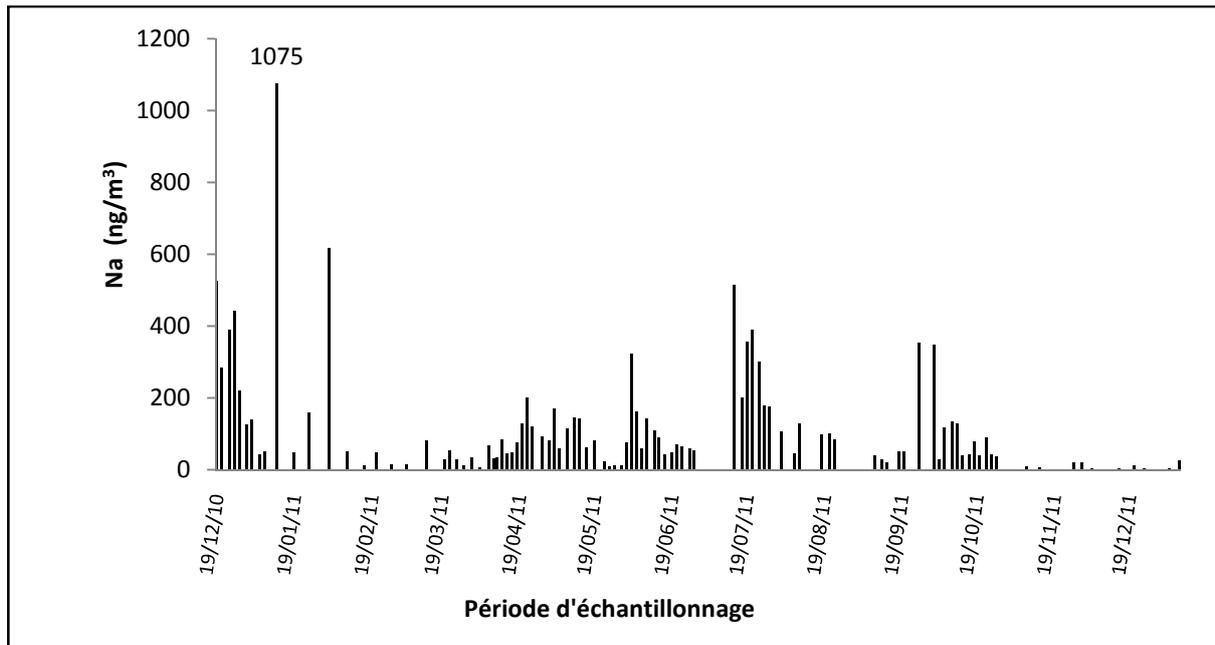


**Figure IV.15:** Eléments trace associés aux PTS (ng/m<sup>3</sup>), déterminés par AANI dans les échantillons d'air de la zone d'étude

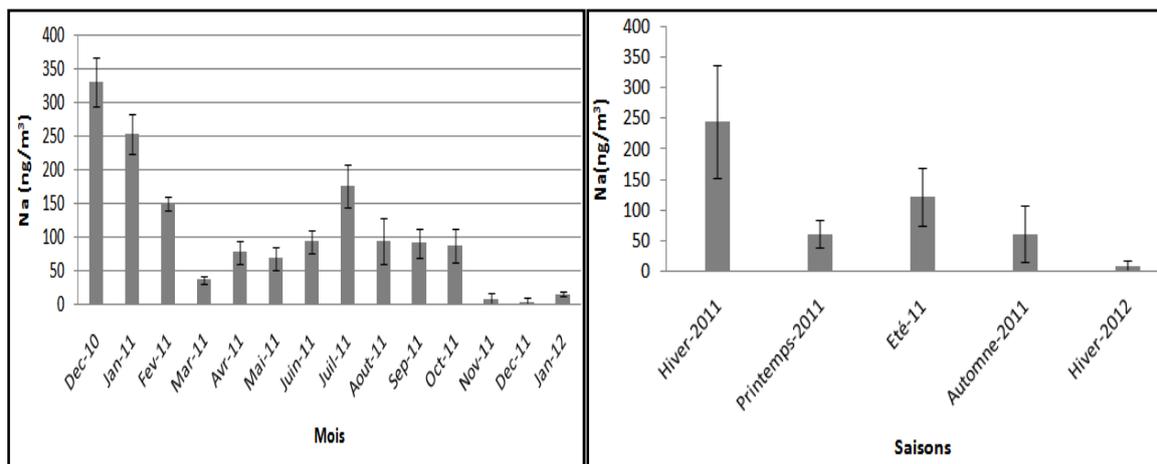
On remarque que le chlore, le fer, le calcium et le sodium sont les éléments les plus concentrés dans l'atmosphère de Draria.

Le secteur "transport" ne concerne pas seulement le transport routier, qui contribue en grande partie à la pollution particulaire ambiante (*Aleman et al., 2010*), mais comprend également le transport ferroviaire, aérien et maritime. Nous remarquons aussi des valeurs de SD assez faibles, en particulier pour le Sc, Cr, Gd, La, et Zn indiquant ainsi l'uniformité et la stabilité de leurs concentrations autour de la station d'échantillonnage pendant la durée des prélèvements.

Vu le nombre important d'éléments et de prélèvements à représenter, nous représenterons dans ce qui suit seulement, la variation des concentrations mensuelles et saisonnière des éléments qui présentent un nombre important en valeurs de concentrations (présentant moins d'indéterminations). Pour les autres, où le nombre de données n'est pas assez important, nous représenterons seulement les variations selon les dates de prélèvement.



(a)

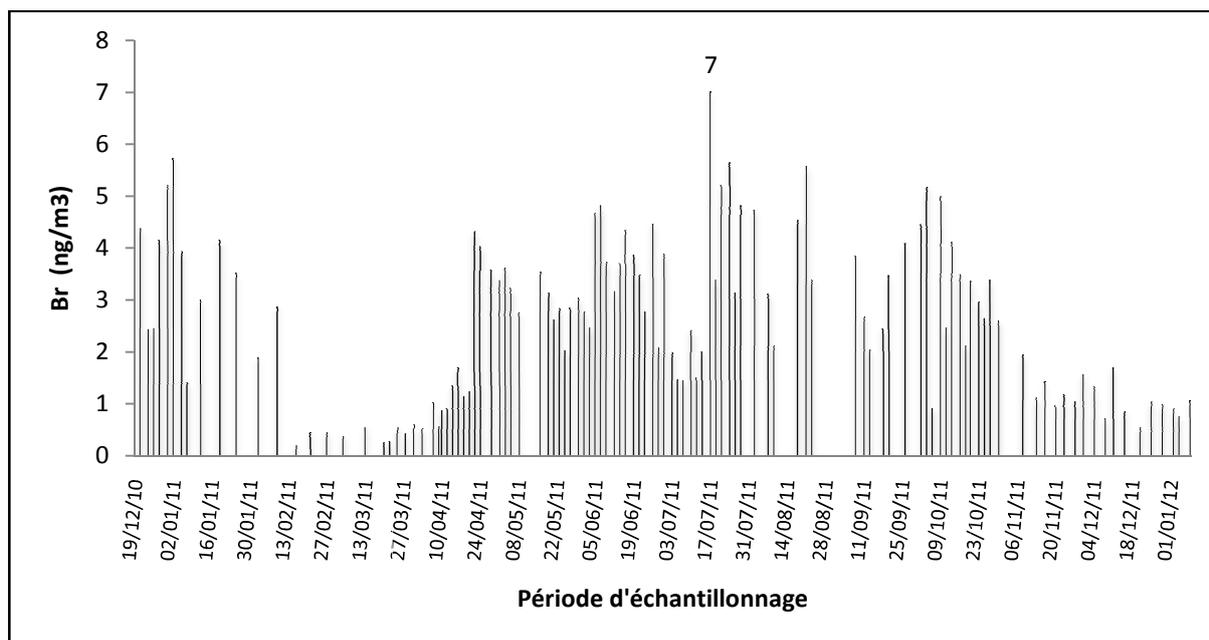


(b)

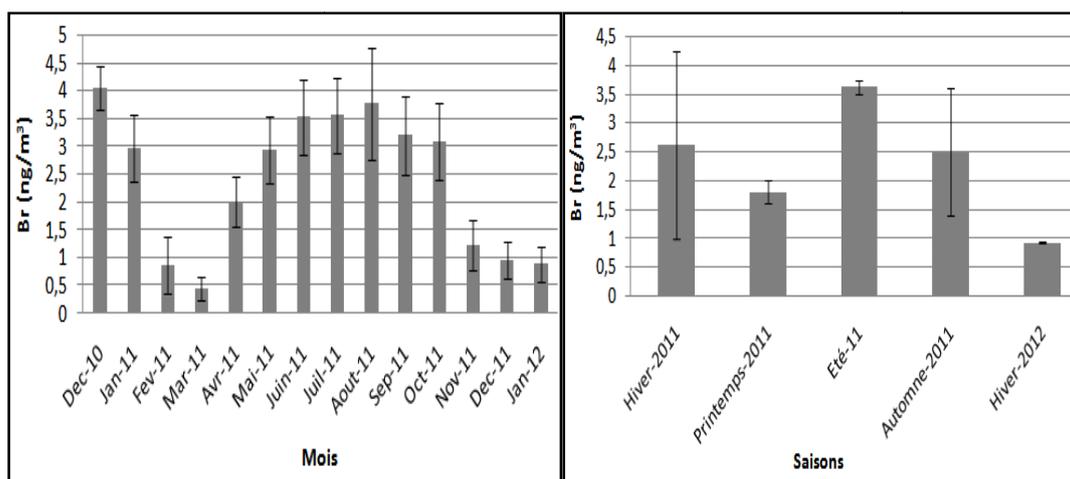
(c)

**Figure IV.16 :** Variation des concentrations du Sodium ; (a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

Les concentrations élevées du sodium (Na) dans l'atmosphère de Draria peut être considérée comme naturelle ; en effet, le sodium est le sixième élément le plus abondant dans la croûte terrestre, cette dernière contient 2.83% de sodium sous toutes ses formes. Le sodium est, après le chlore, le deuxième élément dissous le plus abondant dans l'eau de mer, vu la proximité de la zone d'étude par rapport de la mer méditerranéenne (7,5 Km) et son ouverture sur un couloir aérien assez important, ces phénomènes naturels étaient l'origine de la détection des concentrations élevées en Sodium (*Abril, 2014*).



(a)



(b)

(c)

Figure IV.17 : Variation des concentrations du Brome ; (a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

La présence du Brome principalement due à la circulation (*Sternbeck et al., 2002*). En effet, le dibromo-éthane ( $C_2H_4Br_2$ ) est un additif du carburant qui transforme les dérivés du plomb en bromure et en chlorure de plomb, utilisé dans le carburant pour empêcher la formation de dépôts de Plomb (Pb) dans les chambres de combustion et les systèmes d'échappement (*Bonnard et al., 2006*). Ainsi la re-suspension du sol provoquerait une augmentation des teneurs en Br dans l'air (*Abril, 2014*).

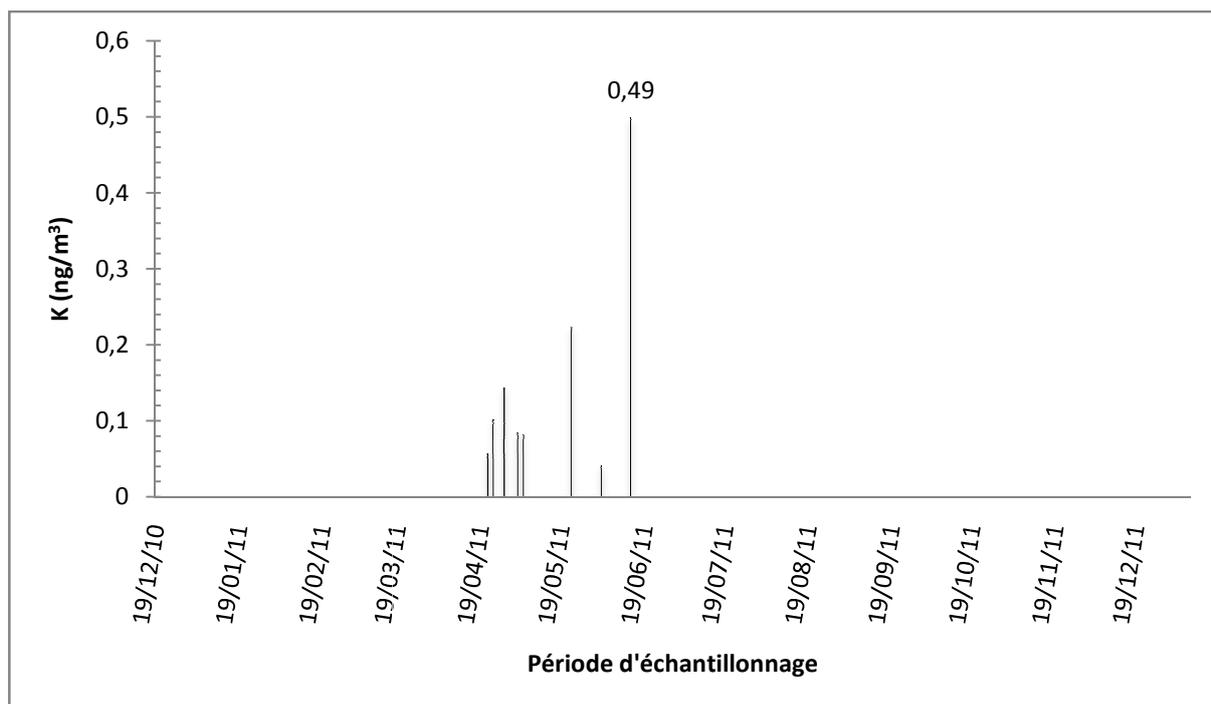
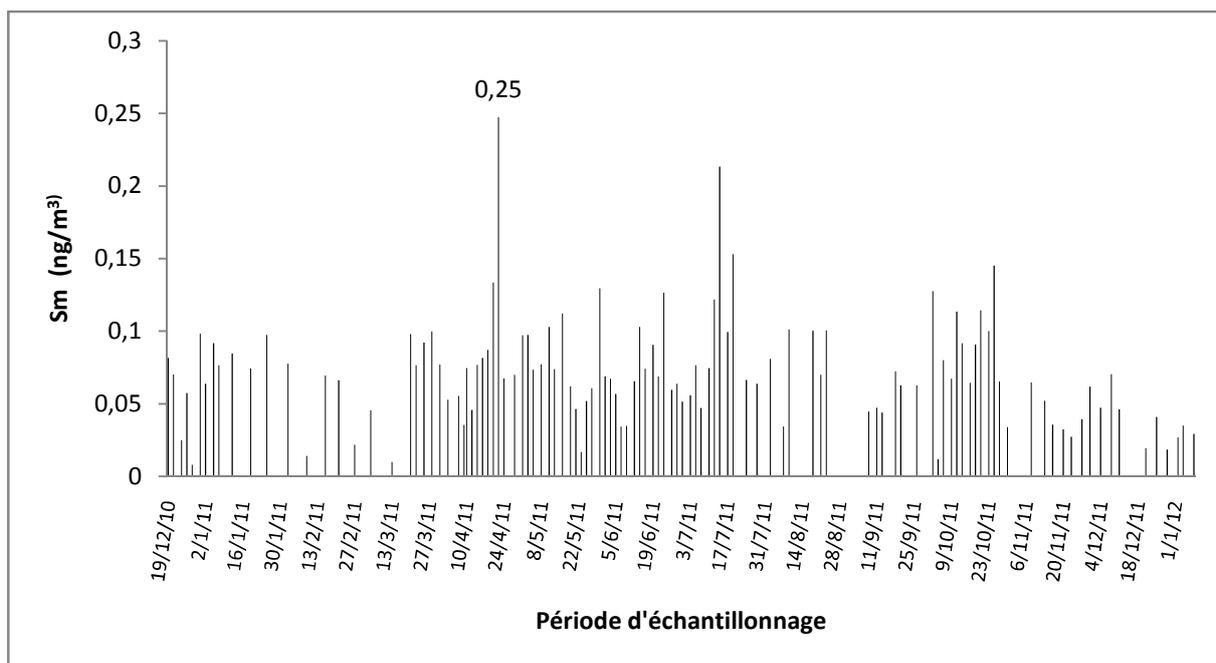
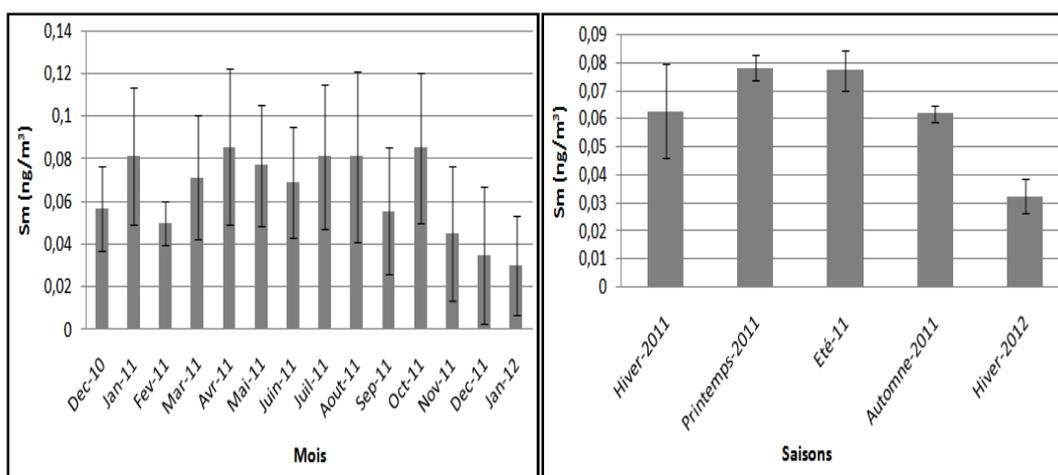


Figure IV.18 : Variation des concentrations du Potassium

Le potassium provient de ses nombreuses utilisations industrielles. Ainsi, le carbonate de potassium est utilisé dans la fabrication du verre et est le principal constituant de la potasse (fertilisant). L'hydroxyde de potassium plus connu sous le nom de *potasse caustique* ou *potasse*, et utilisé pour la fabrication de produits détergents (Lide, 2006).



(a)



(b)

(c)

Figure IV.19 : Variation des concentrations du Samarium;(a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

L'origine de la pollution par le samarium (Sm) peut être liée aux industries de céramique et de polissage situées dans la ville (Fontan, 2003), ainsi que de l'immersion des déchets incendiés (Abril, 2014).

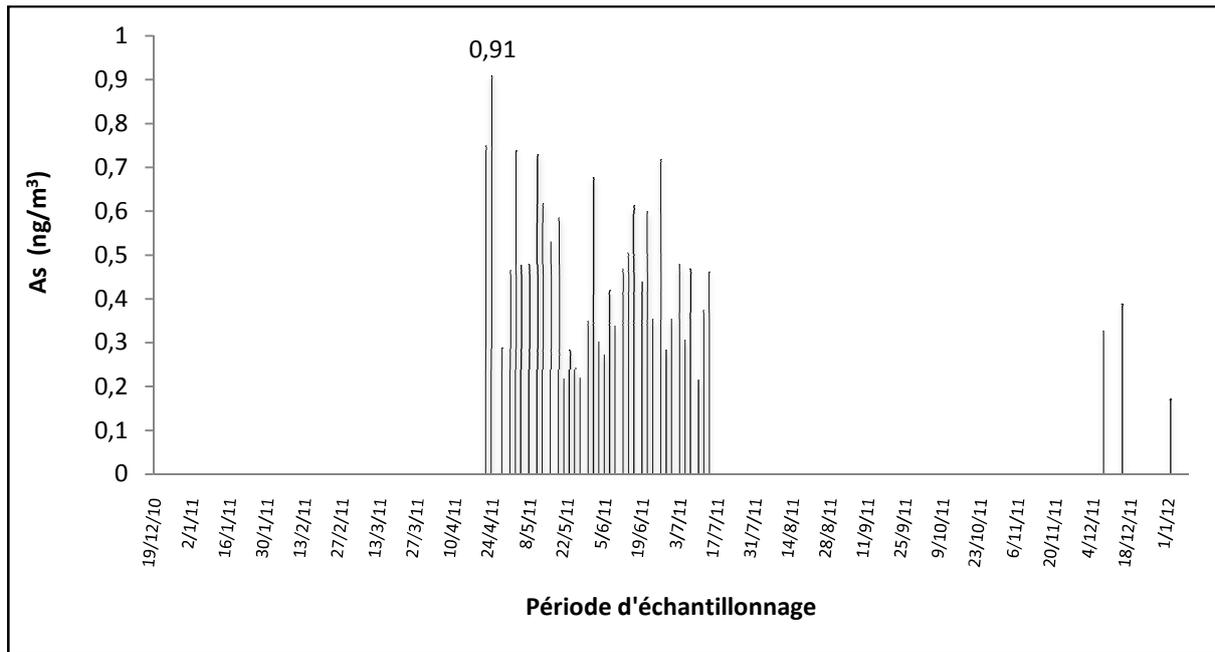


Figure IV.20 : Variation des concentrations de l'Arsenic

L'arsenic est un élément présentant des risques importants pour l'environnement ; aussi une grande attention lui est accordée dans les études écologiques (*Madhal & Suzuki, 2002*). La toxicité de l'arsenic dépend de la forme chimique sous laquelle il est présent, l'arsénite As(III) est la forme la plus toxique (*Yamamuchi & Fowler, 1994*). Dans l'environnement, c'est la forme arsénite As(V) qui prédomine (*Pepper et al., 1987*). Les êtres vivants sont exposés à une intoxication par l'arsenic via l'air, le sol, l'eau et la nourriture (*Mirlean & Roisenberg, 2006*). L'arsenic est un puissant cancérigène (*Vahter et al., 2007*).

La présence de l'Arsenic (As) dans l'atmosphère s'explique par son utilisation

- Les batteries électriques pour augmenter la résistance à la corrosion ;
- Les herbicides pour l'agriculture ;
- Dans les alliages avec le cuivre, le plomb, l'or pour augmenter leur dureté ;
- Agents décolorants dans l'industrie du verre.

La concentration maximale en Arsenic est de 0,91 ng/m<sup>3</sup>, enregistrée le 22/04/2011, cette concentration était en dessous la norme (06 ng/m<sup>3</sup>) fixée par l'OMS ainsi que par l'Union Européenne. La pollution en Arsenic au niveau de Daria n'est pas inquiétante.

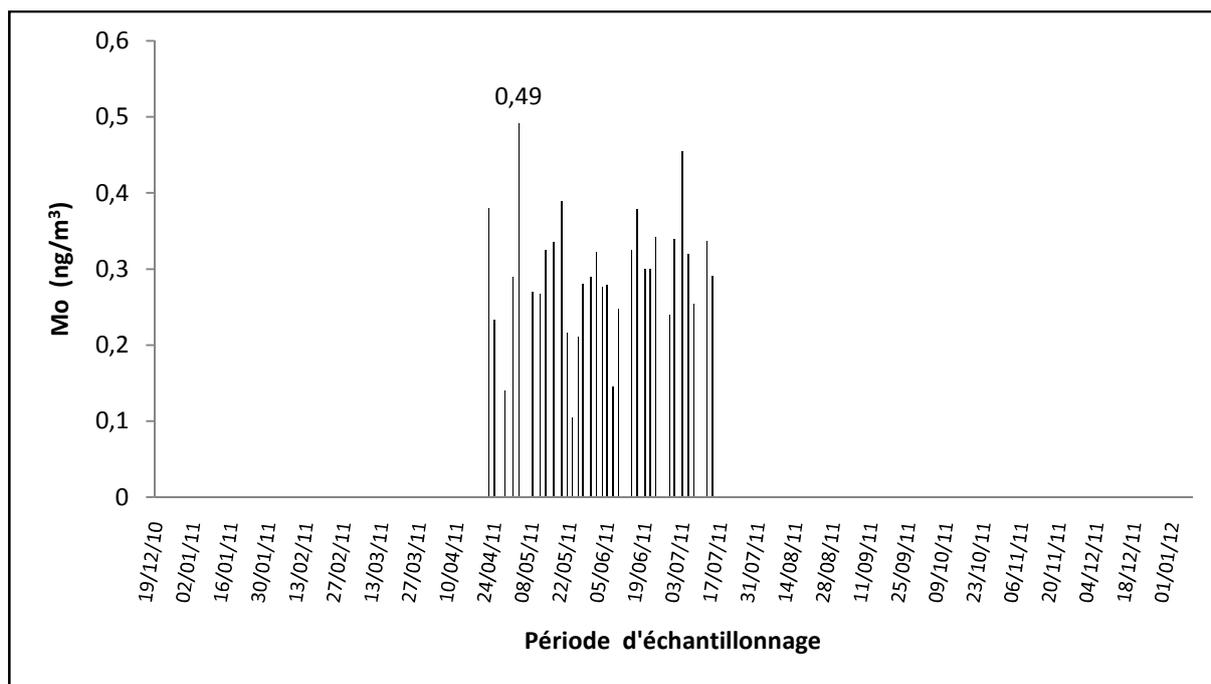
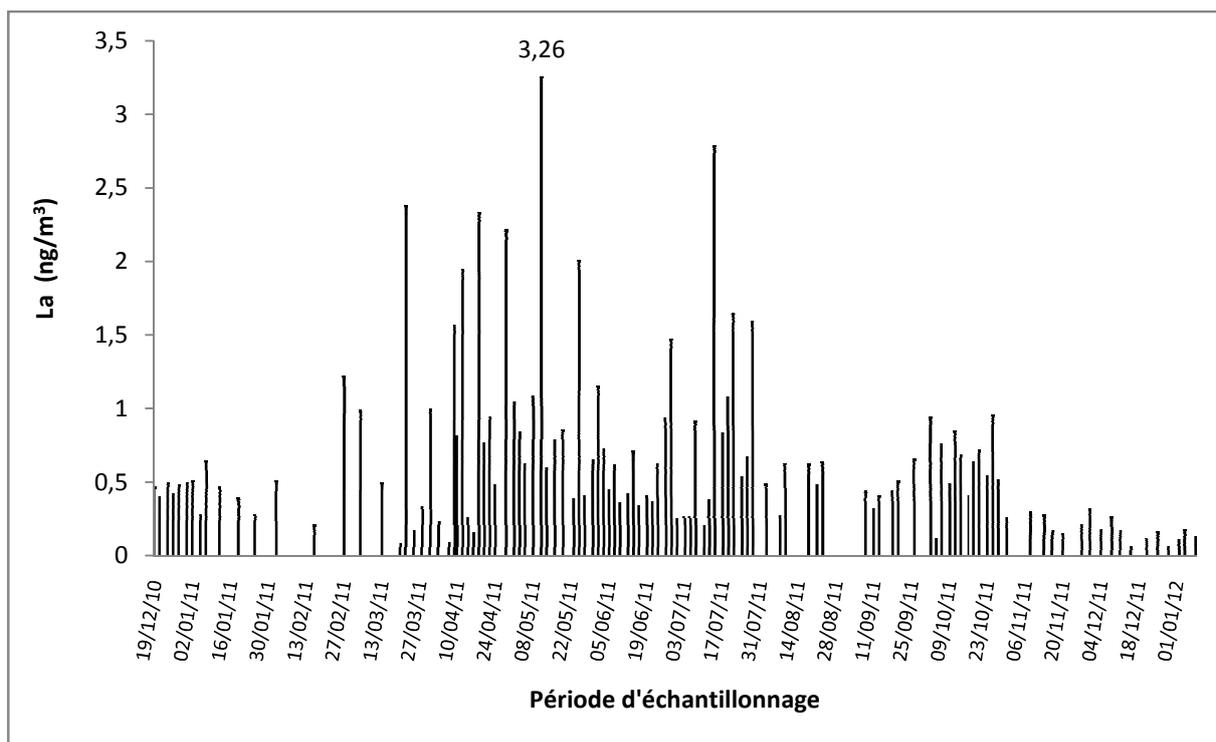
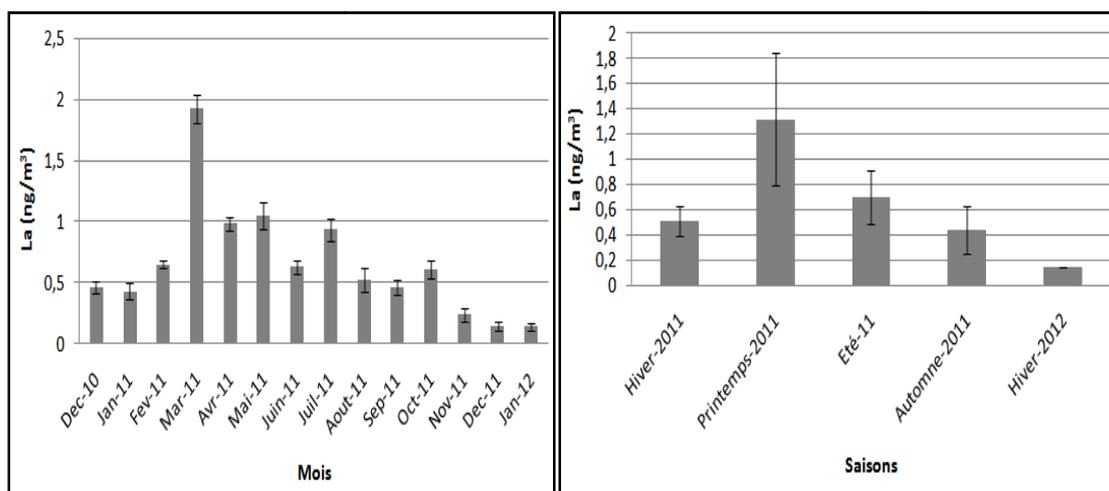


Figure IV.21 : Variation des concentrations du Molybdène

Le molybdène est aussi un élément nécessaire à pratiquement tous les organismes où on le retrouve dans une cinquantaine de métalloenzymes dont les plus importantes sont les nitrogénases intervenant dans le processus de conversion du diazote atmosphérique en ion ammonium assimilable par les plantes, essentiel à la fertilité et la régénération des sols. C'est aussi un oligoélément qui intervient dans la fabrication de certains acides aminés constituants des protéines. L'insuffisance du Mo entraîne des troubles neurologiques et rénaux. Toujours dans le domaine biologique, il faut mentionner le rôle de l'isotope  $^{99}\text{Mo}$ , isotope parent du technétium-99m est largement employé en imagerie médicale (Vuillez, 2011).



(a)



(b)

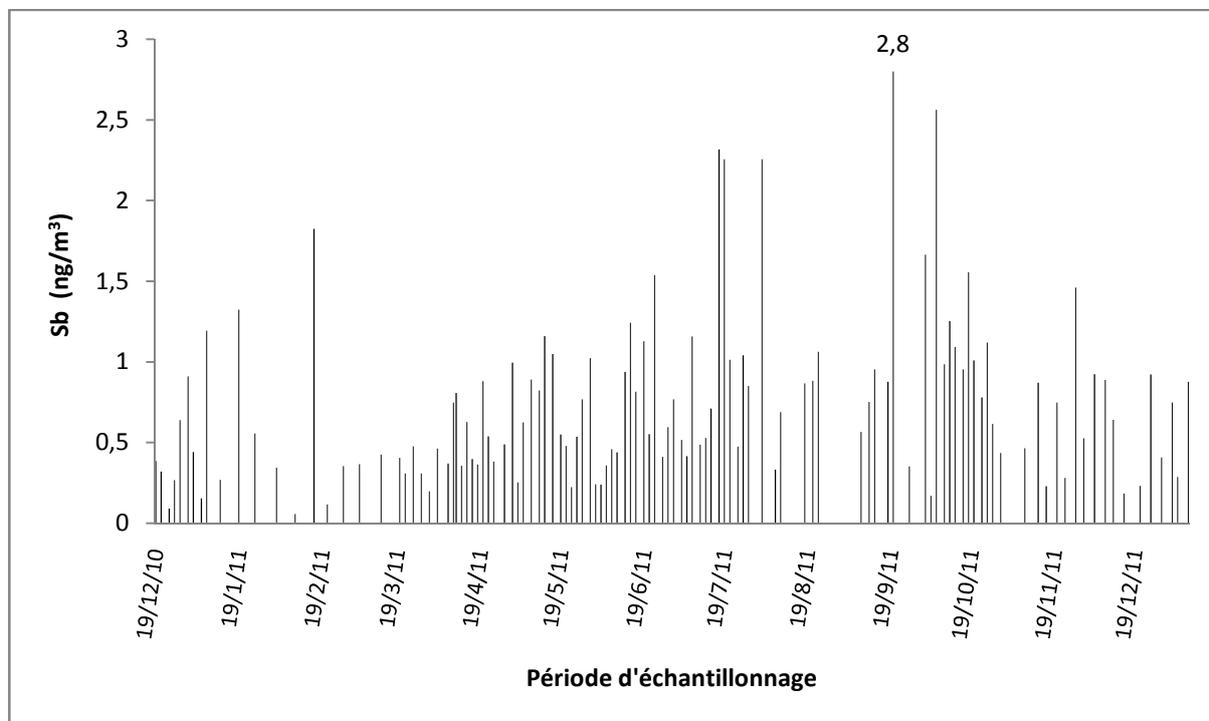
(c)

Figure IV.22 : Variation des concentrations du Lanthane; (a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

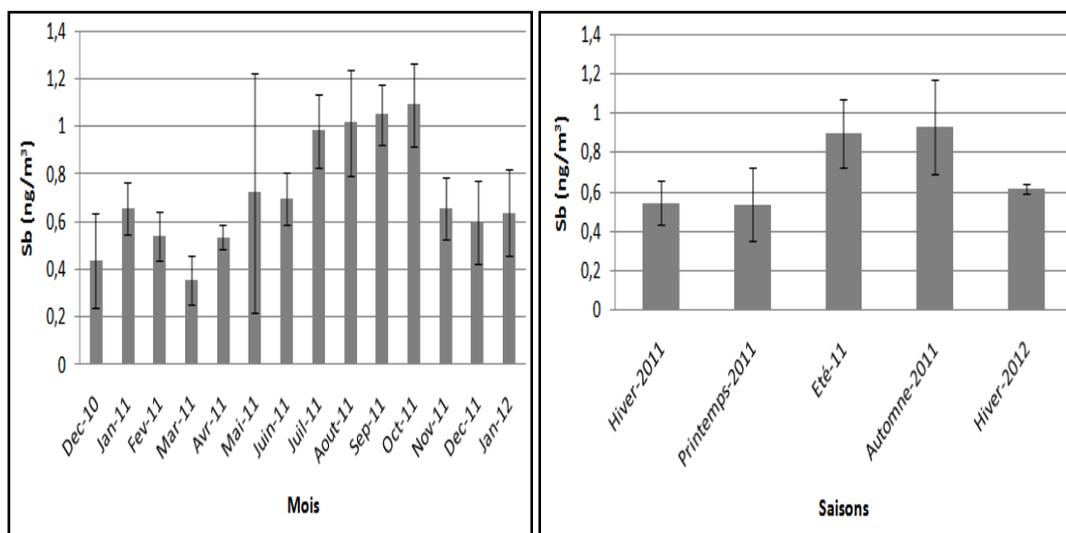
L'origine de la pollution par le Lanthane (La) peut provenir des industries de céramique et de polissage situées dans la ville (*Fontan, 2003*). Il est utilisé en :

- Briqueterie, une pierre de brique contient environ 20 % de lanthane ;
- Optique, l'ajout de composés du lanthane, oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou carbonate  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , augmente l'indice de réfraction et diminue l'aberration chromatique ;

- Médecine, Le carbonate de lanthane  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  ingéré sous forme de comprimés croquables est utilisé comme chélateur de phosphates afin de contrôler l'hyperphosphatémie chez les patients hémodialysés pour prévenir l'ostéodystrophie rénale (Lide, 2009).



(a)



(b)

(c)

**Figure IV.23 :** Variation des concentrations de l'Antimoine; (a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

Les composés de l'antimoine ont été largement utilisés en médecine pour guérir des maladies cutanées et parasitaires :

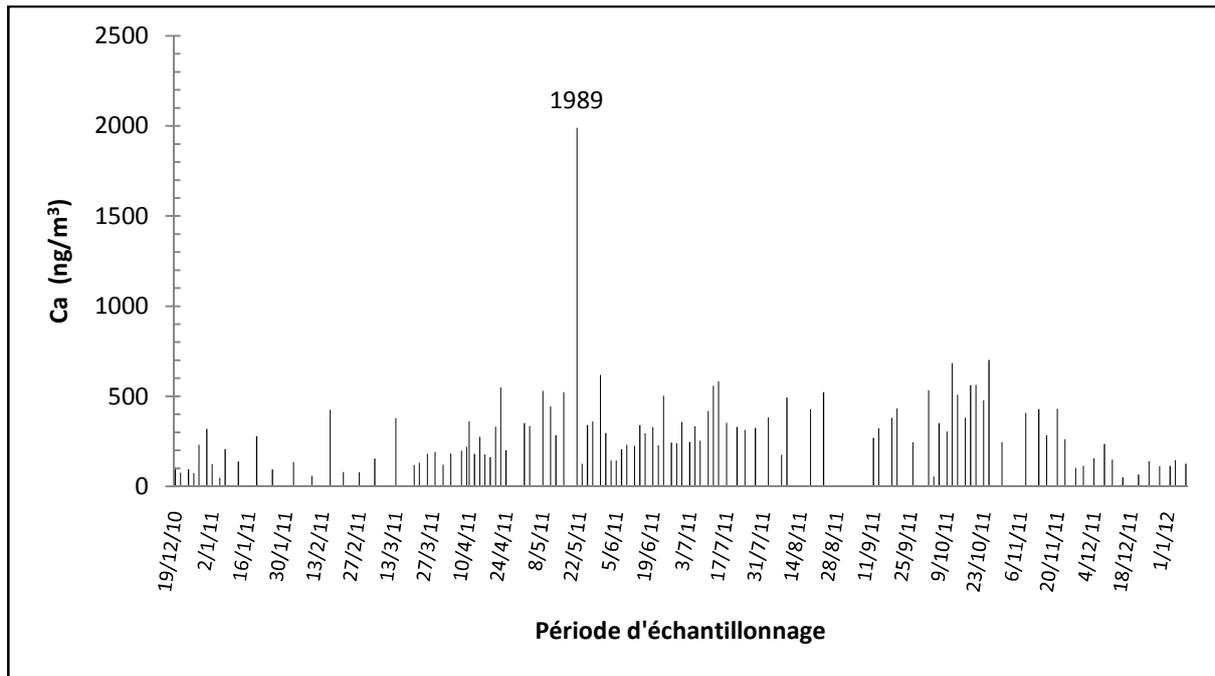
- En pharmacie, il existe des pommades *stibiées* censées atténuer la douleur ;
- Traitement de la leishmaniose viscérale.

En industrie, l'antimoine est utilisé comme :

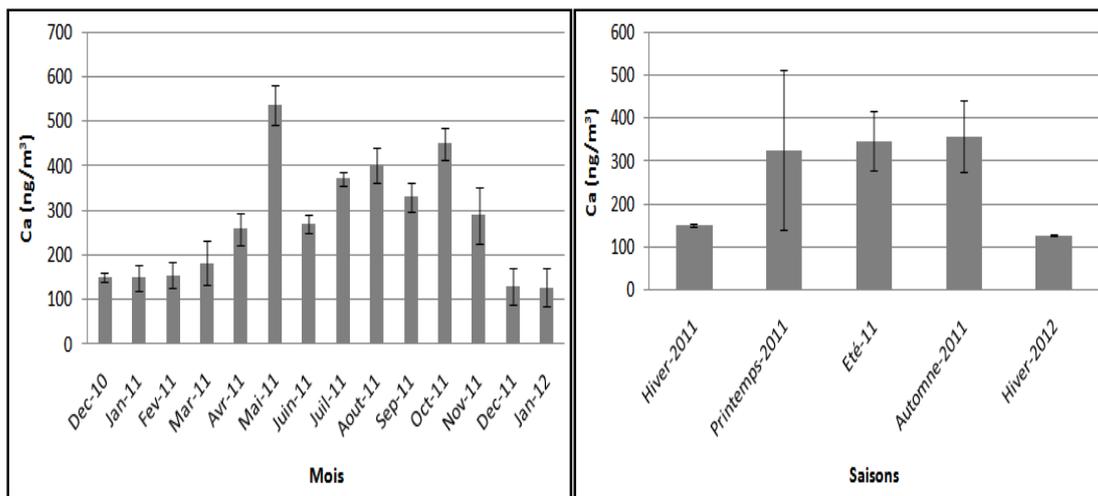
- Composant d'alliages de plomb (dont il augmente la dureté) servant à la fabrication :
  - de caractères d'imprimerie ;
  - de plaques d'accumulateurs plomb-acide (5 %) ;
  - des alliages pour soudure plomb-antimoine-étain (environ 80 %, 15 % et 5 %) ;
  - des « plombs » des cartouches de chasse.
- Des semi-conducteurs : InSb, GaSb utilisés :
  - pour la détection dans l'infrarouge ;
  - pour les sondes à effet Hall (détection de champ magnétique).
- Les oxydes d'antimoine permettent de produire un verre blanc opaque ;
- Pour donner un effet de scintillement aux feux d'artifice.

L'Antimoine (Sb) entre dans la composition des alliages métalliques et ces oxydes (trioxydes d'antimoine) comme pigment de peinture qui reste longtemps en suspension dans l'air. La forte concentration à Draria peut s'expliquer par la présence de l'industrie de la coloration de céramique.

Antimoine est un élément des garnitures de frein. L'apparition de ces deux métaux dans les aérosols atmosphériques urbains a été liée à l'utilisation des véhicules (*Fortet al., 2016*).



(a)



(b)

(c)

**Figure IV.24 :** Variation des concentrations du Calcium; (a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

Il est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre et est essentiel pour la matière organique : formation des os, des dents et des coquilles. Le calcium joue également un rôle très important en physiologie cellulaire.

Le calcium métallique se prépare dans l'industrie par électrolyse du chlorure de calcium. Celui-ci s'obtient par traitement des minerais de carbonate avec de l'acide chlorhydrique.

Le Ca est utilisé en alliage avec l'aluminium pour les roulements, il aide pour l'élimination du bismuth du plomb, il permet aussi le contrôle du carbone graphique dans la sidérurgie. Il est aussi utilisé comme anti-oxydant dans la production de nombreux aciers. Il sert d'agent réducteur dans

la préparation de métaux tels que le chrome, le thorium, le zirconium et l'uranium et comme agent séparateur pour des mélanges gazeux d'azote et d'argon.

Elément appartient au groupe des métaux alcalino-terreux. On ne le trouve pas pur sous forme métallique dans la nature, mais il est toujours combiné dans la croûte terrestre sous forme de carbonate de calcium (*Calcite*), ou d'hydroxyde de calcium (*Chaux*). Il y est relativement abondant : environ 3 %. Le calcium possède diverses utilisations : Sidérurgie, Travaux publics, Agriculture, Industries diverses (*Guillot and Roque, 2010*)

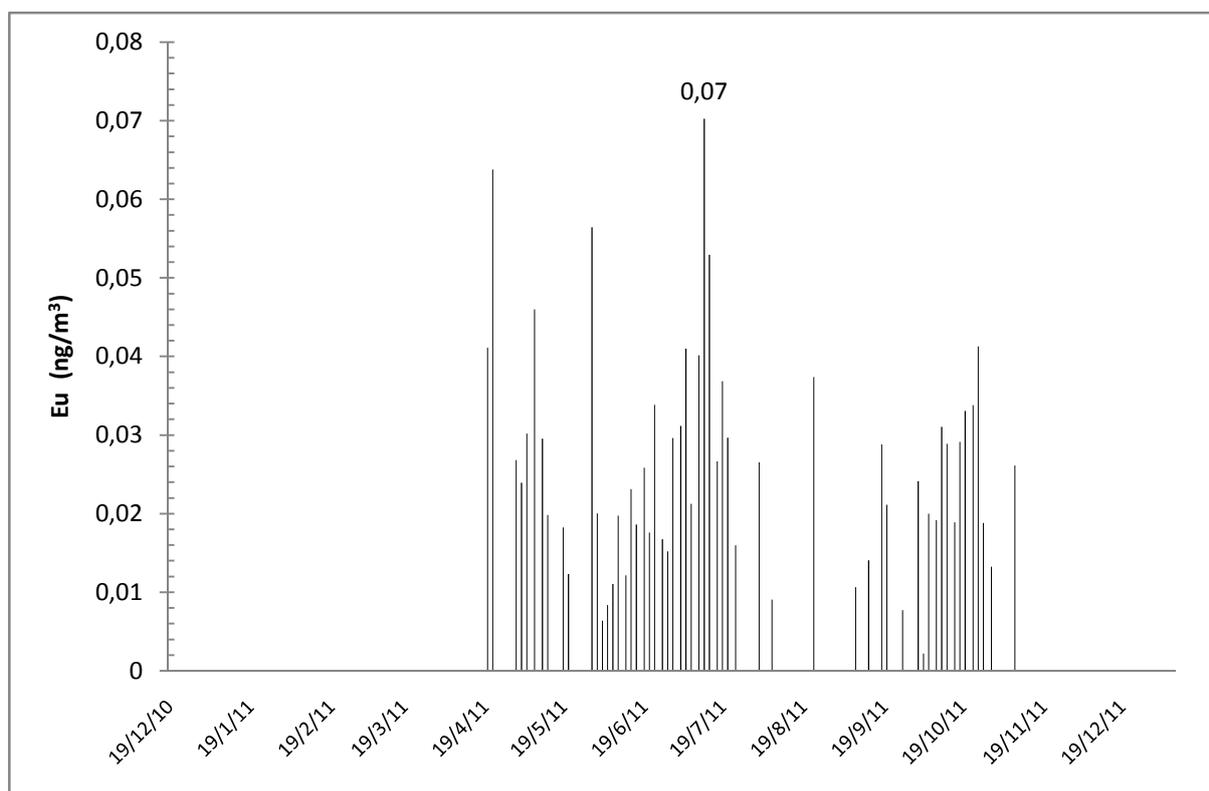
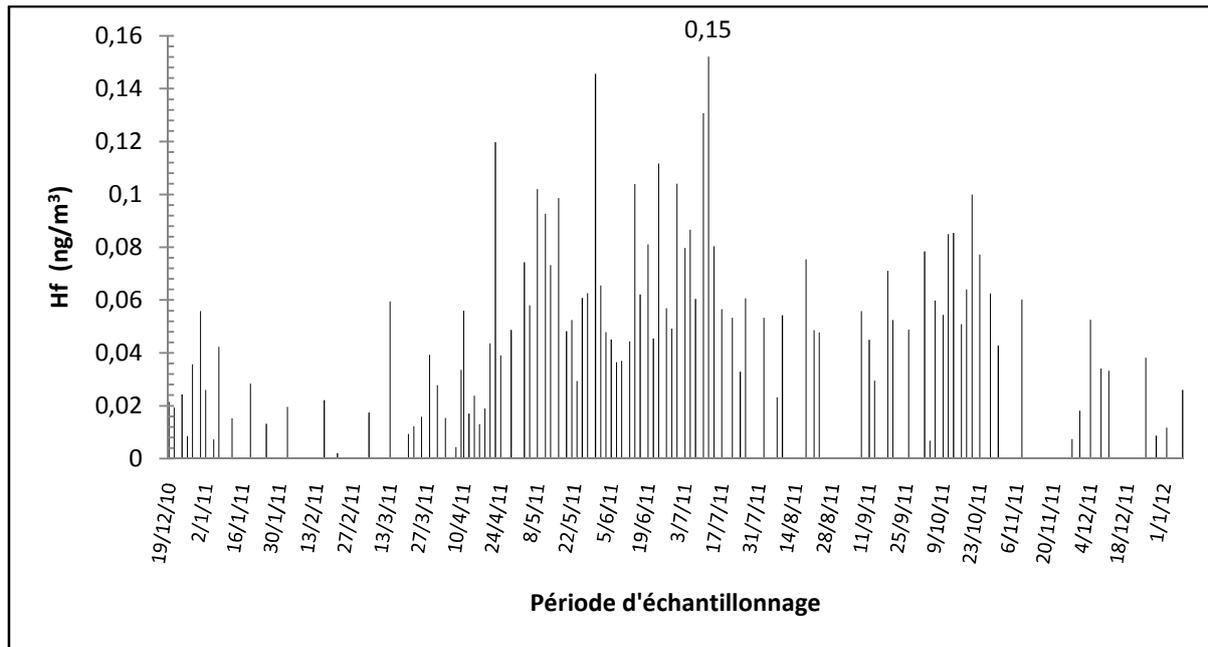
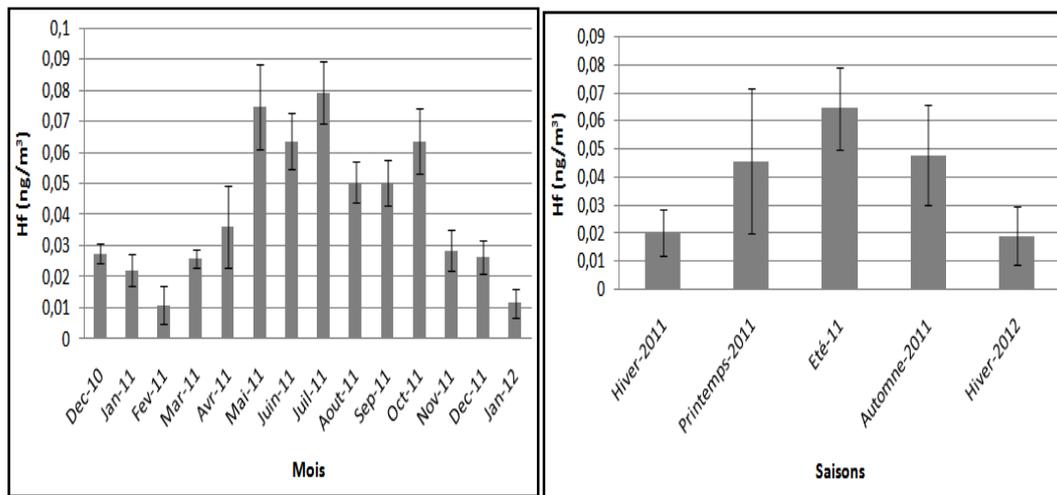


Figure IV.25 : Variation des concentrations de l'Europium

Les fortes concentrations en europium (Eu) peuvent être rapportées à son application dans les industries avoisinantes comme celle de la céramique, du polissage et de briqueteries.



(a)



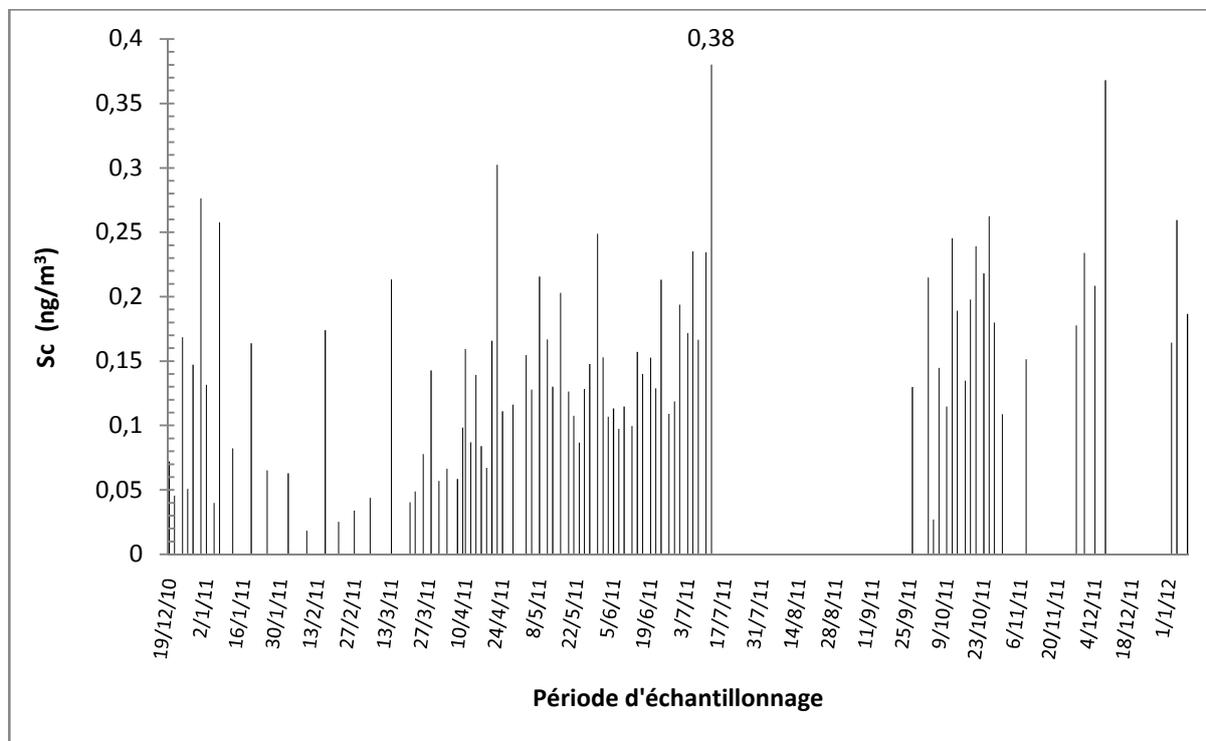
(b)

(c)

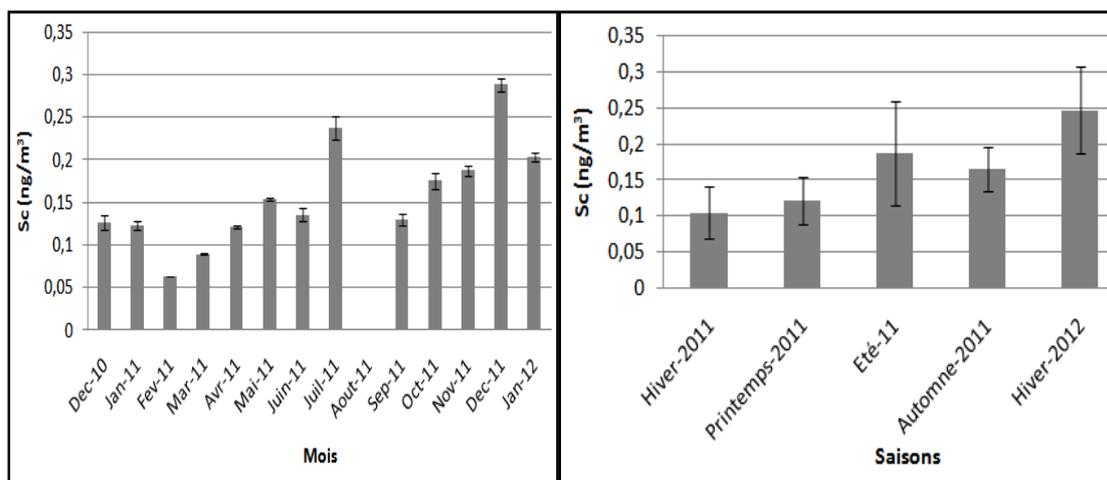
Figure IV.26 : Variation des concentrations du Hafnium; (a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

Le Hafnium est utilisé dans plusieurs domaines industriels, entre autre l'industrie nucléaire, principalement, dans les systèmes de contrôle neutronique de réacteur nucléaire. Le réacteur expérimental allemand FRM II utilise le Hafnium comme barre de contrôle. Le Hafnium sous la forme de métal ne pose normalement pas de problème mais tous les composés du Hafnium devraient être considérés comme toxiques, bien que les premières études effectuées semblent suggérer que le danger est limité. Sous forme tritide, associé à du tritium, et inhalé, il peut rendre le tritium plus dangereux qu'en cas d'inhalation d'eau tritiée (*Inkret, 2001*).

La présence du Hafnium dans l'atmosphère s'explique aussi par la remise en suspension des particules.



(a)

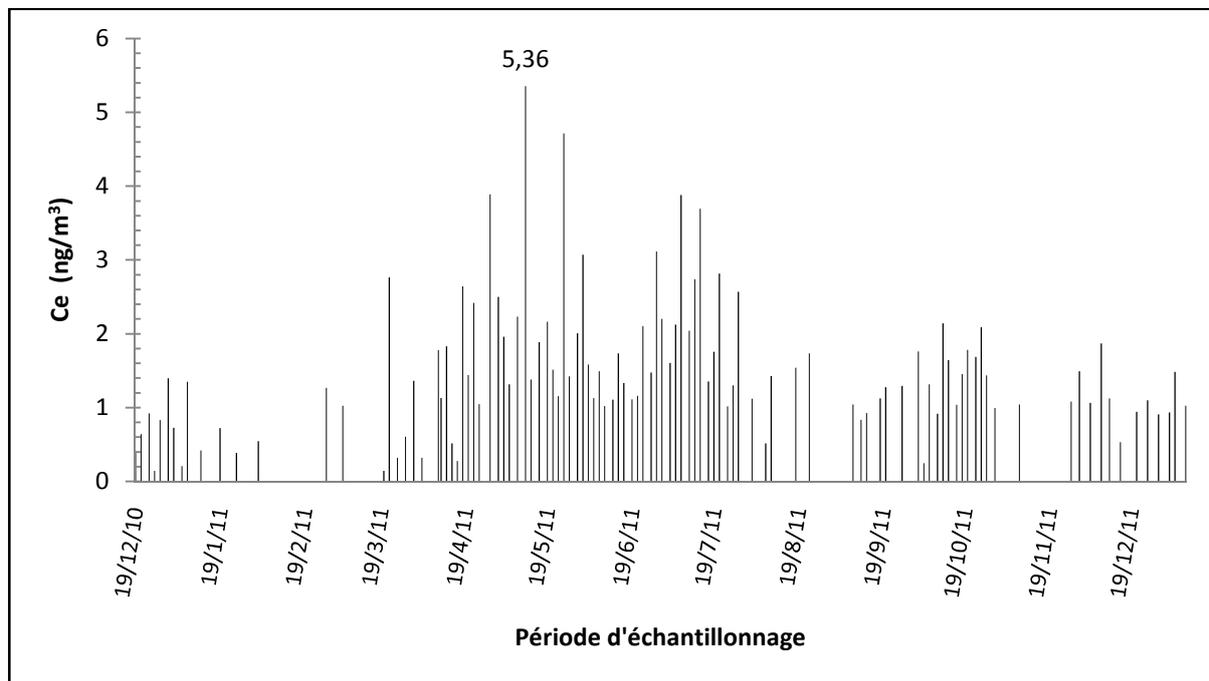


(b)

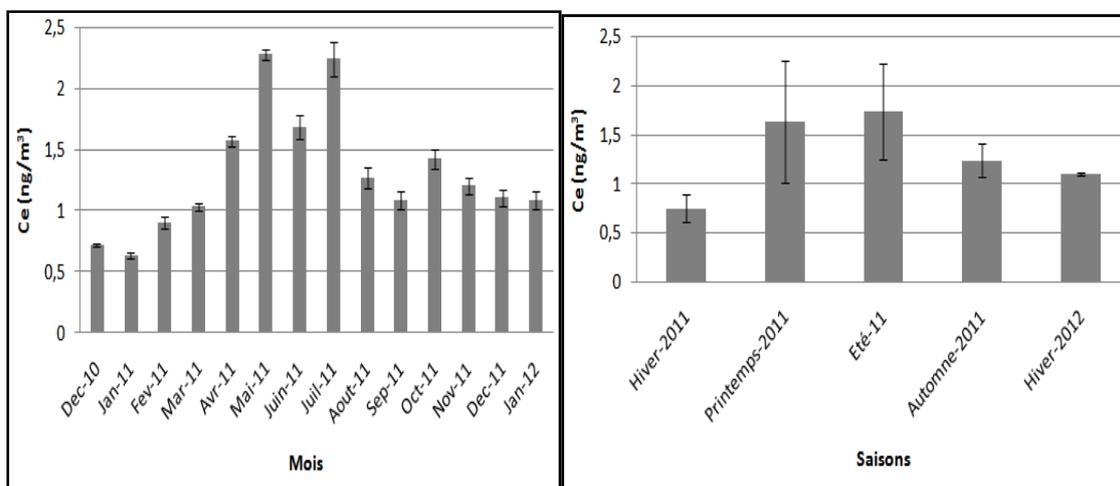
(c)

Figure IV.27 : Variation des concentrations du Scandium; (a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

Les fortes concentrations en scandium (Sc) à Draria peuvent être rapportées à son application dans les industries avoisinantes comme celle de la céramique, du polissage et de briqueteries.



(a)



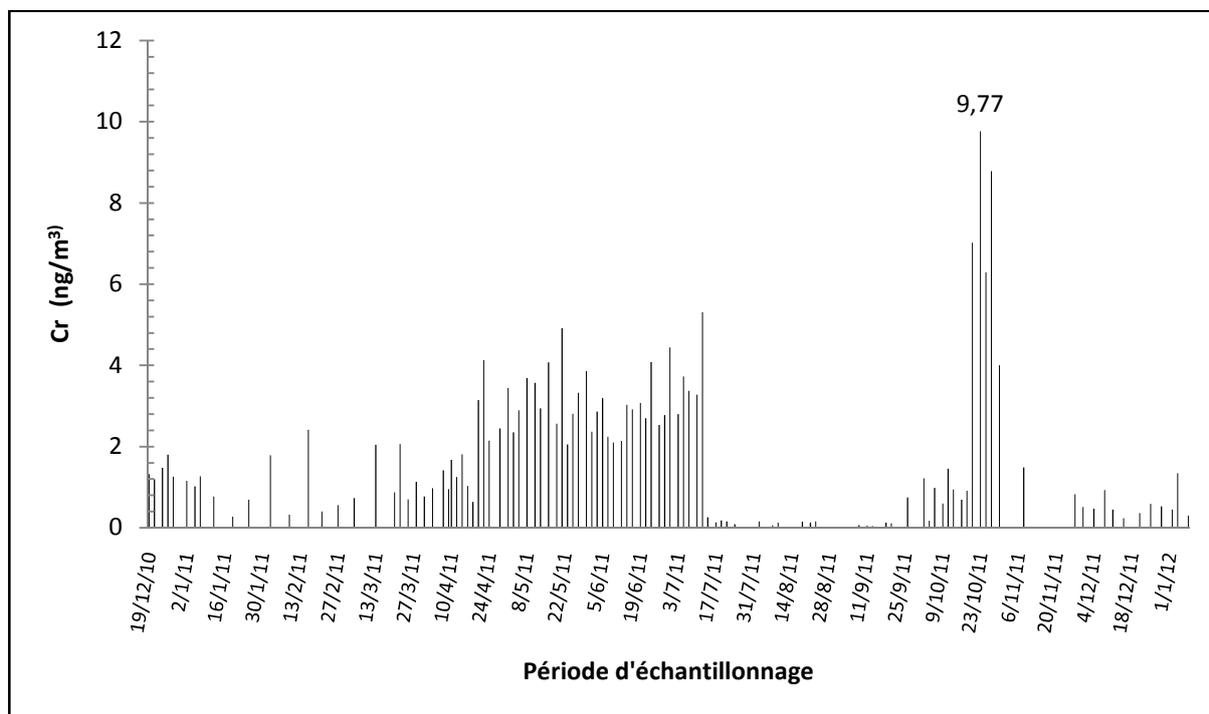
(b)

(c)

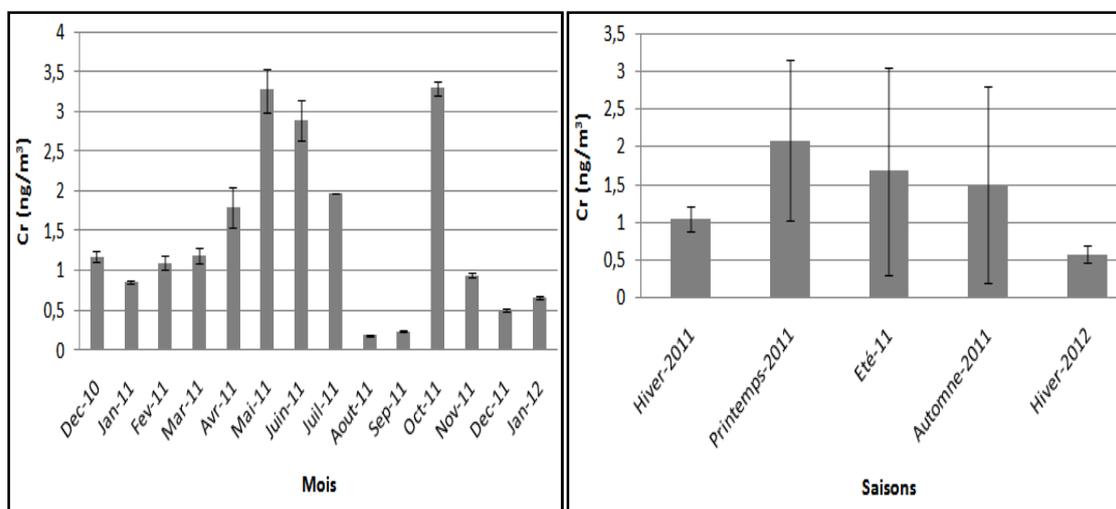
**Figure IV.28 :** Variation des concentrations du Cérium; (a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

La présence du Cérium peut être liée à son application dans les chantiers de constructions environnantes qui génèrent des niveaux élevés de poussière (typiquement de béton, ciment, bois et pierre).

Les fortes concentrations en cérium, de la famille des terres rares, à Draria peuvent être rapportées à ses applications dans les industries avoisinantes comme celle de la céramique, du polissage et de briqueteries (Fontan, 2003).



(a)



(b)

(c)

Figure IV.29 : Variation des concentrations du Chrome; (a) variation selon la date de prélèvement ; (b) variation mensuelle ; (c) variation saisonnière

Le chrome est un élément trace dit essentiel. Il peut néanmoins être toxique selon l'état physico-chimique dans lequel il se trouve (Kowalski et al., 2007 ; Goyal et al., 2003). Sous la forme Cr(VI), forme apparaissant la plus toxique, il est considéré comme un danger réel pour

l'environnement puisqu'il peut entraîner des effets mutagènes et carcinogènes sur les êtres vivants (*McLean & Beveridge, 2001*).

La présence du Chrome (Cr) peut être expliquée par la remise en suspension de particules par le vent (*Veschanbre, 2006*). Le Chrome est émis dans l'atmosphère par la combustion des essences, des revêtements des pots catalytiques ou de l'usure des jantes (*Veschanbre, 2006*), ajouté à cela sa large utilisation dans les industries de polissages et de céramiques, les briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, les mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies (*Wiping, 2009*).

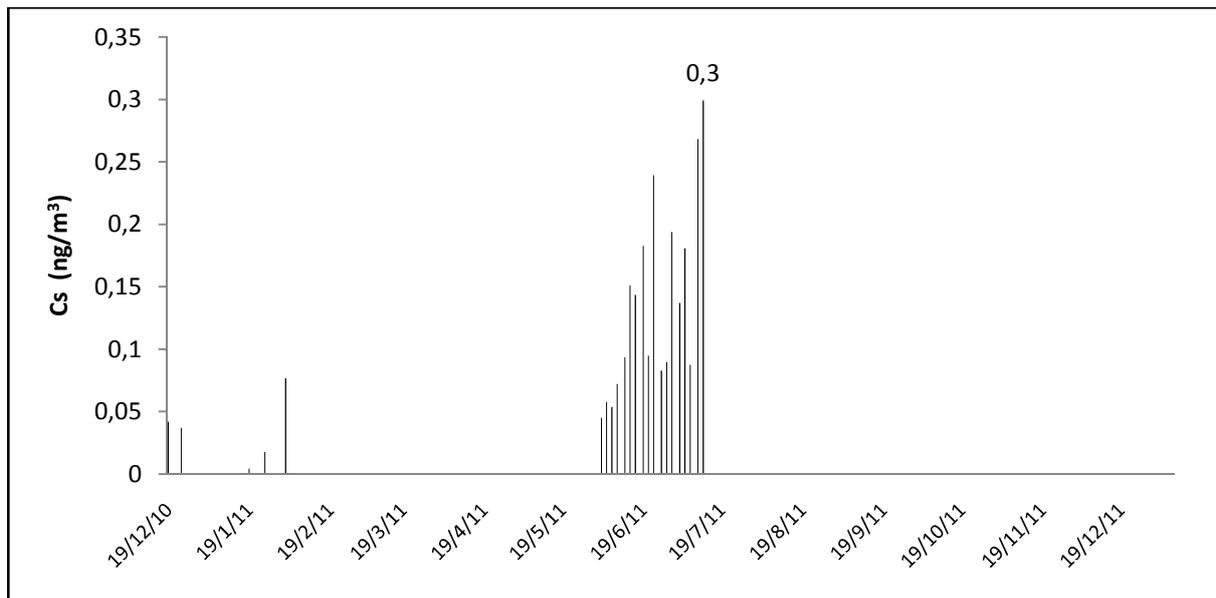


Figure IV.30 : Variation des concentrations du Césium

La principale source d'émission atmosphérique du Césium (Cs) est en grande partie d'origine naturelle puisque ils résultent de la remise en suspension des particules.

La migration et la dispersion de Cs radioactif (principalement  $^{134}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ ) sont une préoccupation critique dans la zone entourant la centrale nucléaire de Fukushima. Des études récentes s'intéressent de tout près à la compréhension des propriétés et dynamique des transports radioactifs du Cs par l'eau de surface (*Yamasaki, 2016*).

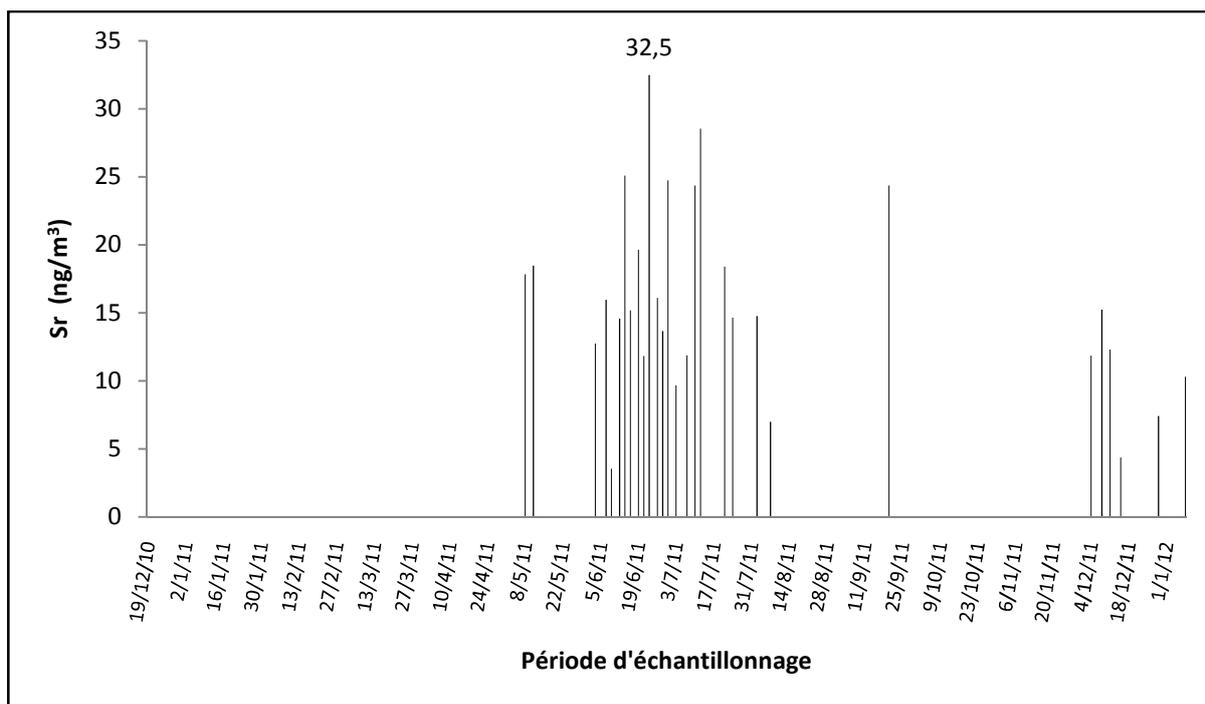


Figure IV.31 : Variation des concentrations du Strontium

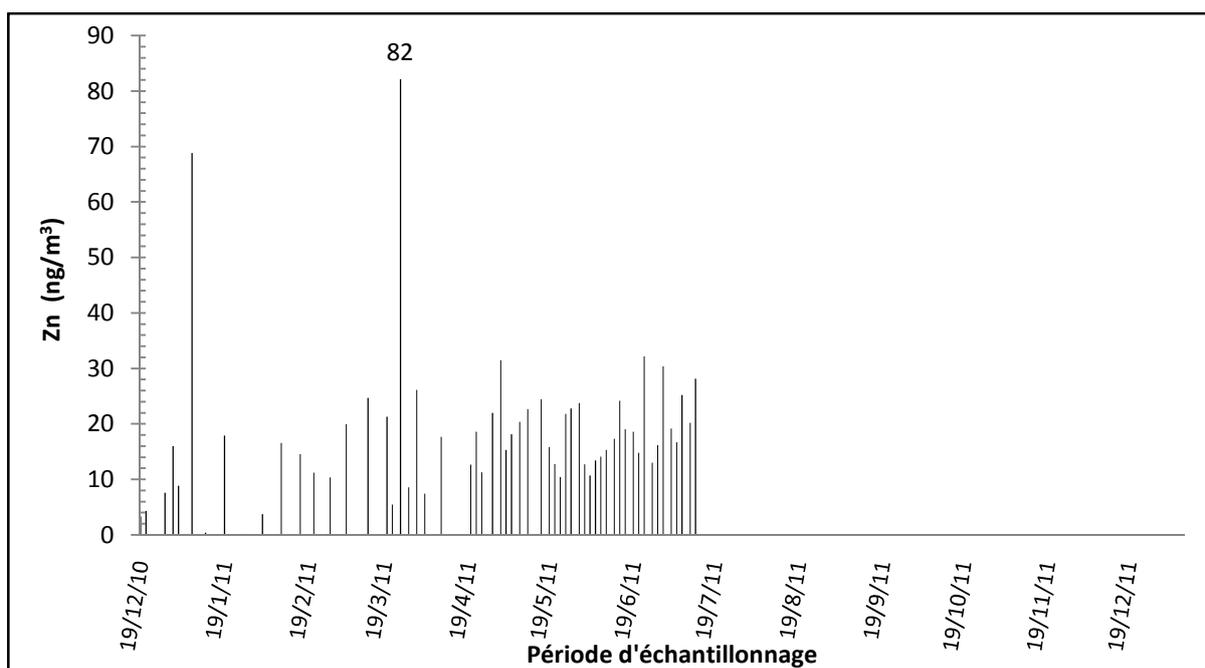


Figure IV.32 : Variation des concentrations du Zinc

Le zinc est un métal dit essentiel, il est impliqué dans de nombreux processus physiologiques et est donc indispensable à la vie d'un grand nombre d'organismes. Néanmoins, à de fortes concentrations, il devient toxique pour les végétaux et les animaux et constitue de ce fait un contaminant majeur pour le milieu terrestre et aquatique (*Hemalatha et al., 2006*).

Les apports anthropiques de zinc (Zn) dans l'environnement résultent de trois groupes d'activités :

- Les processus de raffinage qui dégagent de grandes quantités de composés du zinc et notamment les oxydes du zinc ;
- L'utilisation des dérivés du zinc comme pigments dans les industries de céramiques.

Il entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport des particules du sol via le vent (*Veschanbre, 2006*).

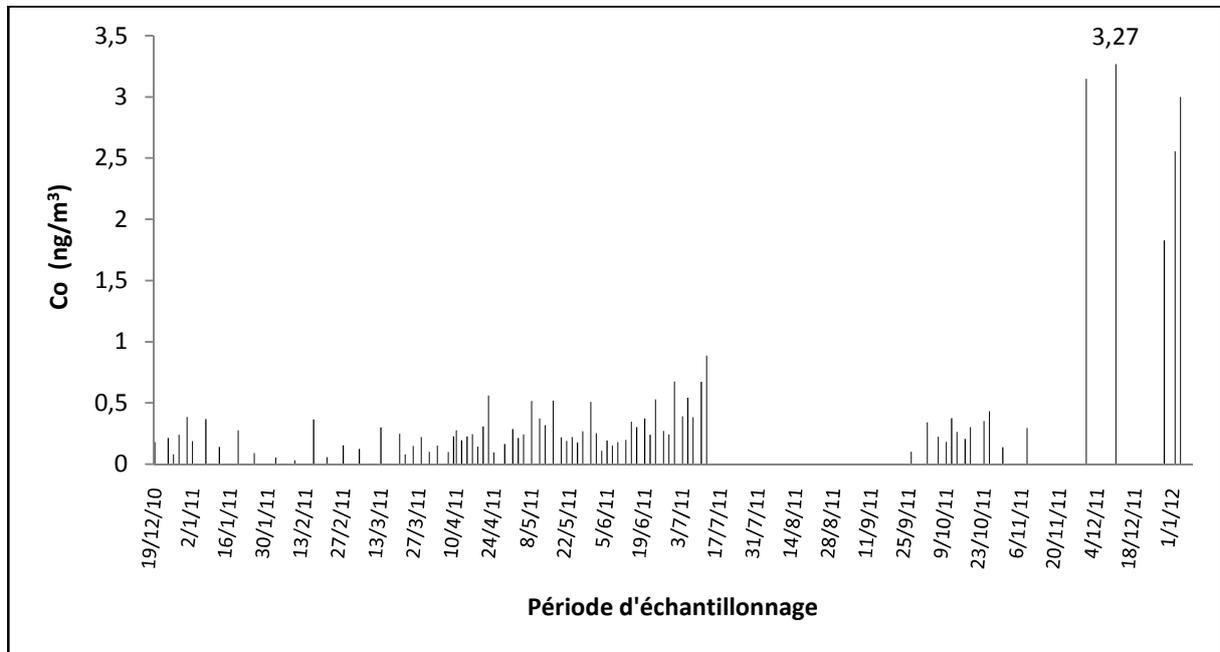


Figure IV.33 : Variation des concentrations du Cobalt

Le cobalt est un élément trace dit essentiel. Il joue un rôle important en tant que micronutriment pour le phytoplancton marin (*Morel et al., 1994*), en particulier pour les organismes photosynthétiques du genre *Cyanobacteria* (*Saito & Moffett, 2002*). Les données disponibles sur les concentrations en cobalt dans l'air sont très faibles et les facteurs contrôlant la distribution du cobalt dans l'air sont peu connus. Ainsi, l'impact de fortes concentrations en cobalt sur les écosystèmes est inconnu.

La présence significative de cobalt (Co) peut être expliquée par l'emploi des composés de cobalt dans les colorants pour le verre, le papier, la céramique, et les peintures (carbonate et chromate de cobalt) et aux émissions du trafic routier mais également il peut provenir du sol (*Sandrine, 2000*).

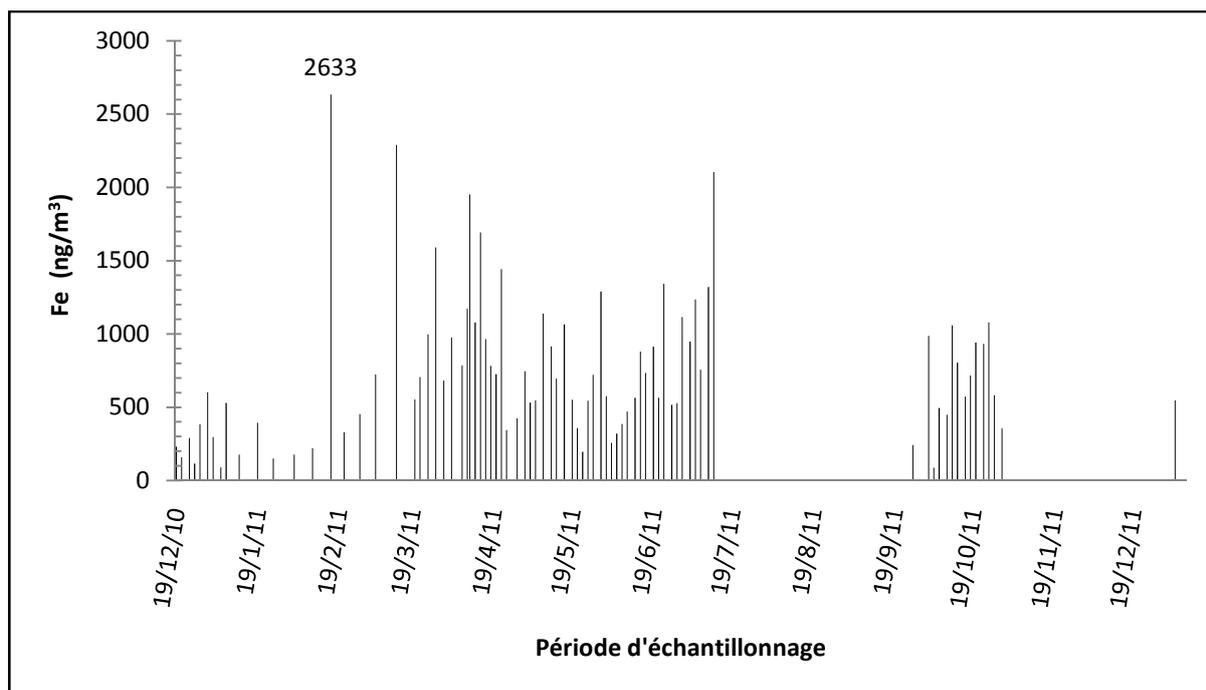


Figure IV.34 : Variation des concentrations du Fer

La principale source d'émission atmosphérique du fer (Fe) est d'origine naturelle puisque il résulte de la remise en suspension des particules du sol (*Fontan, 2003*). Le fer peut aussi provenir du trafic routier (usure des freins).

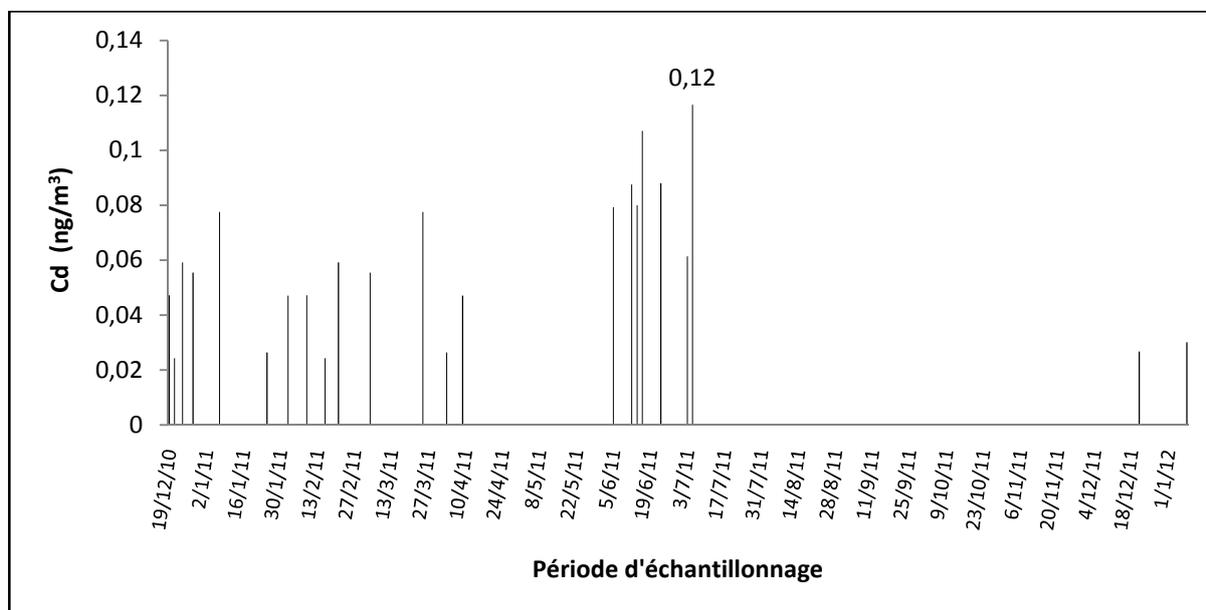


Figure IV.35 : Variation des concentrations du Cadmium

Le cadmium fait partie des éléments dits non essentiels (*Türkmen et al., 2005*). Du fait de sa forte toxicité, de sa capacité à être bio accumulé (*Jurado et al., 2007*) et de ses nombreuses utilisations, il est à l'origine de grandes préoccupations environnementales (*Yu et al., 2006*). Il provoque des dysfonctionnements du système rénal, hépatique, gastro-intestinal, immunitaire et reproductif des êtres vivants (*Kim, 2004*). Chez l'homme, sa toxicité est connue depuis 1950 avec la maladie d'Itai-Itai qui est apparue au Japon chez des personnes ayant consommé du riz récolté sur un sol apparemment fortement contaminé en cadmium par une mine d'extraction de zinc et de plomb (*Wang et al., 2006*).

Le Cadmium (Cd) a atteint sa valeur maximale de 0,12 ng/m<sup>3</sup> le 05/07/2011, cette concentration était en dessous la norme (05 ng/m<sup>3</sup>) fixée par l'OMS ainsi que par l'Union Européenne. La pollution en Cadmium au niveau de Draria n'est pas inquiétante.

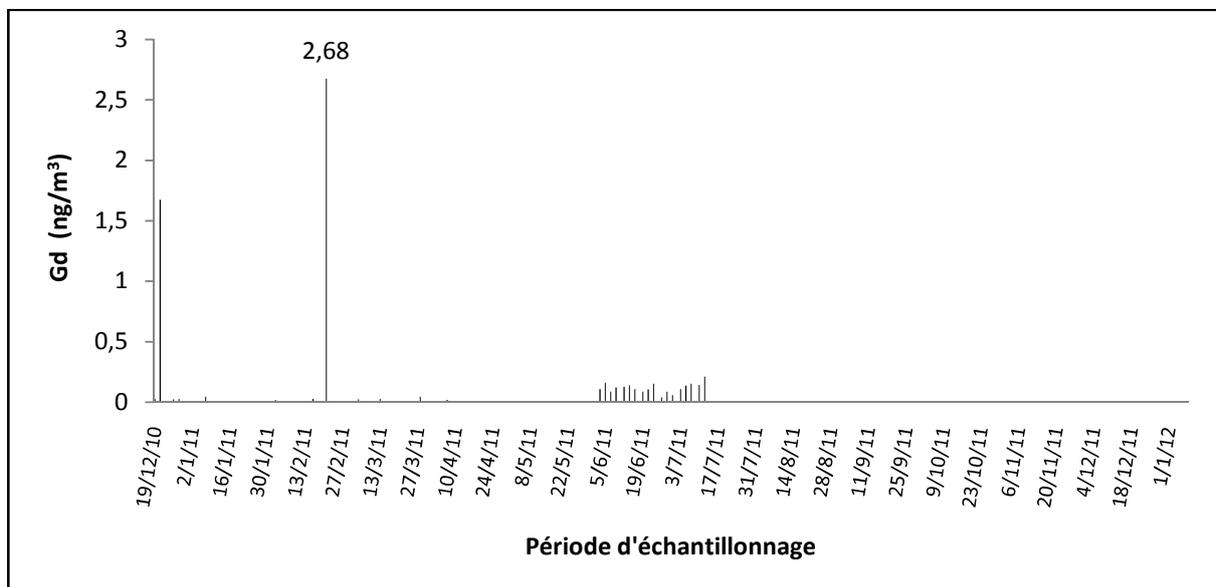


Figure IV.36 : Variation des concentrations du Gadolinium

On trouve peu de gadolinium dans la nature, car il est présent en petites quantités.

Le gadolinium et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs).

Le gadolinium présente une certaine toxicité. En effet, il entre en compétition avec le calcium dans les processus calcium-dépendants du corps humain (respiration, battements du cœur, contraction des muscles, coagulation...) et peut mener à de graves dommages selon sa concentration. C'est pourquoi les composés du gadolinium qui sont utilisés en médecine comme agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) sont obligatoirement complexés. Ainsi, leur toxicité est annulée.

Il est utilisé comme : Alliages, Absorbant neutronique, agent de contraste pour l'IRM (*Benque, 2015*).

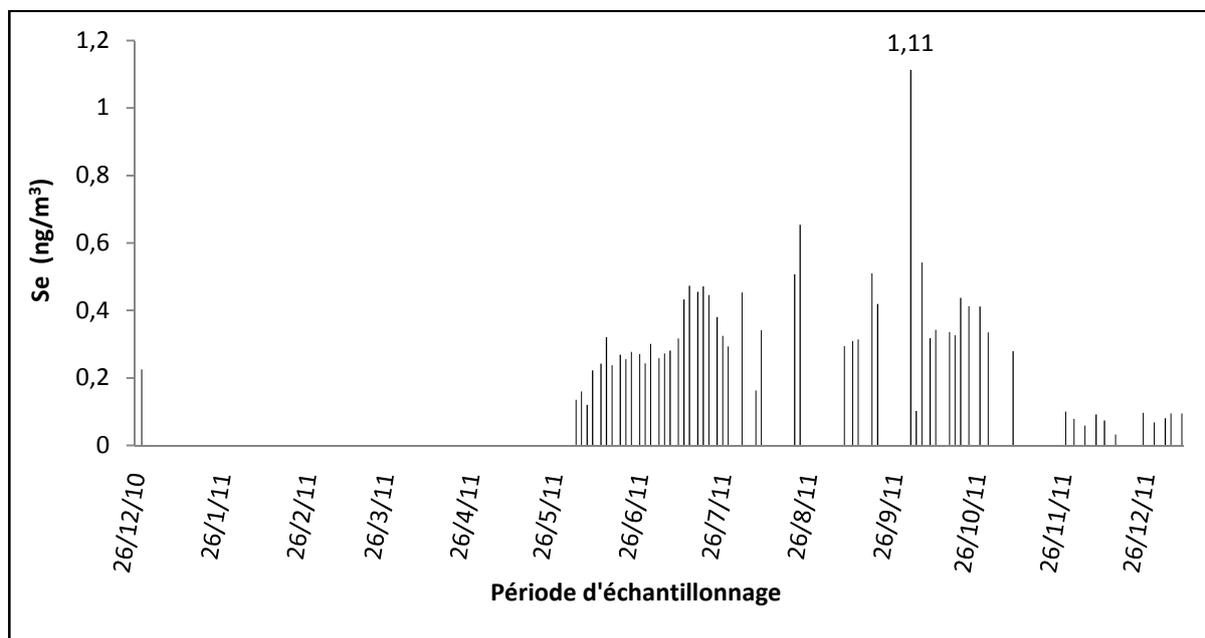


Figure IV.37 : Variation des concentrations du Sélénium

La présence du Se peut être liée à son application dans les chantiers de construction environnantes qui génèrent des niveaux élevés de poussière (typiquement de béton, ciment, bois et pierre).

La forte teneur en sélénium (Se) peut être expliquée par son utilisation dans les industries du verre, de la céramique, des peintures et des vernis, certains composés sont utilisés comme pigments (sélénite d'ammonium et sodium) (*Veschanbre, 2006*).

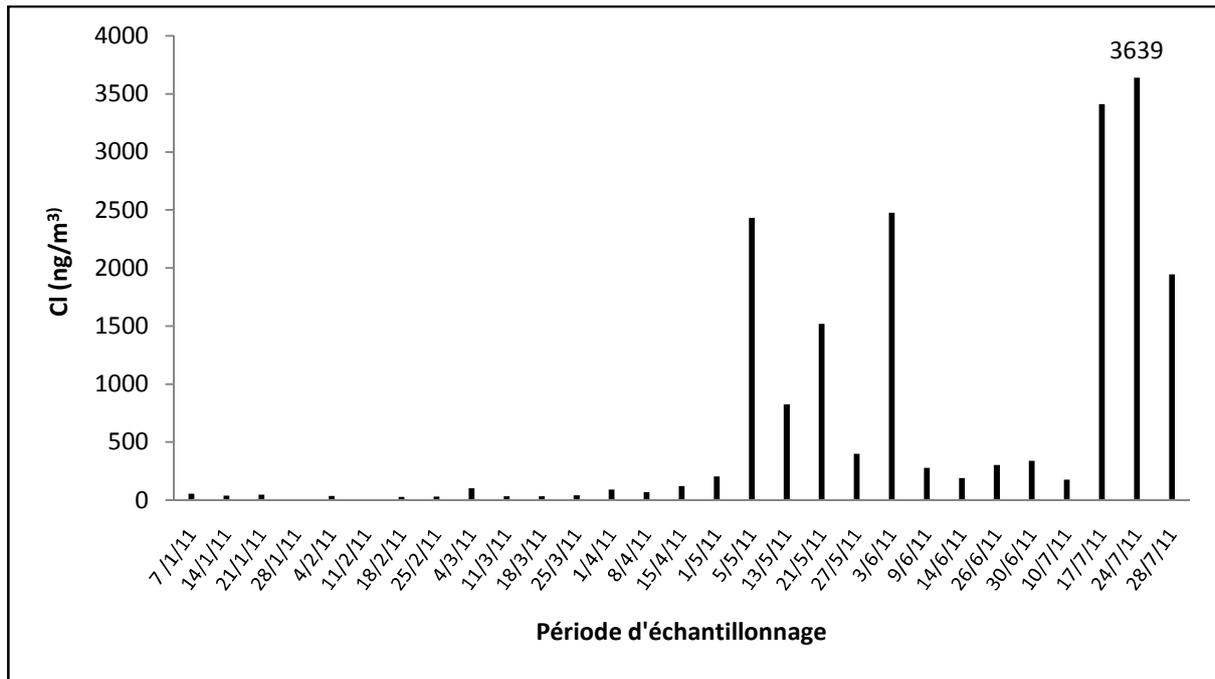


Figure IV.38 : Variation des concentrations du Chlore

La toxicité du chlore est intimement liée à ses propriétés d'oxydant puissant. Cette toxicité est liée à la formation de différentes substances :

- Acide chlorhydrique (HCl) ;
- Acide hypochloreux (HClO) ;
- Hypochlorite (OCl).

Les différents composés chlorés sont utilisés dans les procédés de traitement des eaux de consommation et de blanchiment de la pâte à papier. Ces produits (le chlore gazeux, le bioxyde de chlore, l'acide chlorhydrique et le chloroforme) ont des niveaux de toxicité et des valeurs d'exposition admissibles différentes.

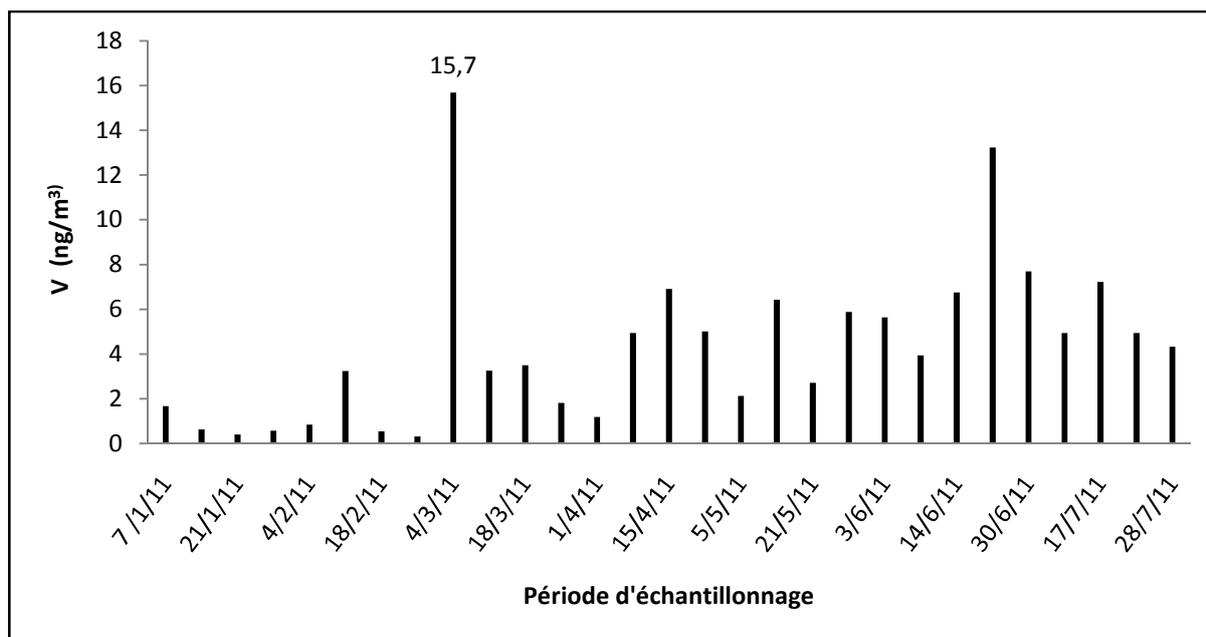


Figure IV.39 : Variation des concentrations du Vanadium

Le Vanadium est très utilisé en métallurgie pour fabriquer des aciers spéciaux et autres alliages ayant une forte résistance mécanique et/ou à la corrosion ainsi que dans l'industrie chimique. Le vanadium est émis par le raffinage du pétrole et la combustion du charbon. Il est utilisé dans les alliages spéciaux de l'acier et, sous forme carbure, pour l'usinage d'outils du fait de sa haute dureté.

Le pentoxyde de vanadium est une matière solide très réactive dans l'air, qui favorise la combustion d'autres substances. Le trichlorure de vanadium forme des mélanges toxiques dans l'air, qui se décomposent avec violence en atmosphère humide pour former de l'acide chlorhydrique. Le tétrachlorure et l'oxytrichlorure de vanadium, sous l'effet de la chaleur, produisent des vapeurs irritantes composées de pentoxyde de vanadium, de gaz chlorhydrique ou d'acide chlorhydrique (HCl). Ces vapeurs sont plus lourdes que l'air et rampent à la surface du sol (*Bisson, 2012*).

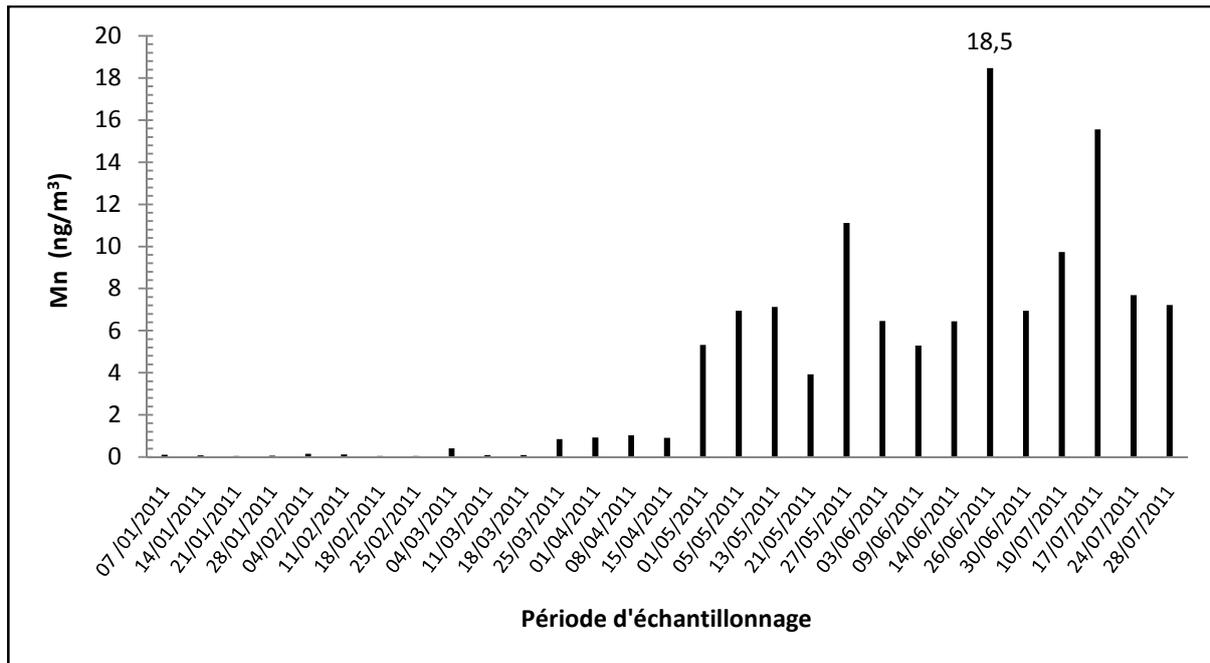


Figure IV.40 : Variation des concentrations du Manganèse

Le manganèse est un élément essentiel à la vie des humains et des animaux; il joue un rôle de premier plan dans la constitution d'enzymes et de métalloenzymes. On a souligné son rôle dans le métabolisme des carbohydrates, des lipides et des stérols et dans la phosphorylation oxydative. De plus, des études expérimentales sur des animaux souffrant de déficience de manganèse laissent croire que celui-ci joue un rôle dans la prévention de l'endommagement des tissus par suite de la peroxydation des lipides et dans le fonctionnement normal du système nerveux central (*Zidenberg-Cherr, 1987*). Il n'existe pas de donnée quantitative chez l'homme concernant l'absorption du manganèse par Inhalation. L'exposition aigue au manganèse, essentiellement par inhalation, est responsable de deux syndromes pulmonaires : fièvre des métaux et pneumonie au manganèse (*Bisson, 2012*).

Le manganèse représente environ 0,1 % de la croûte terrestre. Dans l'air, les principales sources d'émission sont industrielles : 90 % de la production de manganèse est utilisée pour la préparation d'alliages. La combustion de combustibles fossiles (centrales électriques, fours à coke) et l'entraînement de particules de sol contribuent également à la contamination de l'atmosphère par le manganèse.

#### IV.4.3.4. Recherche de sources d'émissions des ETM associés aux PTS

La ville de Draria est un région suburbaine, ainsi, les niveaux si élevés de certains éléments sont principalement liés au trafic routier (voitures, bus et camions) (*Maximilian et al., 2016*) et peut être aussi associé à la présence de sources d'émissions anthropiques (*Hjortenkrans et al., 2007*). En effet, au cours de ces dernières années, la circulation sur nos routes devient de plus en plus importante, ce qui contribue largement à l'augmentation des émissions des éléments toxiques dans l'air. Afin d'évaluer la contribution des différentes sources (anthropique ou marine), les rapports massiques Cl/Na et K/Na issus de notre étude ont été comparées à ceux d'origine marine. Des concentrations élevées de Cl ont été observés et le rapport Cl/N a été de 6.13 dans

l'atmosphère de Draria, celui-ci est très important quand comparé à celui de l'eau de mer (1,8) (*Contini et al., 2014*) suggérant ainsi des sources anthropiques pour le Cl (par exemple le processus combustion). Le Sb/As est une indication possible de la source du trafic, est de 0,13 dans la composition de croûte continentale supérieure (UCC) (*Riemann et de Caritat, 1998*), ce rapport est de 3,74 dans la ville de Draria et de 6,3 à Saclay en France près d'un réseau routier dense (*Ayrault et al., 2010*). La circulation routière remarquée chaque jour dans cette région peut être la cause de la valeur élevée du rapport Sb/As.

#### IV.4.3.4.1. Etude du facteur d'enrichissement

Afin d'avoir une première indication sur l'ampleur de la contribution des émissions anthropiques à des niveaux élémentaires. Le facteur d'enrichissement (EF) a été calculé pour chaque élément détecté en utilisant Sc et Fe comme éléments de référence. Les résultats obtenus par les deux méthodes et le  $EF_{Sc}$  respectif et  $EF_{Fe}$  sont assez semblables (Fig. IV.41). Cela signifie que le Fe anthropique est négligeable par rapport à celui provenant des sources naturelles (*Avino et al., 2008 ; Avino et al., 2006*).

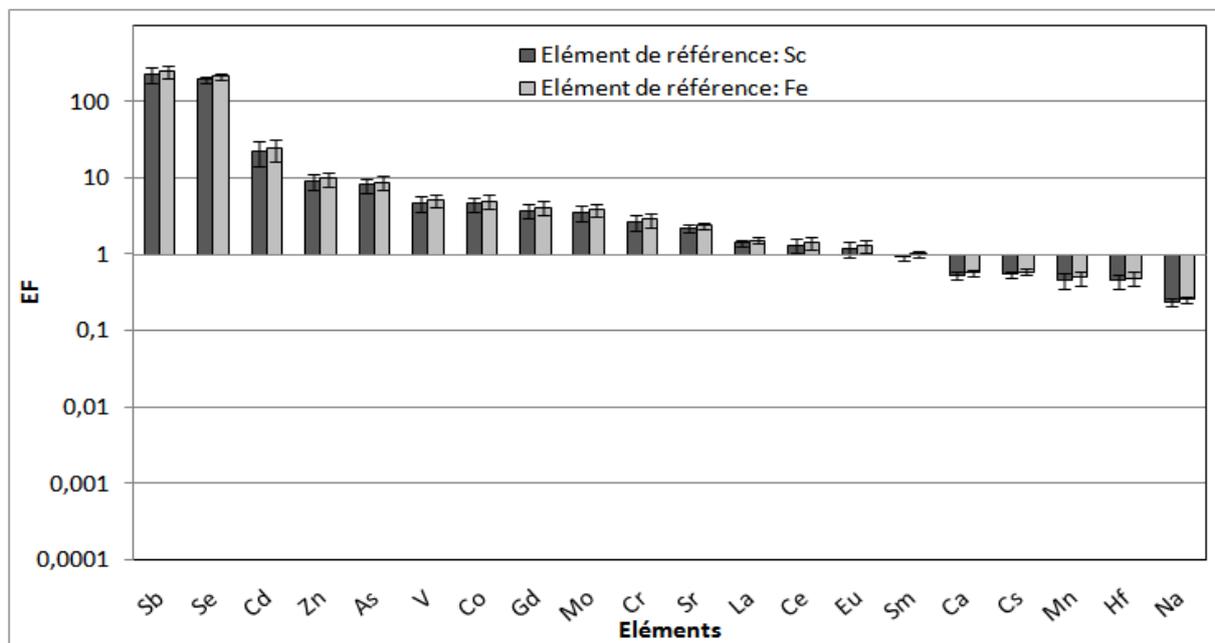


Figure IV.41: Facteurs d'enrichissement des éléments traces associés aux PTS.

En général, lorsque la valeur de EF approche l'unité, la principale source de cet élément est liée à la croûte terrestre; si  $EF > 10$ , une fraction significative de l'élément est considéré comme provenant de sources anthropiques (*Zhang et al., 2014*). En accord avec les résultats des études de poussière urbaines (*Bogen, 1973*), la valeur de FE de Sb est la plus élevée, ceci peut être lié au remplacement de l'amianté dans les garnitures de freins par des composés contenant du Sb (*Shotyk et al., 2004*). Comme le montre la figure IV.41, le Sb, Se et Cd ont montré des valeurs élevées ( $EF_{230}$ ,  $196$  et  $23$ , respectivement), de ce faite, il a été possible d'établir que ces éléments sont d'origine du trafic.

De faibles valeurs EF (en général  $< 5$ ) ont été trouvées pour d'autres éléments, ce qui signifie qu'il existe une contribution négligeable des émissions anthropiques de ces éléments aux

concentrations ambiantes. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés par d'autres auteurs lorsque des éléments sont associés à des particules grossières (*Reimann et de Caritat, 1998*).

#### V.4.3.4.2. Etude de corrélation entre les couples d'éléments

Comme les données sur les concentrations élémentaires ont suggéré que la relation entre les éléments peut exister, ils ont été testés pour les corrélations de Pearson. La matrice de corrélation effectuée pour les échantillons de l'atmosphère de la ville de Draria est présentée dans le tableau IV.7, où les corrélations possibles sont indiquées en gras. Les coefficients de corrélation linéaire de Pearson ( $r$ ) avec un test bilatéral de signification ( $p$ ) ont été calculés pour montrer la relation linéaire entre les différents éléments étudiés. La signification du coefficient de corrélation augmente avec la taille de l'échantillon. Dans notre cas, la taille de l'échantillon est suffisamment grande pour donner une importance pour les corrélations de Pearson.

Un examen des résultats donnés dans le tableau IV.7 montre que des corrélations positives significatives entre les éléments analysés ont été trouvées pour plusieurs couples d'éléments : Br-Na ( $r = 0,511$ ), Hf-Sc ( $r = 0,509$ ) et Hf-Mn ( $r = 0,571$ ), ce qui prouve que ces éléments peuvent être rejetés par les mêmes sources. Le Sc se trouve à être en corrélation positive avec Cr ( $r = 0,540$ ) et Fe ( $r = 0,569$ ), à nouveau le cas d'une source commune, ceci est également remarqué pour le couple Ce-Mn ( $r = 0,565$ ). En plus des sources anthropiques communes, l'émission de ces polluants est aussi tributaire des conditions météorologiques, comme les températures et la vitesse du vent.

La faible EF pour Mn, Hf, Sc, Cr, et Ce, avec sa corrélation de Pearson significative suggère que la re-suspension sol est la principale source de ces éléments. Il est intéressant de noter que (Sb et Cd), généralement considérés comme de bons traceurs de la circulation (*Wang et al., 2003*) provenant généralement de la re-suspension des poudres de *frein* (*Belzile et al., 2011*; *Iijima et al., 2009*) montrent un peu un comportement différent avec une corrélation plus faible avec le groupe ci-dessus (les coefficients de Pearson  $< 0,5$ ). Les valeurs élevées d'EF pour Sb, Se et Cd, d'autre part, avec des corrélations de Pearson basses pourraient soutenir l'hypothèse que la re-suspension du sol par la circulation routière est également une source importante pour ces éléments dans le site d'échantillonnage.

L'EF de Zn est d'environ 10 (9,9), en outre, la très faible corrélation entre Zn qui a de multiples sources anthropiques (comme une composante de débris de caoutchouc du pneu) (*Almeida et al., 2011*), avec d'autres éléments comme le Gd, Mn, Cl, Sm, Br, La, Sb et Ca suggère encore d'autres sources pour eux, remarqué précédemment par *Sternbeck et al. (2002)*.

La fiabilité de ces interactions inter-éléments et leur signification exacte nécessite une évaluation plus poussée.

Tableau IV.7: Matrice de corrélation de Pearson des concentrations des éléments trace associés aux PTS (ng/m<sup>3</sup>), déterminées par AANI

	Sm	Br	La	Na	Sb	Ca	Hf	Sc	Ce	Cr	Zn	Co	Fe	Cd	Cs	Gd	Mn	Cl
Sm	1	0.389**	0.139	0.231*	0.288**	0.345**	0.401**	0.213*	0.284**	0.278**	0.134	-0.119	0.284**	-0.030	0.094	-0.006	0.203	0.186
Br		1	0.043	<b>0.511**</b>	0.376**	0.205*	0.278**	-0.058	0.223*	0.023	-0.114	-0.219*	-0.246**	-0.015	0.063	-0.093	0.428*	-0.489**
La			1	0.083	-0.006	-0.05	0.022	-0.103	0.426**	-0.002	0.098	-0.122	0.078	0.025	-0.103	-0.077	-0.094	-0.039
Na				1	-0.028	-0.099	-0.089	-0.176	-0.039	-0.138	-0.200*	-0.184	-0.223*	0.022	-0.088	0.046	-0.042	0.190
Sb					1	0.264**	0.253**	-0.026	0.118	-0.051	-0.056	-0.051	0.038	-0.058	-0.007	-0.139	0.411*	0.337
Ca						1	0.464**	0.322**	0.271**	0.401**	0.038	-0.044	0.256**	-0.124	0.084	-0.119	0.123	0.171
Hf							1	<b>0.509**</b>	0.461**	0.475**	0.247**	0.001	0.411**	0.001	0.496**	-0.116	<b>0.571**</b>	0.117
Sc								1	0.264**	<b>0.540**</b>	0.284**	0.275**	<b>0.569**</b>	0.080	0.333**	-0.098	0.050	-0.313
Ce									1	0.337**	0.194*	0.058	0.128	-0.142	0.186*	-0.143	<b>0.565**</b>	0.300
Cr										1	0.254**	0.038	0.487**	0.049	0.349**	-0.051	0.385	-0.046
Zn											1	0.008	0.410**	0.416**	0.339**	0.011	-0.223	-0.366
Co												1	0.063	-0.044	0.102	-0.062	0.190	-0.375
Fe													1	0.127	0.343**	-0.052	-0.172	-0.477*
Cd														1	0.386**	0.186*	-0.309	-0.302
Cs															1	0.010	0.394*	-0.140
Gd																1	-0.163	-0.127
Mn																	1	0.496**
Cl																		1

\* La corrélation est significative au niveau de 0.05.

\*\* La corrélation est significative au niveau de 0.01.

#### IV.4.3.4.3. Etude de variation des concentrations élémentaires selon les saisons, jours de travail et weekends

Pour en savoir plus sur les variations temporelles des PTS et éléments associés, les résultats ont été comparés après avoir été triés en groupes de données mensuelles et saisonnières. Pour le regroupement des données sur une base saisonnière, nous avons opté pour la division météorologique c.à.d. comme suit: printemps (Mars à Mai), été (Juin à Août), automne (Septembre à Novembre), et hiver (Décembre à Février).

La variation saisonnière de différentes concentrations de PTS de la station Draria pour la période entière de l'étude est présentée dans le tableau IV.8 et illustrée par les figures IV.13 et IV.14. Les concentrations moyennes en jours de semaine et weekends ont été calculées à partir des données recueillies dans la même période pour chaque élément. Les concentrations moyennes saisonnières ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de TSP ont montré un maximum en été ( $39,6 \pm 5,38$ ), suivie du printemps et l'automne ( $34,8 \pm 5,38$  et  $34,8 \pm 2,93$ ), et l'hiver ( $31,33 \pm 2,48$ ) ; cela peut être interprété très probablement par les vents faibles pendant les mois les plus secs de l'année, conduisant à des concentrations plus élevées en TSP (*Harrison et al., 2001*).

Concernant les ETM associés à ces TSP et comme le montre le tableau IV.8 et les graphes (c) des figures IV.16, 17, 19, 22, 23, 24, 26, 27, 28 et 29 et à l'exception du Gd, en raison des vents faibles, on constate que les concentrations de la plupart des éléments pendant la saison d'été sont supérieures à celles de la saison d'hiver par un facteur qui varie de 3 à 4 pour Mo, Se, Cs, Hf et d'un facteur de 2 pour : Ca, Cd, Ce, La et Cr. Pour le cas du Cr et Co, nous avons remarqué les mêmes rapports dans une autre étude réalisée à Nanjing, Chine (*Sun et al., 2014*) et à Budapest, Hongrie (*Szigeti et al., 2015*). Le rapport de concentrations été/ hiver pour Zn dans cette étude est similaire à celui observé dans la fraction de  $\text{PM}_{2,5}$  de Nanjing, en Chine; mais elle est deux fois plus élevée que celui obtenu dans les fractions de PTS (*Sun et al., 2014*). Le Br, Eu, Mo et Se sont indétectables (<LD) pendant les saisons d'hiver; dans ces cas, le rapport des concentrations été / hiver est exprimé en utilisant la valeur de LD. En fait, pendant la période des pluies, les niveaux élémentaires sont diminués en raison de la baisse d'intensité de la source d'émission et de la dilution par la masse d'air maritime (*Jeongwon et al., 2013*).

En fait, il est clairement observé qu'il ya un effet saisonnier, avec des moyennes de concentrations en éléments plus élevées au cours des saisons d'été et pendant les jours de semaine pour presque tous les éléments. Pour toutes les saisons, l'augmentation des concentrations moyennes durant la semaine par rapport à celles des weekends est nettement remarquée, notamment pour le Br, Ca, Cd, Cr, Cs, Mo, Sc, Sm et Zn, mais pas pour le Co, Hf, Gd et La, où la moyenne des niveaux de concentrations moyennes est très élevée pendant le weekend dans la saison d'hiver, de même pour le Sb et le K dans la saison estivale.

En plus de ces observations, le rapport en jours de semaine / weekend pour presque tous les éléments étudiés est plus élevé dans la saison d'été que dans la saison d'hiver, sauf pour le Na, Fe, Zn et Sc. Des valeurs plus élevées sont observées pendant la semaine qu'en weekend, en raison de l'influence des activités anthropiques, mais la source la plus probable de la poussière anthropogénique est la remise en suspension de la circulation routière.

En fait et en toutes saisons, dans la ville Draria comme c'est le cas aussi dans d'autres villes, la circulation routière est fortement réduite au cours des weekends.

**Tableau IV.8** : Concentrations moyennes et déviations standard des PTS et éléments trace associés (ng/m<sup>3</sup>), déterminées par AANI selon les saisons, jours de travail et weekends

	Automne				Hiver				Printemps				Eté				Rapport de concentration Eté /Hiver
	Moyenne	SD	Weekend	Jours de semaine	Moyenne	SD	Weekend	Jours de semaine	Moyenne	SD	Weekend	Jours de semaine	Moyenne	SD	Weekend	Jours de semaine	
<b>TSP</b>	34.8	2.93	33	35.3	31.3	2.48	30.4	29.9	34.8	5.38	31.5	37.1	39.6	5.38	36	40	1.27
<b>As</b>	<LD		<LD	<LD	0.3	0.11	0.36	0.17	<LD		0.54	0.48	0.42	0.13	0.41	0.42	1.40
<b>Br</b>	2.61	1.27	<LD	2.74	<LD		<LD	<LD	<LD		<LD	<LD	3.58	1.31	3.11	3.93	>6.5
<b>Ca</b>	381	170	350	401	143	95	121	154	212	346	301	381	327	347	270	351	2.29
<b>Cd</b>	<LD		<LD	0.03	0.04	0.02	0.06	0.04	0.05	0.02	0.04	0.06	0.09	0.02	0.08	0.1	2.25
<b>Ce</b>	1.3	.44	1.18	1.4	0.88	0.45	1.06	0.9	1.77	1.23	1.19	1.9	1.83	1.23	1.25	2.02	2.07
<b>Co</b>	0.5	0.8	<LD	0.79	0.5	0.94	0.92	<LD	<LD		<LD	<LD	<LD		<LD	<LD	<1
<b>Cr</b>	2.22	.99	1.96	2.29	0.81	0.59	0.6	0.92	2.26	1.2	2.01	2.35	2.04	1.2	1.62	2.29	2.51
<b>Cs</b>	<LD		<LD	<LD	0.03	0.04	<LD	0.03	<LD		<LD	<LD	0.14	0.08	0.13	0.14	4.66
<b>Eu</b>	0.02	0.01	0.02	0.02	<LD		<LD	<LD	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	>1.5
<b>Fe</b>	664	316	590	721	495	722	360	546	912	476	1064	808	818	476	763	843	1.65
<b>Gd</b>	<LD		<LD	<LD	1.19	2.32	4.68	<LD	<LD		<LD	<LD	<LD		<LD	<LD	<0.16
<b>Hf</b>	0.06	0.02	0.05	0.06	0.02	0.02	0.03	0.02	0.05	0.03	0.05	0.05	0.07	0.03	0.06	0.07	3.50
<b>K</b>	<LD		<LD	<LD	<LD		<LD	<LD	<LD		<LD	<LD	0.27	5.77	0.5	<LD	>1.17

Suite du tableau IV.8 :

	Automne				Hiver				Printemps				Eté				Rapport de concentration Eté /Hiver
	Moyenne	SD	Weekend	Jours de semaine	Moyenne	SD	Weekend	Jours de semaine	Moyenne	SD	Weekend	Jours de semaine	Moyenne	SD	Weekend	Jours de semaine	
<b>La</b>	0.49	0.25	0.42	0.55	0.35	0.29	0.45	0.3	1.24	1.65	1.2	1.24	0.73	1.65	0.48	0.85	2.09
<b>Mo</b>	<LD		<LD	<LD	<LD		<LD	<LD	0.26	0.09	0.3	0.27	0.3	0.09	0.28	0.85	>6
<b>Na</b>	66.8	91.9	98.9	54.1	128	277	35.5	173	80.9	51.2	49.4	78.7	125	51.2	114	168	0.98
<b>Sb</b>	0.96	0.64	0.86	1.05	0.6	0.49	0.57	0.62	0.48	0.26	0.6	0.56	0.86	0.26	0.92	0.83	1.43
<b>Sc</b>	0.17	0.06	0.16	0.19	0.13	0.11	0.1	0.14	0.13	0.06	0.13	0.12	0.16	0.06	0.15	0.17	1.23
<b>Se</b>	0.37	0.22	0.41	0.33	<LD		0.08	<LD	<LD		<LD	<LD	0.32	0.12	0.32	0.32	>3,2
<b>Sm</b>	0.07	0.03	0.05	0.09	0.05	0.03	0.05	0.06	0.07	0.04	0.07	0.08	0.08	0.04	0.07	0.09	1.60
<b>Sr</b>	3.5	9.21	0.02	6.11	10.9	4.64	12.1	9.79	18.1	0.46	17.8	18.5	16.7	0.46	15.1	17.8	1.53
<b>Zn</b>	<LD		<LD	<LD	15.3	19.8	10.1	17.4	20.7	14.3	18.5	22.4	19	14.3	16.9	20	1.24

#### IV.4.3.5. Comparaison des ETM quantifiés au niveau du site de Draria avec d'autres villes mondiales

En raison de l'indisponibilité de valeurs guides et limites pour la plupart des éléments analysés, nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par d'autres études publiées illustrant les niveaux de concentration moyens élémentaires de la matière particulaire de l'air dans d'autres villes importantes de l'Europe, l'Amérique du Nord, Chine et l'Inde à différents périodes d'échantillonnage. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.9.

**Tableau IV.9 :** Comparaison des concentrations élémentaires (ng/m<sup>3</sup>) (AANI) dans la matière particulaire de l'air de la présente zone d'étude avec d'autres villes mondiales

	Cette étude	Pristina, Kosovo, 2002 <sup>a</sup>	Séville, Spain, 2002 <sup>b</sup>	Capitale d'Alger, 2008 <sup>c</sup>	Copenhague, Danemark, 2005 <sup>d</sup>	Mumbai, Inde, 1996 <sup>e</sup>	Turin, Italie, 1967-2001 <sup>f</sup>
<b>As</b>	0.19	8.2	1.0				
<b>Br</b>	2.39	8.3				15	8.6
<b>Ca</b>	270	9281			8.6	2400	4644
<b>Ce</b>	1.30				4.5		
<b>Cd</b>	0.03	3.6	0.3				
<b>Cl</b>	650	162				1270	628
<b>Co</b>	0.71	6.0	0.4	0.64	20.8		
<b>Cr</b>	1.43	11	5.0	35.4	645		312
<b>Cs</b>	0.03		0.1				
<b>Eu</b>	0.02						
<b>Fe</b>	540	1726	1112	1380	0.69	1780	931
<b>Hf</b>	0,04			0.067			
<b>K</b>	0.37	500				400	1861
<b>La</b>	0.66						
<b>Mn</b>	4.25	49	19		198		80
<b>Mo</b>	0.08		0.8				
<b>Na</b>	106						
<b>Sb</b>	0.71	6.6	2.0	2.17	40		
<b>Se</b>	0.15	1.7	0.6	0.74	36.8		
<b>Sc</b>	0.15						
<b>Sm</b>	0.065						
<b>V</b>	4.36	4.7	6.0		428		
<b>Zn</b>	10.0	42	63		4.5	170	356

<sup>a</sup> Arditsoglou and Samara., 2005

<sup>b</sup> Enamorado-Báez et al., 2015

<sup>c</sup> Belamri et al., 2009

<sup>d</sup> Anoop et al., 2007

<sup>e</sup> Bandhu et al., 2000

<sup>f</sup> Malandrino et al., 2013

Dans l'ensemble, Cl, Fe et Na sont les éléments les plus dominants, mais les niveaux des concentrations d'autres éléments sont différents d'un pays à l'autre.

Il est clair à partir des résultats fournis par le tableau IV.9 que les niveaux de concentration dans Draria ville sont inférieures à celles mesurées dans d'autres régions à l'exception pour le Zn et Fe à Copenhague (Danemark) (*Anoop et al., 2007*). La valeur moyenne du Fe est 780 fois supérieur à celui de Copenhague, mais 3 fois plus faible qu'à Mumbai (Inde), Alger (Algérie) (*Belamri et al., 2009; Bouhilia Khodja et al., 2009*), Séville (Espagne) (*Enamorado-Báez et al., 2015*) et Pristina (Cosovo) (*Arditsoglou et Samara., 2005*) et 2 fois inférieur à Turin (Italie) (*Malandrino et al., 2013*). Pour le Cr, la valeur moyenne a été jugée similaire à celle mesurée à Séville (Espagne) (*Enamoura-Baez et al. 2015*), mais 451 fois inférieure à celle de Copenhague et 25 inférieure à celle d'Alger dans une étude précédente. Cela peut être dû à l'atmosphère bien homogénéisée dans la station de Draria à cause des vents qui se produisent fortement et en permanence dans cette région, d'où le sens de son nom (Draria) dans la langue autochtone donné à cette région. Cette relation inverse entre les composés atmosphériques et la vitesse du vent a également été observé dans d'autres études (*Tiwari et al., 2013*).

#### **IV.4.3.6. Comparaison des ETM quantifiés au niveau du site de Draria sur matrice filtre et lichen**

Dans le cadre d'un projet de recherche en cours de réalisation au CRND, une étude de bio surveillance de la qualité de l'air est menée en utilisant des matrices bio-accumulatrices de polluants atmosphériques qui sont les lichens (*Bouhila Khodja et al., 2014; Djakrir Zergoug et al., 2013*)

Ces lichens sont le résultat d'une symbiose entre une algue et un champignon, ces organismes sont considérés comme des bio-indicateurs de pollution car ils dépendent exclusivement de l'atmosphère comme source de nutriments. Ils absorbent les polluants et les accumulent dans leurs tissus en même temps que les éléments qui leur sont nécessaire pour la survie.

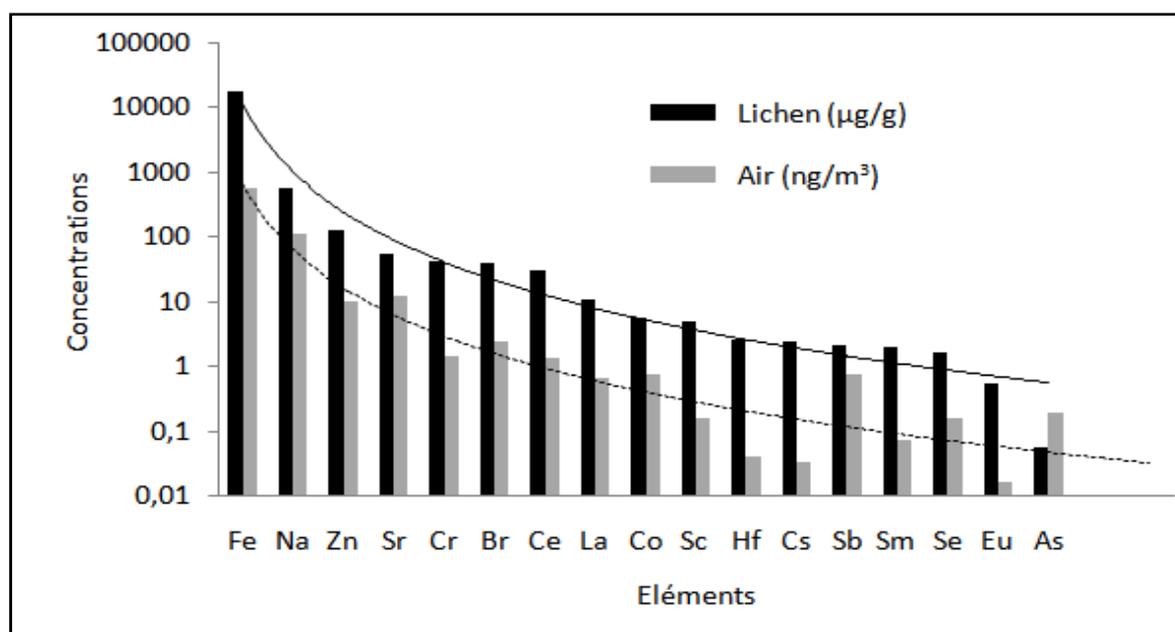
Les lichens ont été l'objet de nombreuses recherches concernant la pollution atmosphérique, en général, et la contamination par les ETM en particulier (*Rzepka, 2008*).

Le recours aux lichens pour l'évaluation de la pollution atmosphérique peut être justifié dans ce qui suit (*Daillant, 2003; Conti and Cecchetti, 2001*) :

- Les lichens sont dépourvus de système de contrôle des entrées et des sorties, ils n'ont pas de stomates pour contrôler les échanges avec l'atmosphère. Ils fonctionnent «en éponge», ils absorbent tous les constituants de l'air, polluants compris ;
- Les lichens sont, pour leur nutrition, entièrement dépendants de l'atmosphère qui leur apporte l'eau et les sels minéraux. A la suite d'une pluie, le champignon stocke l'eau dans ses hyphes et permet le maintien des deux partenaires pendant un certain temps. Le lichen peut alors développer son thalle. En période de sécheresse, le lichen devient inactif, mais capable de survivre jusqu'à la prochaine pluie où il redeviendra actif, phénomène de reviviscence ;

- Les lichens subsistent en hiver lorsque les pollutions atmosphériques sont les plus aiguës du fait du peu de mouvement de l'air et du fonctionnement intense des appareils de chauffage ;
- Les lichens poussent très lentement et vivent très longtemps, plusieurs centaines d'années. la quantité de produits toxiques accumulés par rapport à leur propre masse est très grande.

Nous avons comparé les résultats en concentrations élémentaires obtenus en utilisant la matrice filtre avec celles obtenues sur matrice lichens, et ceci sur le même site d'échantillonnage; ainsi la figure IV.42 nous montre l'évolution des différentes concentrations moyennes des mêmes éléments obtenus sur le même site. Les représentations graphiques montrent une allure générale très régulière et progressive avec un accroissement des concentrations relatives aux lichens, ceci est tout à fait normal à cause de l'âge des lichens.



**Figure IV.42 :** Variation des concentrations moyennes en éléments obtenues sur échantillons (ng/m<sup>3</sup>) d'air et de lichens (µg/g) au niveau du site de prélèvement

Ce constat est davantage prouvé par l'étude du coefficient de corrélation entre les deux types de résultats. En effet, la figure IV.43 illustre un coefficient de corrélation linéaire de plus de 0.8 entre les deux types de résultats.

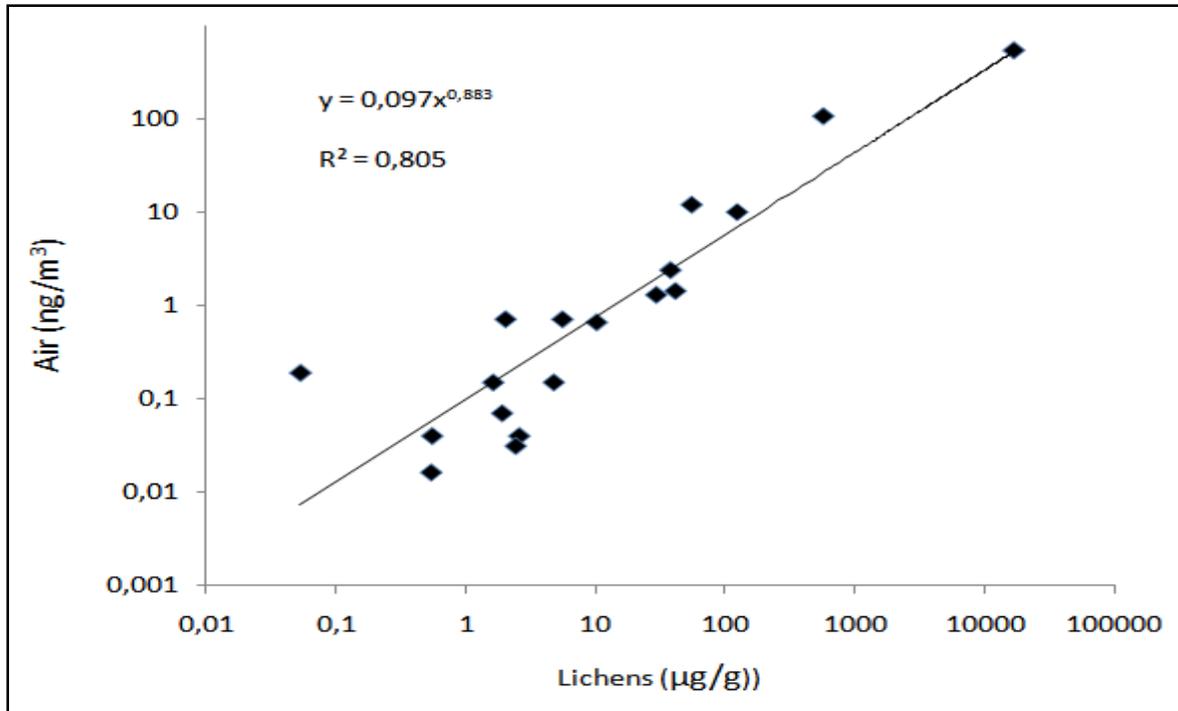


Figure IV.43 : Corrélation entre les concentrations moyennes en éléments obtenues sur échantillons d'air (ng/m³) et de lichen (µg/g)

## *Chapitre V*

# *Modélisation des PTS et ETM associés, par les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA)*

« La qualité n'est jamais un accident ; c'est toujours le résultat d'un effort intelligent.  
Vivez avec le but, et laissez le résultat à la grande loi de l'univers »

(Albert Einstein)

## Chapitre V

### Modélisation des PTS et ETM associés par les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA)

L'objectif de cette étude est de prédire avec une précision très satisfaisante (on parle même de quasi exactitude) les concentrations en PTS et en ETM associés dans le futur proche. En effet, pour se faire, on a opté les réseaux de neurones pour la prévision des PTS et des ETM associés.

Comme nous avons vu dans le chapitre III, pour réaliser un modèle de réseaux de neurones, trois étapes successives sont nécessaires :

1. *L'architecture du réseau* où le nombre de couches cachées et le nombre de neurones dans chacune de ces couches (Figure V.1) sont arrêtés. Le réseau ne doit être ni trop souple, ni trop rigide.
1. *Les poids des connexions* sont calculés en minimisant l'erreur d'approximation sur les données de l'ensemble d'apprentissage, de telle manière que le réseau réalise la tâche désirée.
2. *La qualité du réseau obtenu* est estimée à partir d'exemples ne faisant pas partie de l'ensemble d'apprentissage.

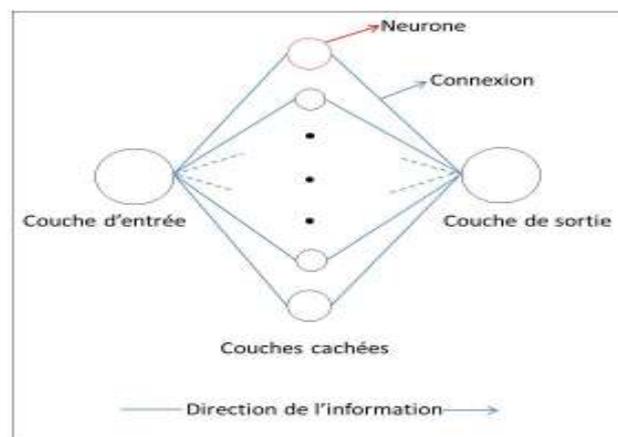


Figure V.1: Représentation schématique de l'architecture d'un RN

Le modèle des réseaux de neurones optés dans cette thèse est le perceptron multicouche à sens unique (*feedforward* en anglais). Nos essais et nos tests consistaient à élaborer plusieurs modèles de réseaux de neurones, ceci en modifiant le nombre de couches, le nombre de neurones dans chaque couche ainsi que les fonctions de transfert ceci est du au fait que dans la

bibliographie consultée, aucune étude n'a été réalisée pour répondre à cette problématique. Cette démarche a été adoptée aussi bien pour les PTS que pour les ETM associés à ces PTS.

Ainsi, notre choix s'est limité pour des modèles ayant une fonction transfert de type sigmoïde (tangent sigmoïde ou logarithme sigmoïde) dans la couche cachée, et de type linéaire dans la couche de sortie. Des travaux précédents ont montré que ce couple de fonctions permet d'approximer quasiment tous les types de relations non linéaires (*Dreyfus et al., 2002*).

Vu la différence de grandeur en terme de concentration, nos réseaux de neurone sont établis en plusieurs architectures différentes dépendamment de l'élément à modéliser. L'établissement de l'architecture convenable pour chaque élément à modéliser a été une étape cruciale qu'a nécessité l'exécution du programme plusieurs fois (20 à 30 fois) afin d'obtenir la meilleure validation du modèle.

Nous rappelons que notre objectif est de construire un réseau de neurones capable d'apprendre les données qu'on lui propose, mais aussi qui offre une bonne généralisation à des fins de prédiction, en d'autres termes qui évite autant que possible l'étape du **sur-ajustement** lors de l'apprentissage. Pour ce faire, nous retirons 20 % d'observations de base qui serviront de test de validation et le reste d'observations sera utilisée (80%) pour l'étape de l'apprentissage.

L'apprentissage des données est un apprentissage supervisé par l'algorithme de **rétro propagation de l'erreur** (*back propagation* en anglais), l'erreur étant estimée par la moyenne des carrées d'erreurs (MSE *Mean Squared Error* en anglais) dont la relation est donnée par :

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_i^*) \quad (V.1)$$

L'apprentissage est réalisé par l'algorithme de Levenberg-Marquardt qui donne de meilleurs résultats que les algorithmes usuels à pas constant. Pour permettre et rendre notre réseau plus souple et moins rigide, nous avons utilisé une méthode basée sur la technique de **régularisation bayésienne** par modération des poids qui consiste à pénaliser les valeurs élevées des poids en modifiant la fonction de coût (*Dreyfus et al., 2002*). Cette technique force les paramètres (les poids) à ne pas prendre des valeurs trop élevées et par conséquent, à éviter le sur-ajustement.

Le choix des entrées du réseau de neurone a été basé sur le résultat commun fournit par l'ACP et l'auto corrélation, c'est-à-dire, les rentrées du réseau sont les observations historiques au **J-1, J-2, J-3 et J-4** de chaque élément à modéliser et la sortie étant la concentration de l'élément au jour **J**.

La mise en pratique d'une modélisation par les réseaux de neurones en tenant compte de tous les critères et les paramètres cités supra a été en utilisant le logiciel MATLAB v7.5 (2010).

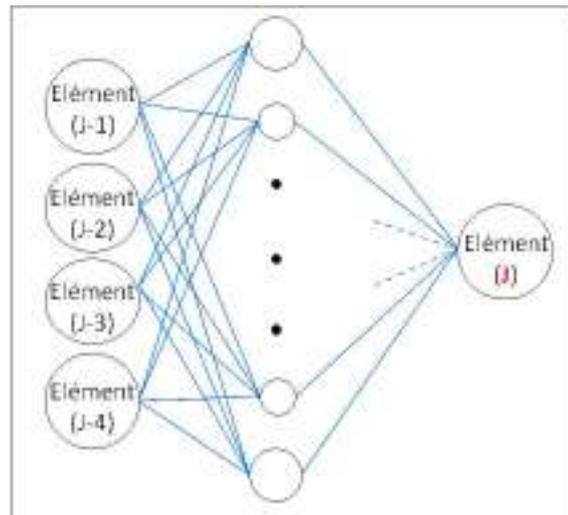


Figure V.2: Schématisation de l'architecture de la modélisation par réseau de neurones

## V.1. Méthodes

### V.1.1. La chronologie des observations

Dans notre présente étude, nous avons quantifié la pollution atmosphérique en PTS et en ETM au niveau du site sis à Drarïa durant la période allant de Décembre 2010 à Janvier 2012. Nous avons procédé à la modélisation de cette pollution à partir des données acquises de toute l'année 2011. A partir des données acquises de l'étude de la pollution atmosphérique au niveau de notre zone d'étude (Drarïa), nous avons remarqué qu'en plus des PTS il y a seulement dix (10) éléments traces métalliques qui peuvent être modélisés vu qu'ils présentent un nombre important d'observations (il y a peu d'indétermination).

Puisque l'indétermination d'un élément n'implique pas son inexistence, donc la détermination de ces indéterminations est une opération nécessaire pour avoir la chronologie en observations de chaque élément à modéliser. Comme nous avons effectué un prélèvement chaque deux à trois jours (parfois plus quand ça coïncide avec un week-end), la détermination des observations intermédiaires (entre chaque deux prélèvements successives) est aussi nécessaire pour avoir la chronologie *continue* des observations, pour ce faire, nous avons utilisé les réseaux de neurones vu leur puissance et leur traitement des phénomènes en tant que système numérique de type entrées-sorties.

En premier lieu, nous avons converti les dates de prélèvements en jours afin de créer une chronologie, en suite nous avons élaboré un réseau de neurones dont l'entrée correspond aux jours de prélèvement et la sortie à la concentration de l'élément ciblé.

Nous avons retiré 20 % de l'échantillon de base qui servira pour la phase du test de validation et le reste (80%) pour la phase de l'apprentissage. Pour pouvoir utiliser le résultat fournit par le réseau de neurones, nous avons testé plusieurs architectures afin d'avoir une

correspondance  $\geq 99,5\%$  entre les valeurs réelles et les valeurs simulées. Après la validation du réseau de neurones, nous avons simulé par ce dernier les concentrations aux jours manquants.

Le résultat est une série chronologique *continue* composée de **386 jours** (observations).

### V.1.2. Identification des entrées des modèles

Comme nous avons vu dans le chapitre III, l'ACP a pour objectif de chercher les relations entre individus (entrées) par l'évaluation de leurs ressemblances, ainsi que les relations entre variables par l'évaluation de leurs liaisons. Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché la liaison existante entre l'historique de l'observation à modéliser, le volume aspiré et les PTS.

L'ACP a révélé l'existence d'une *forte liaison* entre l'observation du jour  $J$  et  $J-1$ , la représentation graphique des deux composantes principales issues de l'ACP de chaque observation à modéliser a montrée qu'il y a deux nuages : le premier nuage regroupe l'observation du jour  $J$  et  $J-1$ , le deuxième nuage regroupe les observations des  $J-i$  ( $i=2,3,4$ ), les PTS ne contribuent pas dans l'explication du phénomène.

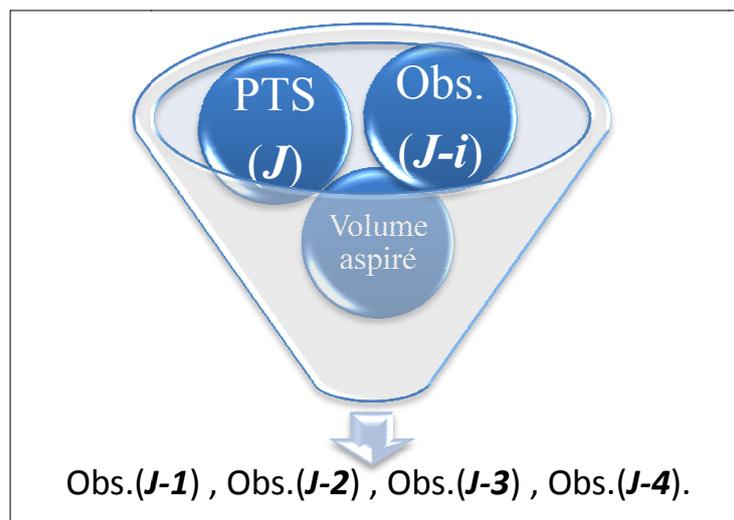


Figure V.3: Illustration du résultat fournit par l'ACP

Nous avons remarqué qu'il existe une forte corrélation entre l'ensemble des observations au jour  $J$  relatives à l'élément à modéliser et les observations des jours  $J-i$  ( $i=1,2,3,4$ ), c'est-à-dire que **la concentration d'un élément au jour  $J$  dépend de sa concentration au jour  $J-1, J-2, J-3$  et  $J-4$** . Nous avons utilisé le logiciel IBM-SPSS Statistique v19 pour le calcul des ACP.

### V.1.3. Calcul d'erreurs sur les modèles

L'objectif de la modélisation est de représenter virtuellement des phénomènes réels à partir d'algorithmes et de modèles mathématiques, puisque la modélisation n'est qu'une traduction de la réalité par les divers outils mathématiques, le modèle mis en pratique admet forcément une erreur entre l'observation réelle et la prédiction, cette erreur est relative à la performance du modèle établi. Cette erreur doit être déterminée pour pouvoir valider le modèle.

Près avoir crée un modèle à chaque élément (PTS ou ETM), nous avons procédé à la détermination de l'erreur relative à chaque modèle, cette détermination était comme suit :

L'erreur maximale admissible est de  $\pm 10\%$  de la valeur réelle (valeur observée), nous avons calculé pour chaque temps  $t$  l'éloignement de la valeur modélisée notée «  $y^*$  » par rapport à la valeur réelle observée notée «  $y$  », deux cas se présentent :

1.  $y^*$  est **hors** la marge d'erreur, c'est-à-dire  $+10\%$  de  $y < y^* < -10\%$  de  $y$ .
2.  $y^*$  est **dans** la marge d'erreur, c'est-à-dire  $-10\%$  de  $y \leq y^* \leq +10\%$  de  $y$ .

L'erreur sera définit par la relation :

$$Erreur(\%) = \tilde{y}^* = \frac{100 \cdot y^*}{y} \quad (V.2)$$

Nous illustrons dans la figure V.4 le principe de calcul.

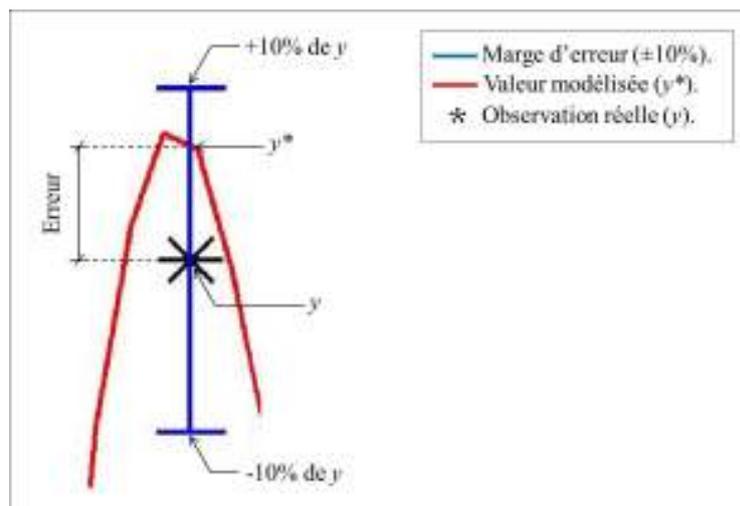


Figure V.4: Principe de calcul d'erreurs sur les modèles

## V.1.4. Critères de validation d'un modèle

### V.1.4.1. Coefficient de détermination ( $R^2$ )

Lors de l'établissement d'une équation de régression, le coefficient de régression ou de détermination «  $R^2$  » détermine à quel point l'équation de régression est adaptée pour décrire la distribution des points (*Martin, 2004*).

- Si le  $R^2$  est nul, cela signifie que l'équation de la droite de régression détermine 0% de la distribution des points. Cela signifie que le modèle mathématique utilisé n'explique absolument pas la distribution des points ;

- Si le  $R^2$  vaut 1, cela signifie que l'équation de la droite de régression est capable de déterminer 100% de la distribution des points. Cela signifie que le modèle mathématique utilisé, ainsi que les paramètres du modèle calculé sont ceux qui déterminent la distribution des points.

Cela se traduit : plus le coefficient de détermination se rapproche de 0, plus le nuage de points est diffus autour de la droite de régression. Au contraire, plus le  $R^2$  tend vers 1, plus le nuage de points se rapproche de la droite de régression. Quand les points sont exactement alignés sur la droite de régression,  $R^2=1$ .

Le  $R^2$  est calculé par la formule suivante:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 - \sum_{i=1}^n (y_i - y_i^*)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{V.3})$$

#### V.1.4.2. Valeurs comprises dans la marge d'erreur (VCDME)

Le pourcentage des valeurs comprises dans la marge d'erreur ou VCDME est un critère de validation d'un modèle qui traduit le nombre de valeur de  $y^*$  comprises dans la marge d'erreur notées «  $\tilde{y}^*$  » par rapport à la totalité des  $y^*$ .

Dans cette présente thèse, nous disposons de 386 valeurs modélisées, donc le VCDME est calculé comme suit :

$$VCDME = \frac{100 \cdot \tilde{y}^*}{386} \quad (\text{V.4})$$

#### V.1.5. Prévision des PTS

La modélisation permet de refaire virtuellement et de tester différents scénarios d'un phénomène en modifiant toutes les données opératoires et géométriques (*Contamine, 2005*).

Les quatre éléments caractéristiques de la prévision sont:

1. La variable à prévoir et les variables explicatives (c'est-à-dire l'ensemble des données disponibles) ;
2. L'horizon de prévision ;
3. Les méthodes de calcul ou d'estimation ;
4. L'objectif de la prévision ;
5. La forme des résultats désirés (valeurs numériques, graphiques, ou distribution de probabilités).

Après avoir élaboré et validé la modélisation des PTS, nous avons procédé à la prévision de ces derniers, l'intérêt pratique de cette prévision c'est d'estimer la pollution *quotidienne* en PTS au niveau de notre site d'étude (Draria) en effectuant que deux prélèvements par semaine.

Pour ce faire, les quatre éléments caractéristiques de cette prévision sont :

1. *La variable à prévoir* : PTS. *Les variables explicatives* : Historiques des PTS noté  $PTS_{J-i}$  ;
2. *L'horizon de prévision* : Quatre jours ;
3. *Les méthodes de calcul* : Réseau de neurones ;
4. *L'objectif de la prévision* : Quantification quotidienne des PTS ;
5. *Le type de résultat désiré* : Valeurs numériques.

Dans le but d'avoir la meilleure qualité de prévision, nous avons testé deux méthodes différentes basées sur les réseaux de neurones : méthode de bloc (un seul réseau qui a pour entrées les PTS aux jours  $J-i$  ( $i=1,2,3,4$ ) et les  $PTS_{J+k}$  ( $k=1,2,3,4$ ) à la sortie) et méthode itérative. Nous avons remarqué qu'il y a une divergence sur la précision au-delà  $J+4$ , c'est pour cette raison que notre horizon de prévision était de quatre jours et que la valeur maximale de  $k$  égale à 04.

La méthode itérative (Figure V.5) a été la plus performante en termes de qualité de précision sur la prévision, le principe de la méthode est le suivant :

- *La première itération* : les entrées sont  $PTS_{J-i}$  ( $i=1,2,3,4$ ), la sortie c'est  $PTS_J$ .
  - Les quatre prochaines itérations utilisent la sortie des prévisions précédentes et  $PTS_{J-i}$  ( $i=1,2,3,4$ ) pour composer l'entrée l'itération en cours, la sortie c'est  $PTS_{J+k}$  ( $k=1,2,3,4$ ).
- Exemple : *La deuxième itération* : les entrées sont les  $PTS_{J-i}$  ( $i=1,2,3,4$ ) et  $PTS_J$ , la sortie c'est  $PTS_{J+1}$ .

L'optimisation de l'architecture du réseau de neurones qui fournira la meilleure qualité sur les prévisions a nécessité la proposition de diverses architectures, nous avons utilisé un programme en langage Malab v7.5 (2010) pour mettre en pratique cette méthode.

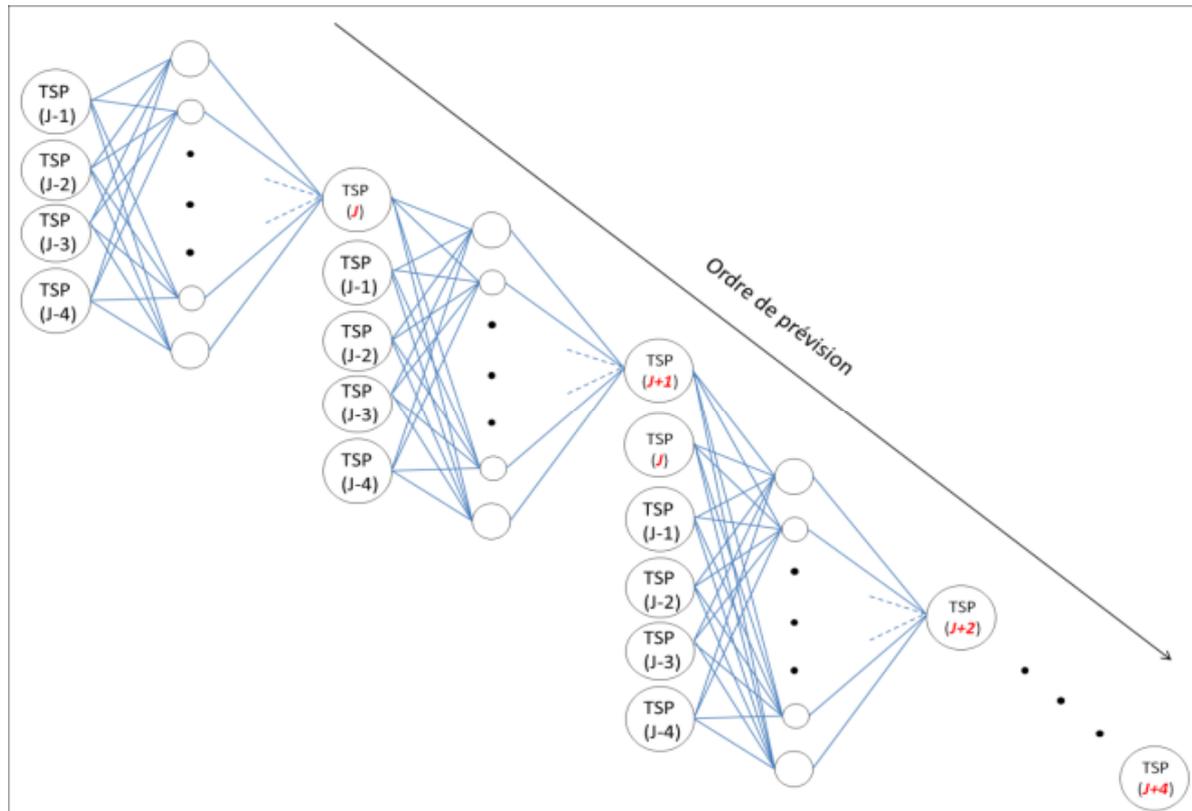


Figure V.5: Schéma de la méthode itérative des réseaux de neurones

### V.1.6. Prédiction des ETM

Comme nous avons vu dans les paragraphes précédents, la modélisation des ETM associés aux PTS a été basée sur l'historique des observations de l'élément (observations des  $J-i$  ( $i=1,2,3,4$ )), en pratique, pour avoir une de ces observations nous avons besoin d'un temps entre 30 et 40 jours (échantillonnage, conditionnement, irradiation, décroissance radioactive, comptage et interprétation), cette problématique nous a poussé à poser la question :

« Comment quantifier les ETM sans les analyser tout en exploitant nos modèles ? ».

Puisque nous cherchons à quantifier les ETM associés aux PTS, en première étape, nous avons entraîné un réseau de neurone qui détermine la concentration d'un ETM déjà modélisé au jour  $J$  à partir de l'historique des PTS aux jours  $J-i$  ( $i=1,2,3,4$ ) (Figure V.6).

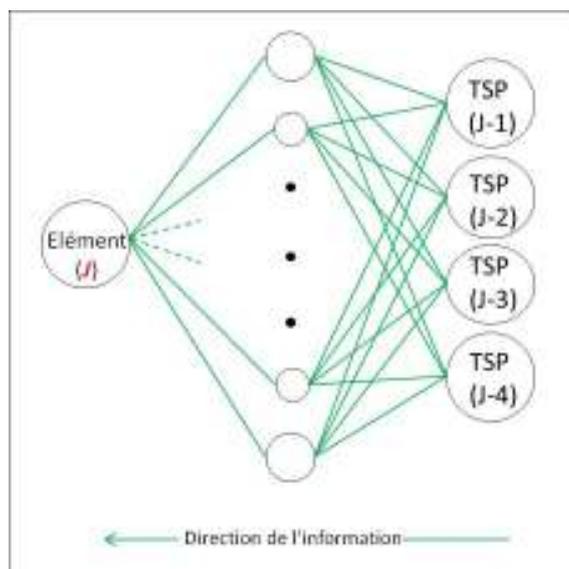


Figure V.6: Schéma du réseau de neurones déterminant les  $ETM_j$  à partir des  $PTS_{j-i}$

En deuxième étape, pour prévoir les ETM, nous avons combiné ce réseau avec le réseau de neurones de prévision des PTS, cette combinaison est illustrée dans la figure V.7.

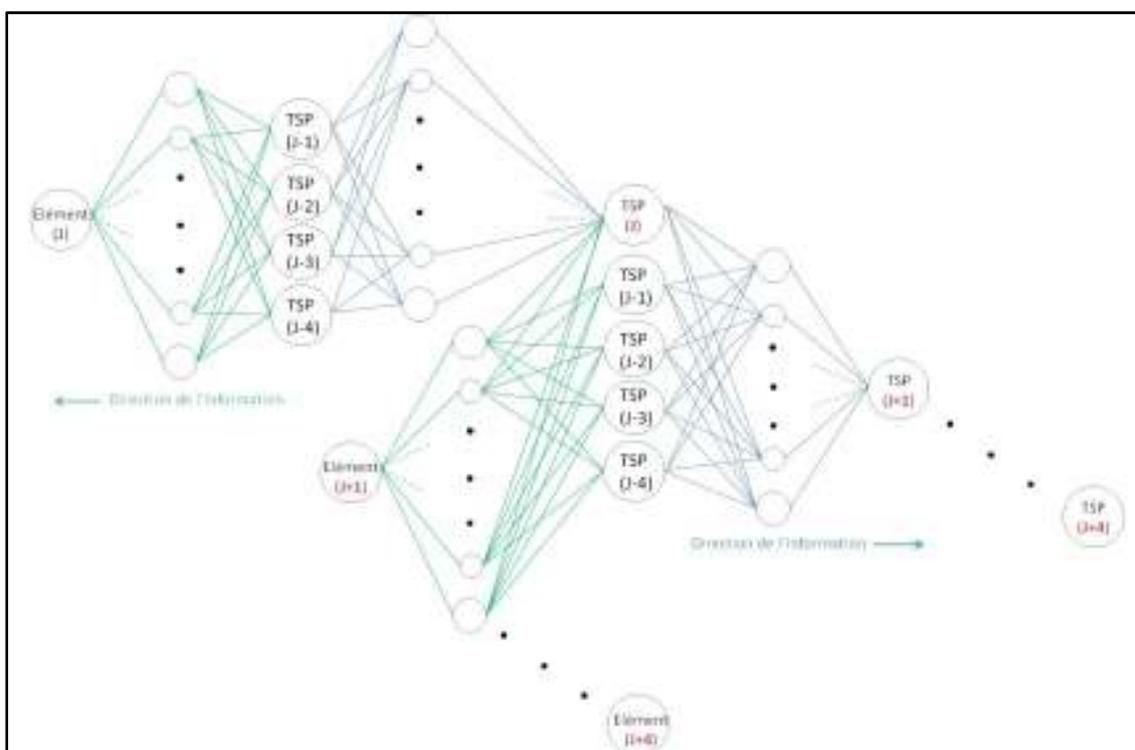


Figure V.7: Schématisation de la combinaison entre le RN de la prévision des PTS et le RN de détermination des ETM

### V.1.7. Vérification de la fiabilité et exploitation des modèles

Pour tester la fiabilité des méthodes utilisées ainsi que les modèles et les réseaux de neurones construits, nous avons procédé à la validation de ces derniers en les appliquant sur l'année 2012 et sur une période de 112 jours du 10/01/2012 au 02/05/2012 (environ quatre mois). La comparaison entre les résultats fournis par nos modèles et la réalité s'est basée sur l'analyse réelle des PTS et des ETM associés ; Cette analyse se déroulait au même site de prélèvement et dans les mêmes conditions d'échantillonnages et d'analyses que les notre.

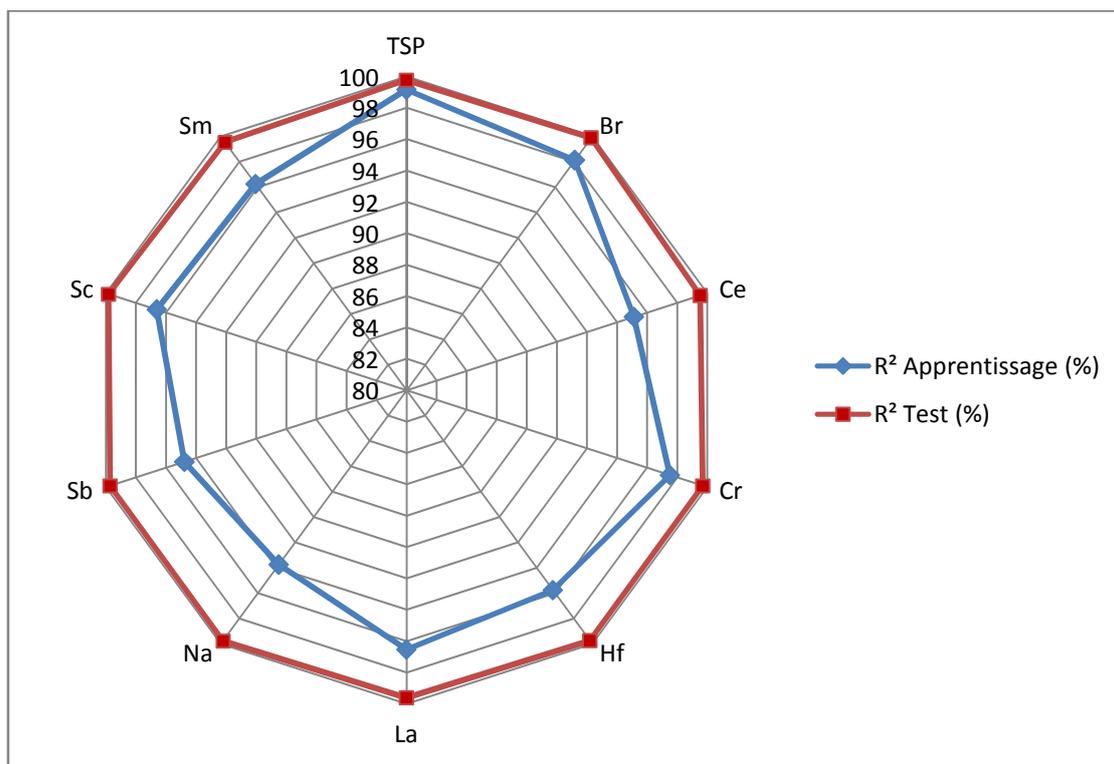
## V.2. Résultats et discussions

### V.2.1. La chronologie des observations

Comme nous avons effectué un prélèvement chaque deux à trois jours (parfois plus quand il se coïncide avec un week-end), la détermination des concentrations intermédiaires (entre chaque deux prélèvements successives) des ETM à modéliser est nécessaire pour avoir une série chronologique *continue* des observations, pour ce faire, nous avons utilisé les réseaux de neurones, l'architecture et l'apprentissage de ces réseaux était le suivant :

**Tableau V.1:** Réseaux de neurones d'élaboration des chronologies

Elément	Apprentissage				Test	
	Architecture	Fonction	Algorithme	R <sup>2</sup>	Itérations	R <sup>2</sup> (%)
<b>PTS</b>	[10-1]	T-P	LM	99,16	213	99,78
<b>Br.</b>	[2-20-1]	T-T-P	LM-BR	98,12	351	99,89
<b>Ce</b>	[10-1]	T-P	LM	95,13	872	99,54
<b>Cr</b>	[4-15-1]	T-T-P	LM-BR	97,53	634	99,71
<b>Hf</b>	[5-2-1]	T-T-P	LM-BR	95,76	214	99,74
<b>La</b>	[20-4]	T-P	LM	96,54	1489	99,62
<b>Na</b>	[10-2-1]	T-P	LM-BR	93,76	713	99,75
<b>Sb</b>	[10-2-15-1]	T-T-T-P	LM-BR	94,76	815	99,71
<b>Sc</b>	[10-2]	T-P	LM	96,62	142	99,81
<b>Sm</b>	[8-20-2-1]	T-T-T-P	LM-BR	96,24	175	99,55



**Figure V.8:** Résultat de la création des séries chronologiques

La représentation graphique des séries chronologiques élaborées dans ce paragraphe ainsi que les observations réelles ne sont pas représentées dans ce paragraphe pour que nous évitions la redondance des graphes. Cette représentation est détaillée dans le paragraphe suivant.

## V.2.2. Modélisation des PTS

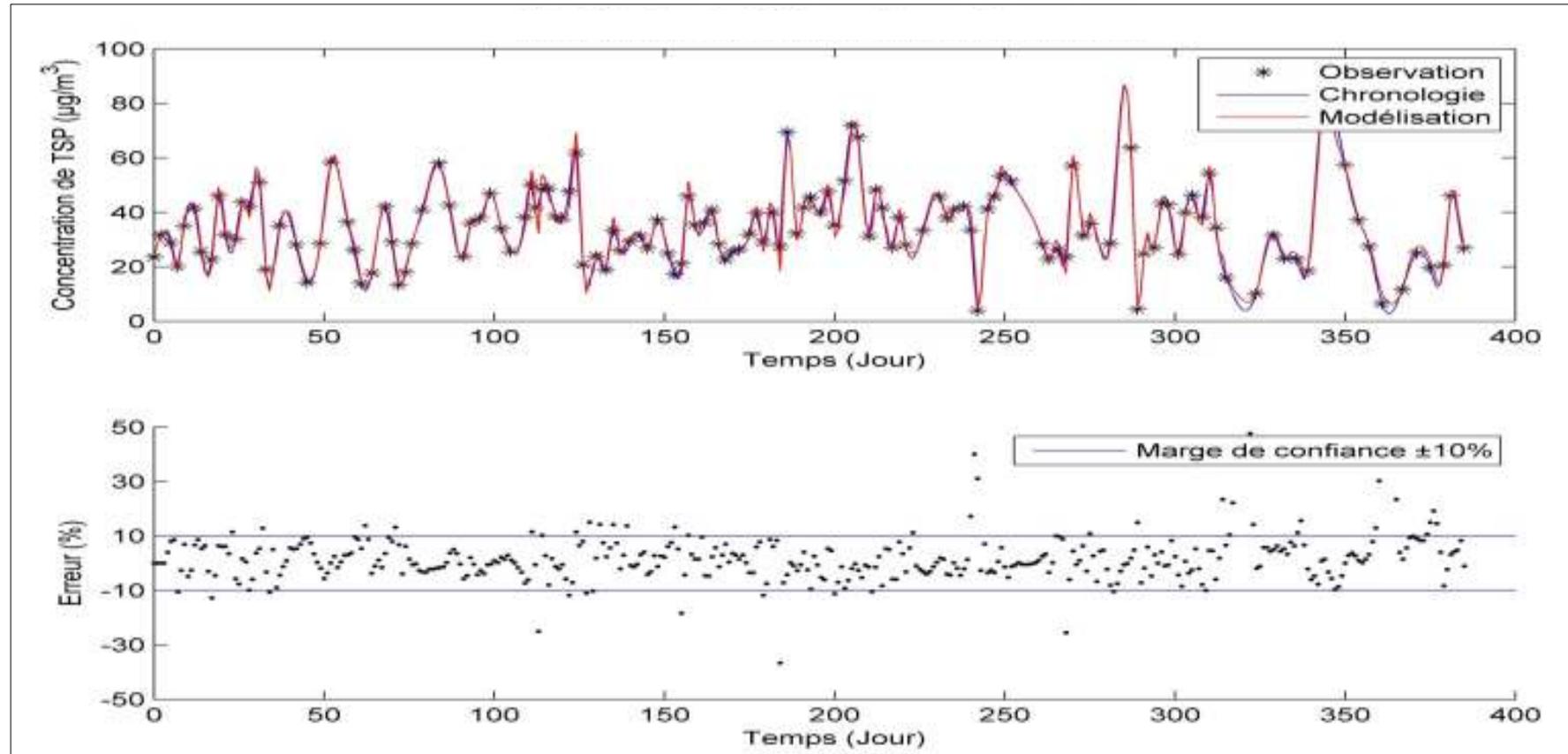


Figure V.9: Modélisation des PTS par les réseaux de neurones

## V.2.3. Modélisation des ETM

## V.2.3.1. Le Brome

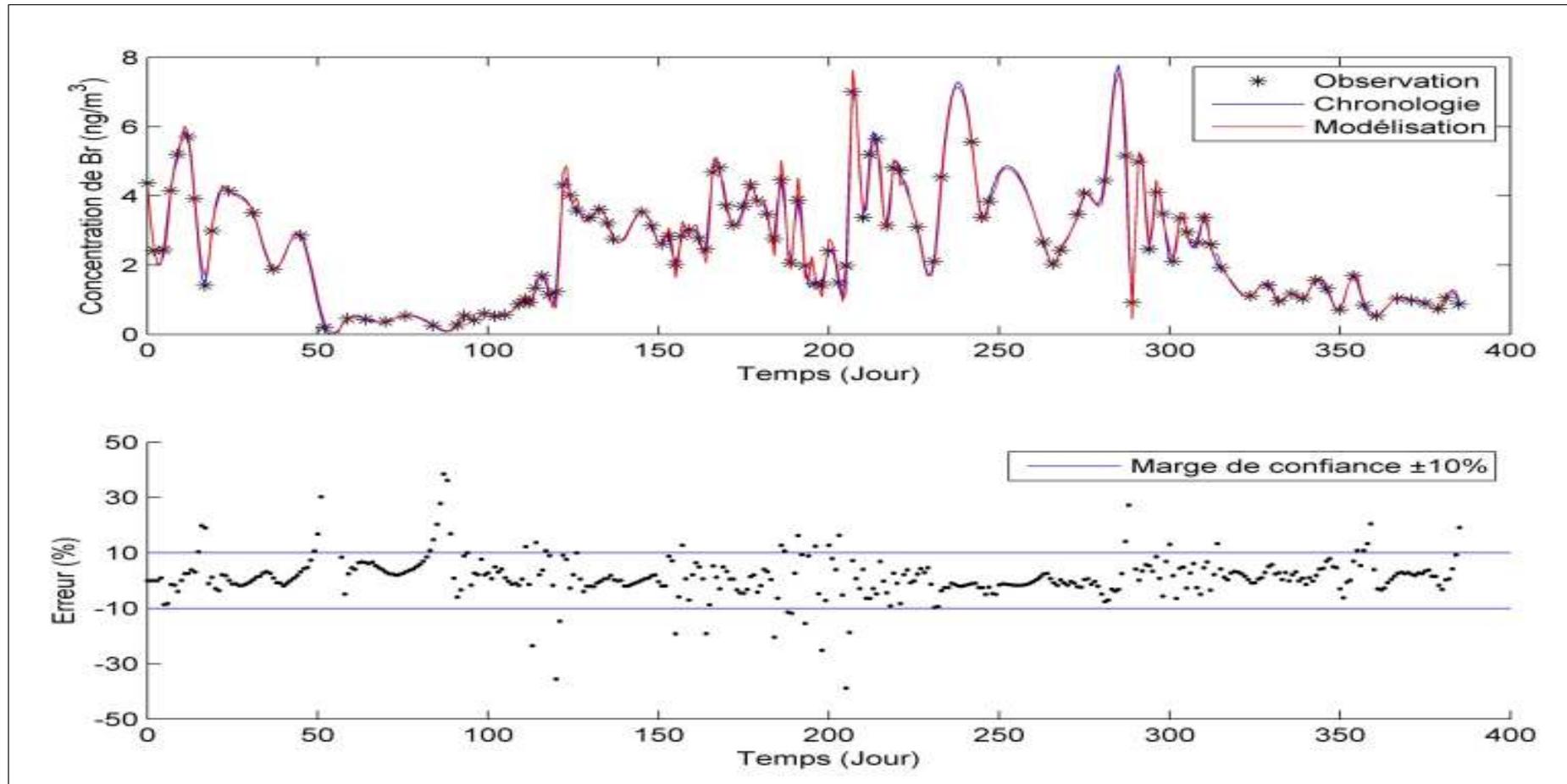


Figure V.10: Modélisation du Brome par les réseaux de neurones

## V.2.3.2. Le Cérium

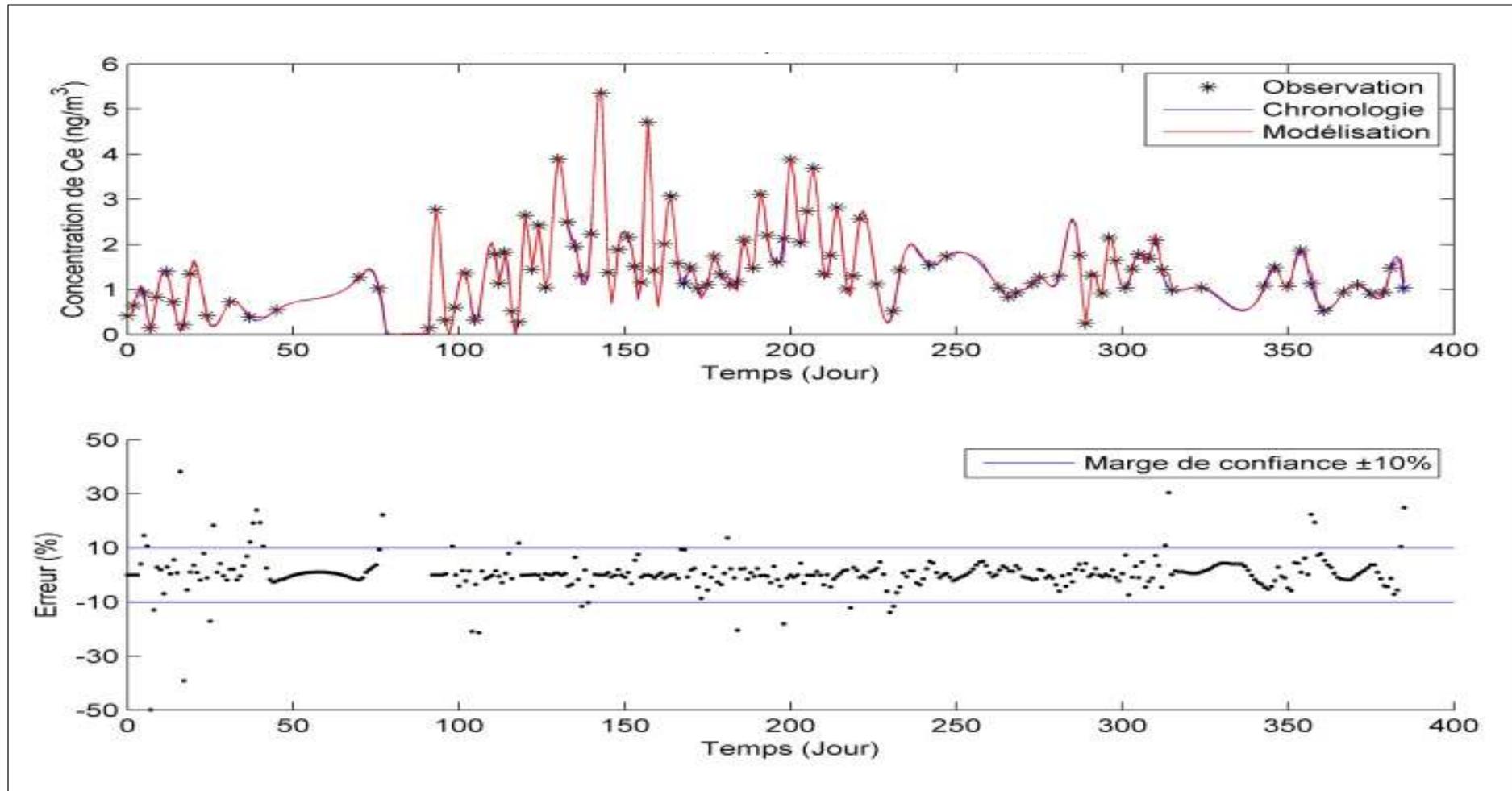


Figure V.11: Modélisation du Cérium par les réseaux de neurones

## V.2.3.3. Le Chrome

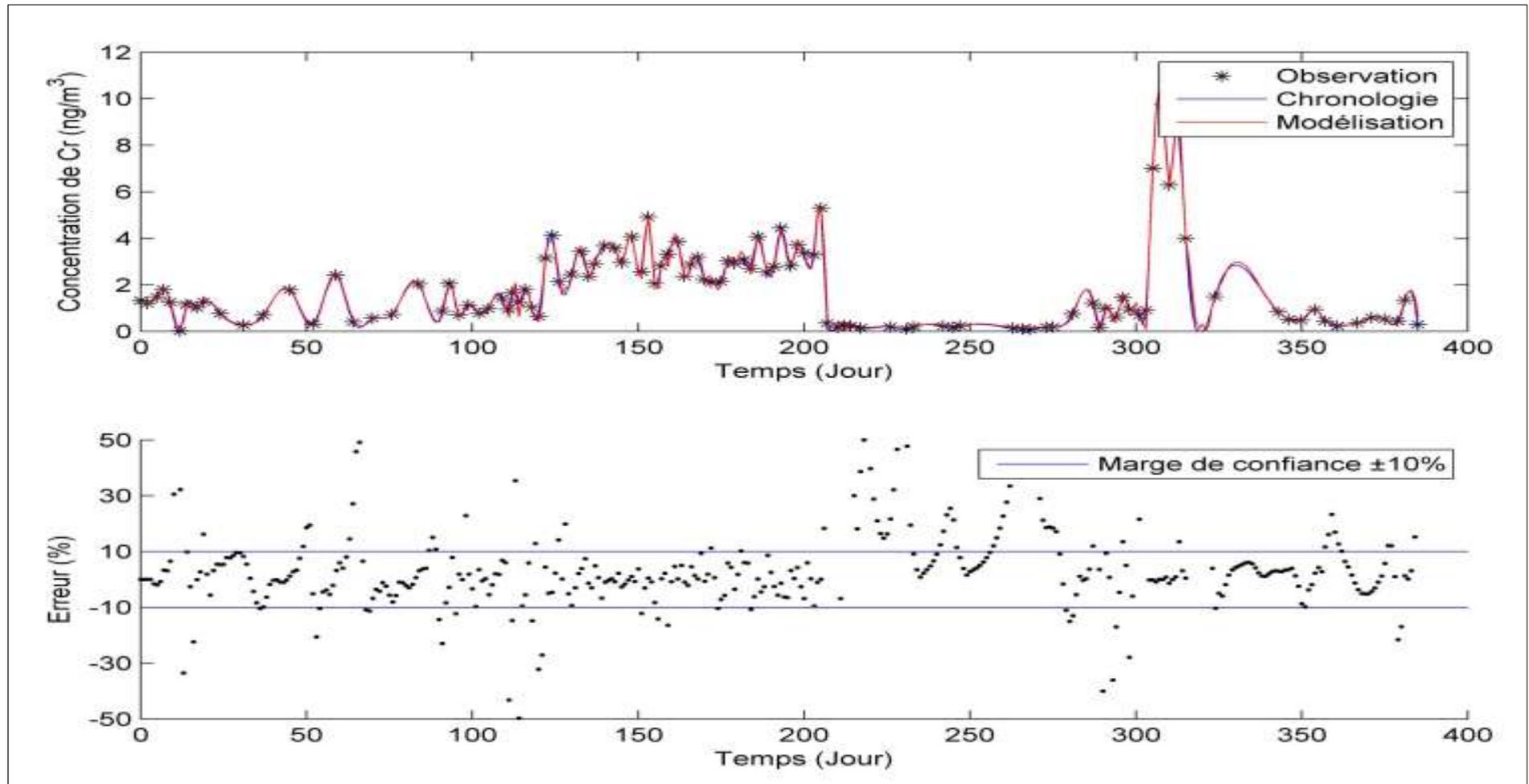


Figure V.12: Modélisation du Chrome par les réseaux de neurones

## V.2.3.4. Le Hafnium

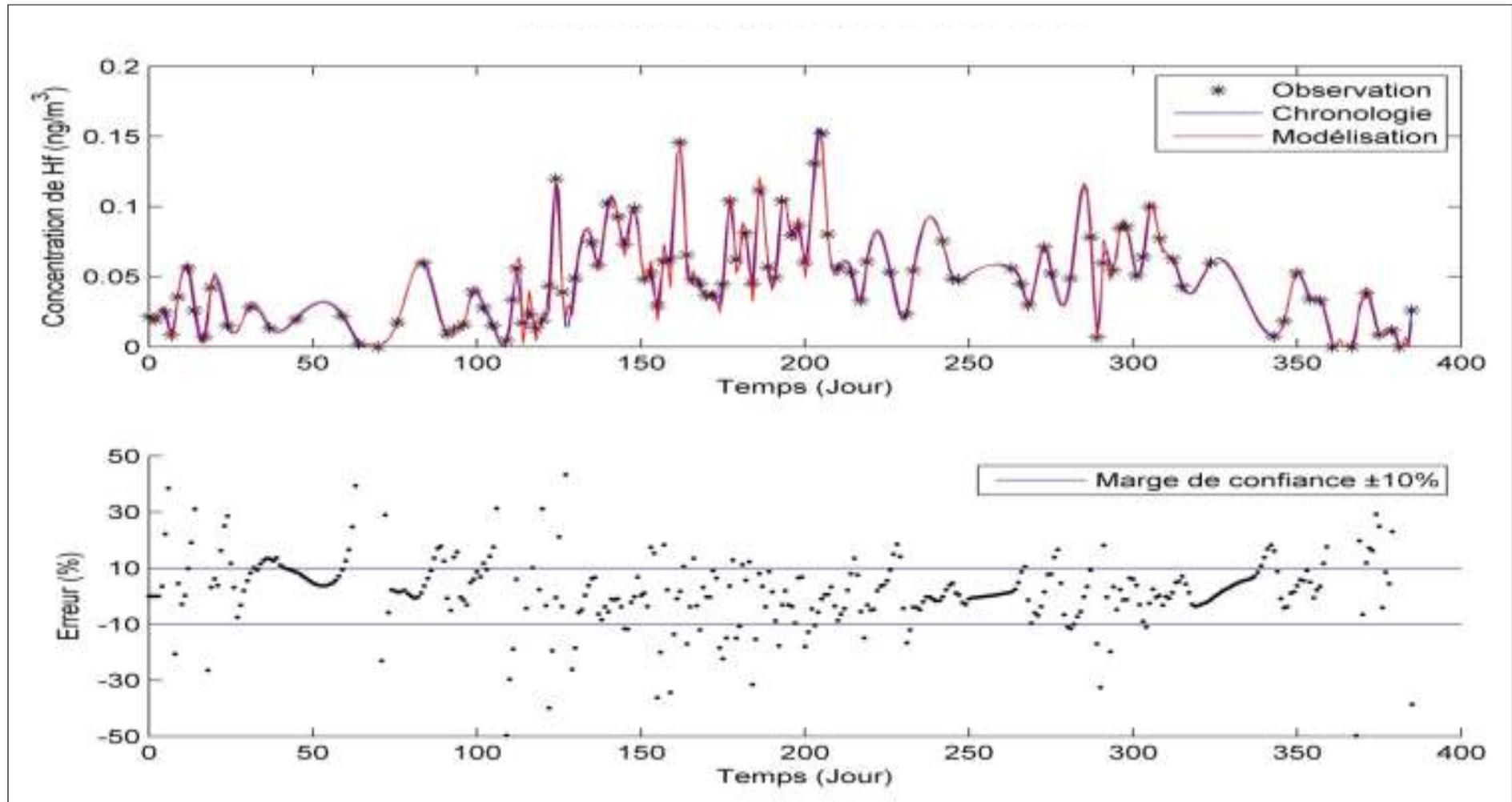


Figure V.13: Modélisation du Hafnium par les réseaux de neurones

## V.2.3.5. Le Lanthane

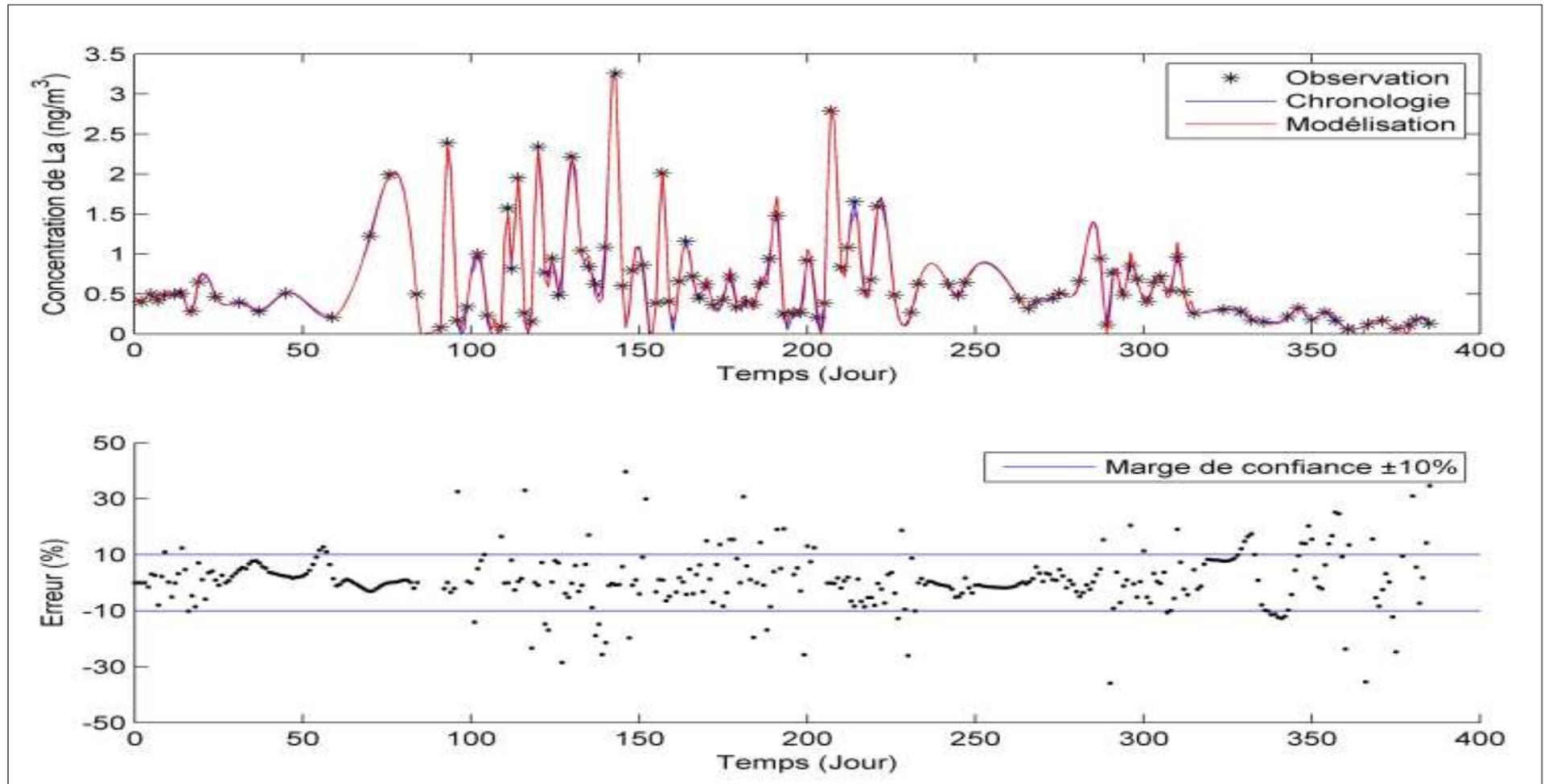


Figure V.14: Modélisation du Lanthane par les réseaux de neurones

## V.2.3.6. Le Sodium

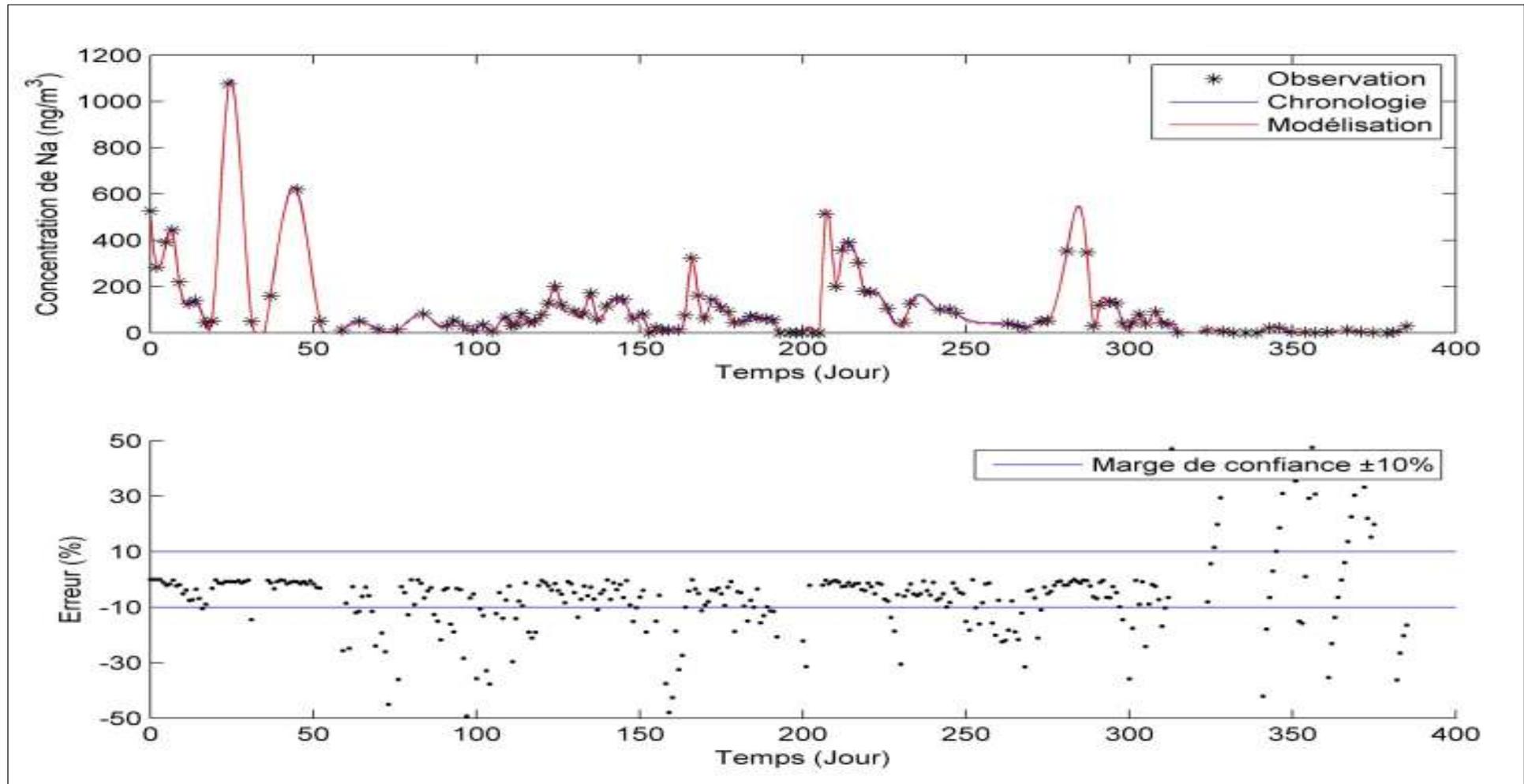


Figure V.15: Modélisation du Sodium par les réseaux de neurones

## V.2.3.7. L'Antimoine

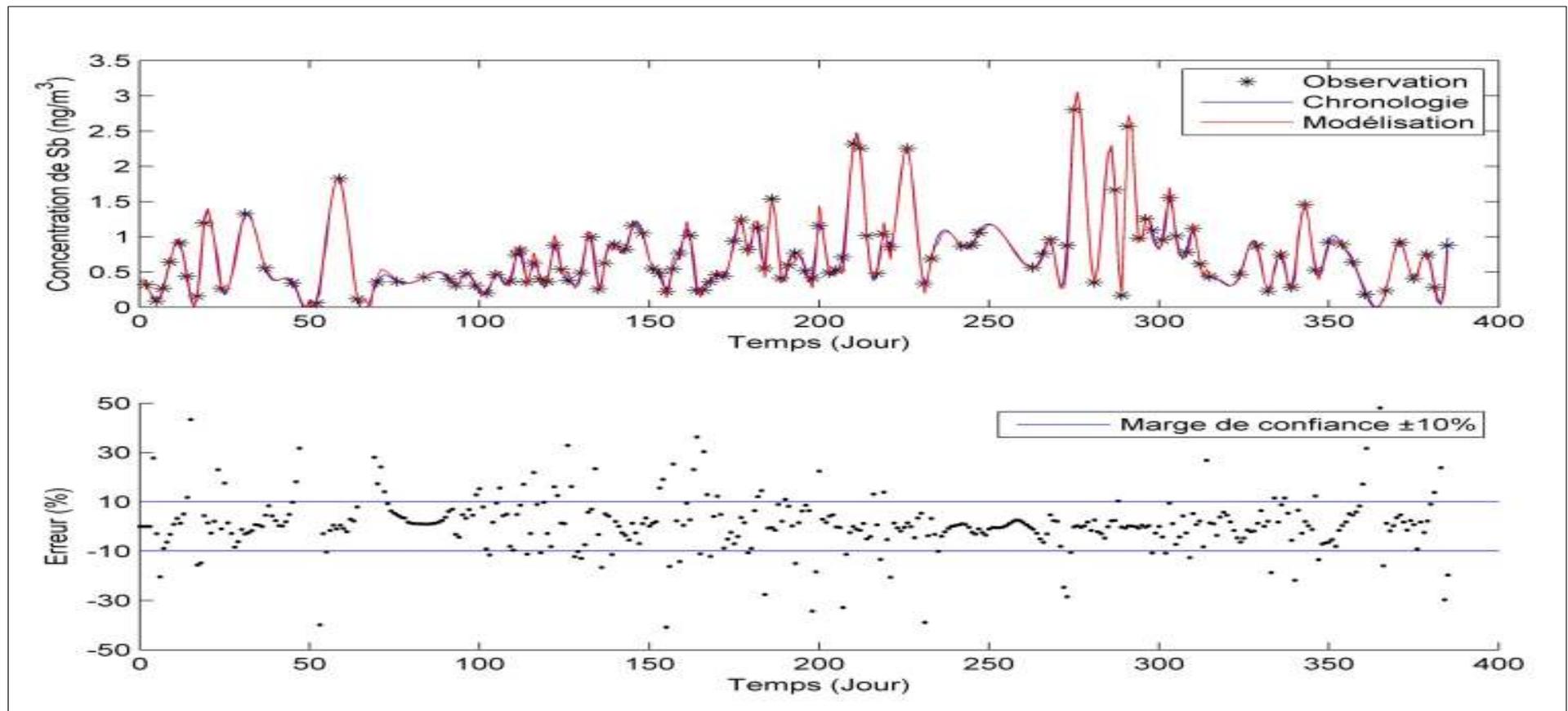


Figure V.16: Modélisation de l'Antimoine par les réseaux de neurones

## V.2.3.8. Le Scandium

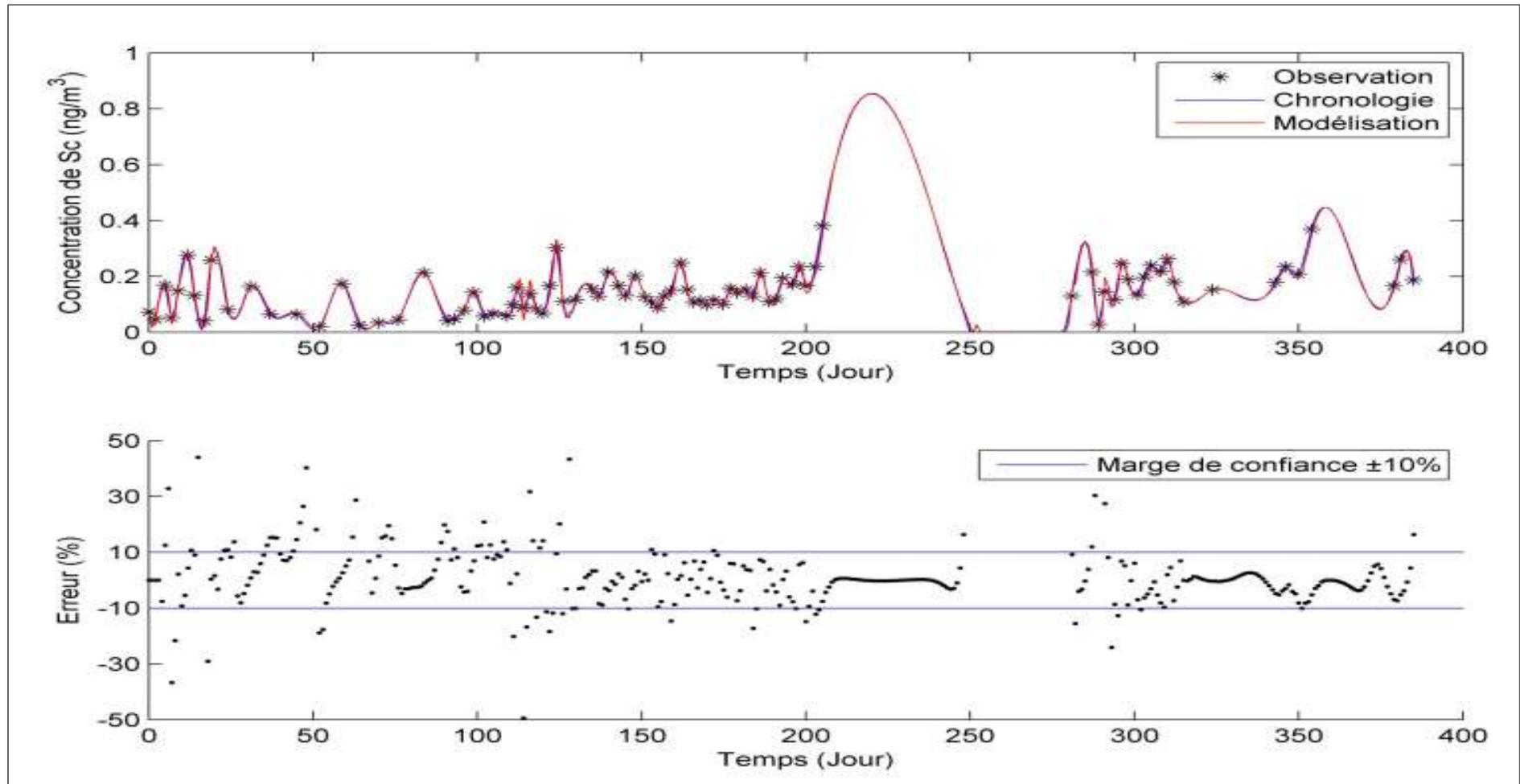


Figure V.17: Modélisation du Scandium par les réseaux de neurones

## V.2.3.9. Le Samarium

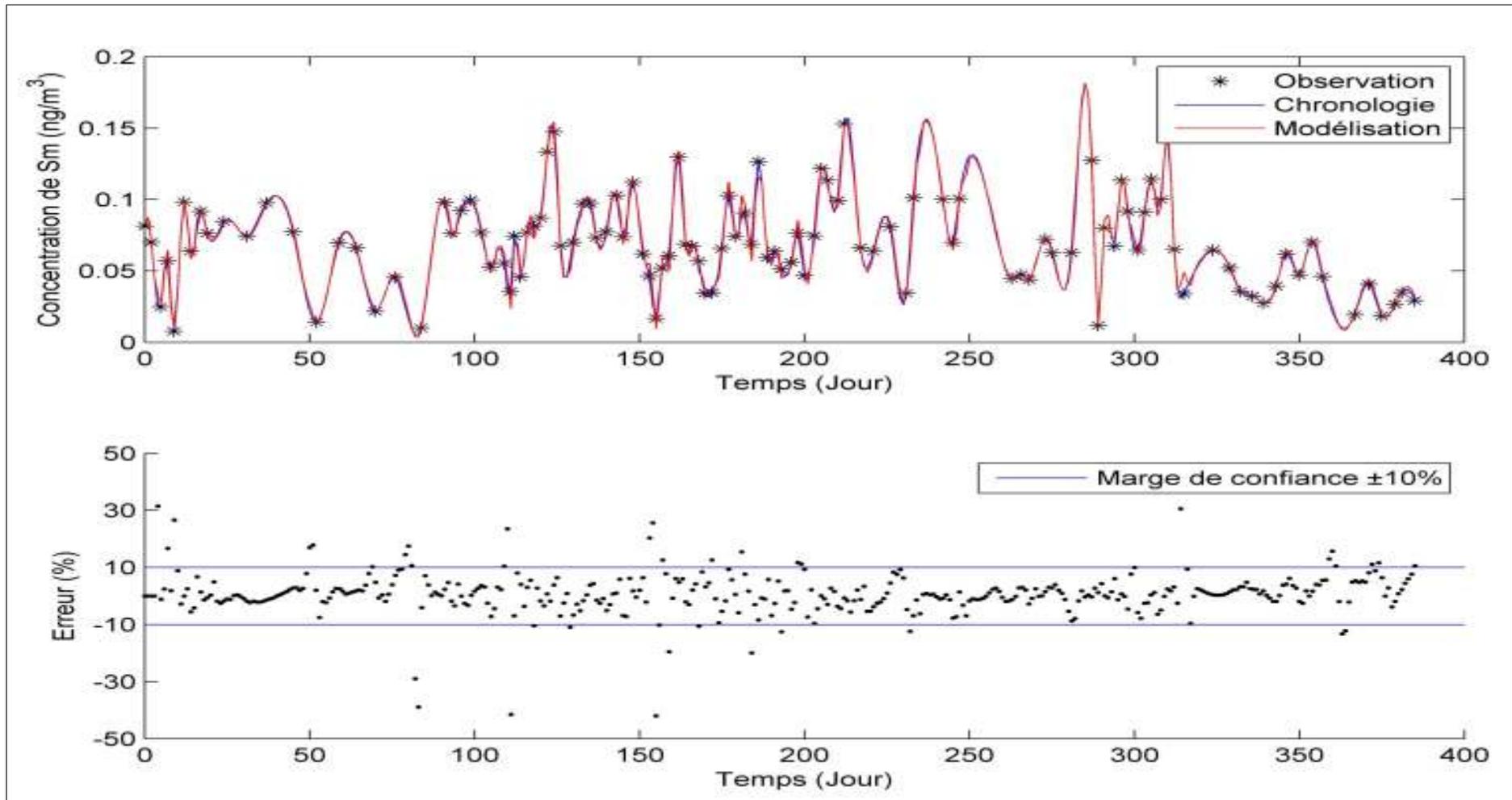


Figure V.18: Modélisation du Samarium par les réseaux de neurones

Tableau V.2: Résumé de la modélisation par les réseaux de neurones.

Elément	Apprentissage					Test	Modélisation (%)	
	Architecture	Fonctions	Algorithme	Itérations	$R^2$ (%)	$R^2$ (%)	$R^2$	VCDME
<b>Sm</b>	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	2172	99,37	97,84	99,45	91,96
<b>Ce</b>	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	1265	99,68	95,63	99,78	89,12
<b>PTS</b>	[40-1]	L-P	LM-BR	215	98,59	99,52	98,96	88,6
<b>Br</b>	[2-2-1]	L-L-P	LM-BR	161	99,39	98,43	99,49	88,6
<b>Sb</b>	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	423	99,37	97,92	99,39	76,68
<b>La</b>	[5-10-2-1]	L-L-L-P	LM-BR	321	99,47	89,85	99,52	74,35
<b>Sc</b>	[5-10-2-1]	L-L-L-P	LM-BR	554	99,59	99,47	99,79	73,83
<b>Cr</b>	[5-10-2-1]	L-L-L-P	LM-BR	1132	99,31	98,46	99,54	69,17
<b>Hf</b>	[5-10-2-1]	L-L-P	LM-BR	1132	99,31	98,46	98,65	69,17
<b>Na</b>	[5-1]	T-P	LM-BR	146	60,4	86,35	99,97	57,25

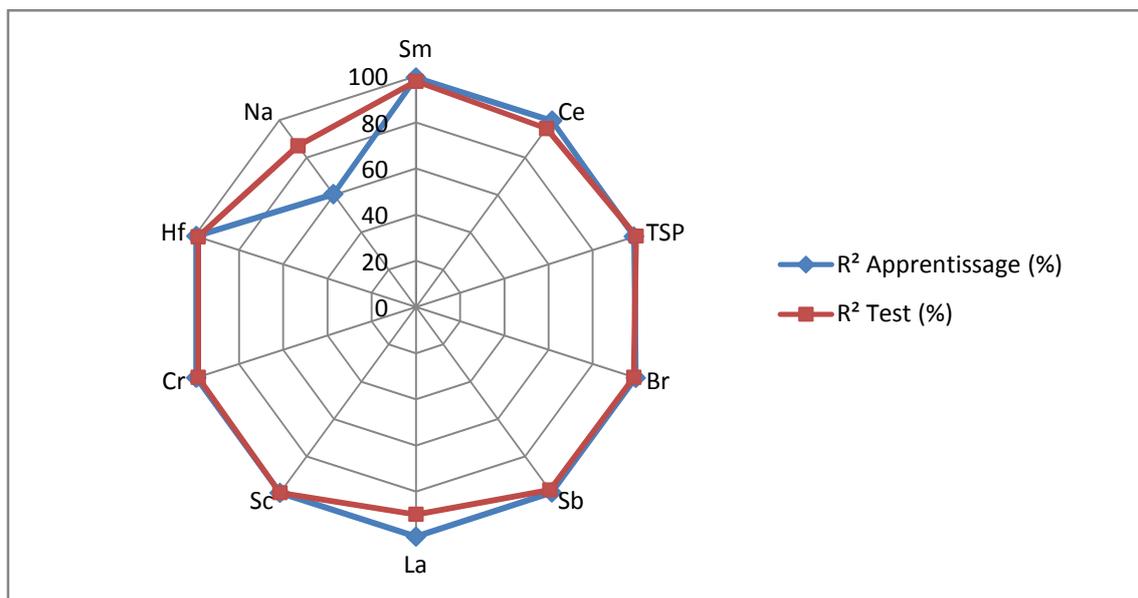


Figure V.19: Résumé de la modélisation par les réseaux de neurones : phase d'apprentissage

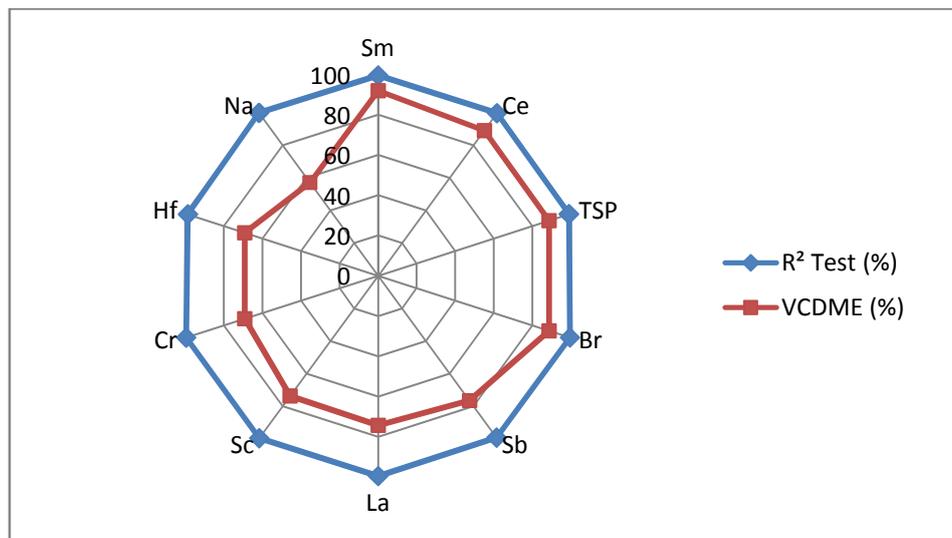


Figure V.20: Résumé de la modélisation par les réseaux de neurones : phase de modélisation

On remarque que le test de validation du réseau de neurones élaboré pour le lanthane (La) et le sodium (Na) était faible (89,85% pour le La et 86,35% pour le Na) par rapport aux autres éléments, cela s'explique par le sur-apprentissage du réseau de neurones de ces deux éléments.

Les deux critères de validation de la modélisation ont été explicatifs. Concernant le Sodium (Na), son modèle n'était pas très explicatif car l'architecture n'était pas convenable et qu'il y avait un sur-apprentissage de cet élément.

#### V.2.4. Détermination des ETM à partir des PTS

En se basant que sur la modélisation des PTS, nous avons procédé à la modélisation des ETM qu'à partir des PTS. Cette prévision a été réalisée par les réseaux de neurones, l'architecture des réseaux était la suivante :

Tableau V.3: Détermination des ETM à partir des PTS

Eléments	Apprentissage			Test	
	Architecture	Fonctions	Algorithme	R <sup>2</sup> (%)	R <sup>2</sup> (%)
<b>La</b>	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,37	99,73
<b>Na</b>	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,54	99,39
<b>Br</b>	[5-10-2-1]	L-L-L-P	LM-BR	99,69	98,81
<b>Sb</b>	[5-10-2-1]	L-L-L-P	LM-BR	98,92	97,92
<b>Sm</b>	[4-8-2-1]	L-L-L-P	LM-BR	98,41	85
<b>Hf</b>	[4-12-1]	L-L-P	LM-BR	97,1	97,15
<b>Sc</b>	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	86,5	96,14
<b>Ce</b>	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	92,14	98,7
<b>Cr</b>	[4-8-2-1]	L-L-P	LM-BR	93,7	95,43

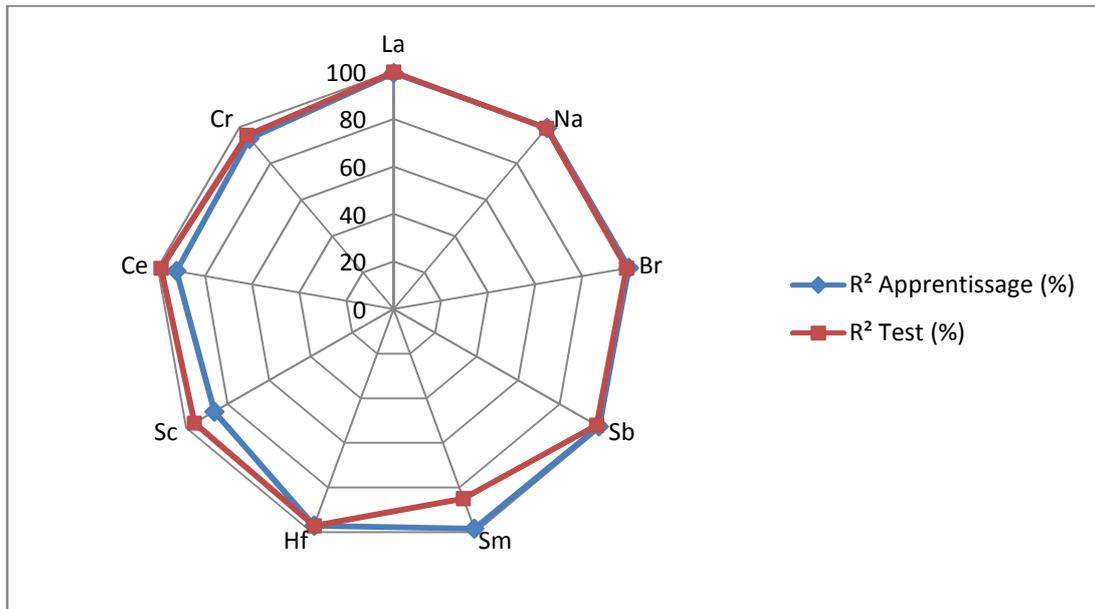


Figure V.21: Résumé des critères de validation des modèles de la détermination des ETM à partir des TSP.

## V.2.5. Prédiction de PTS et des ETM associés

Après l'élaboration et la validation de la modélisation des PTS et des ETM associés, nous avons procédé à la prédiction de ces derniers, l'intérêt pratique de cette prédiction c'est d'estimer la pollution *quotidienne* en PTS et en ETM associé au niveau de notre site d'étude (Draria) en effectuant que deux prélèvements par semaine et sans analyser le filtre de prélèvement.

### V.2.5.1. Prédiction des PTS

Après la modélisation des PTS, nous avons procédé à la prédiction de ces derniers, l'intérêt pratique de cette prédiction c'est d'estimer la pollution *quotidienne* en PTS au niveau de notre site d'étude (Draria) en effectuant que deux prélèvements par semaine. Cette prédiction a été réalisée par les réseaux de neurones, l'architecture des réseaux est la suivante :

Tableau V.4: Prédiction des PTS

Jours	Apprentissage			Test	
	Architecture	Fonctions	Algorithme	R <sup>2</sup> (%)	R <sup>2</sup> (%)
J	[40-2-1]	T-T-P	LM-BR	98,12	99,52
J+1	[40-2-1]	T-T-P	LM-BR	98,32	99,64
J+2	[40-2-1]	T-T-P	LM-BR	97,52	99,23
J+3	[40-2-1]	T-T-P	LM-BR	98,31	99
J+4	[35-5-1]	T-T-P	LM-BR	94,68	96,39

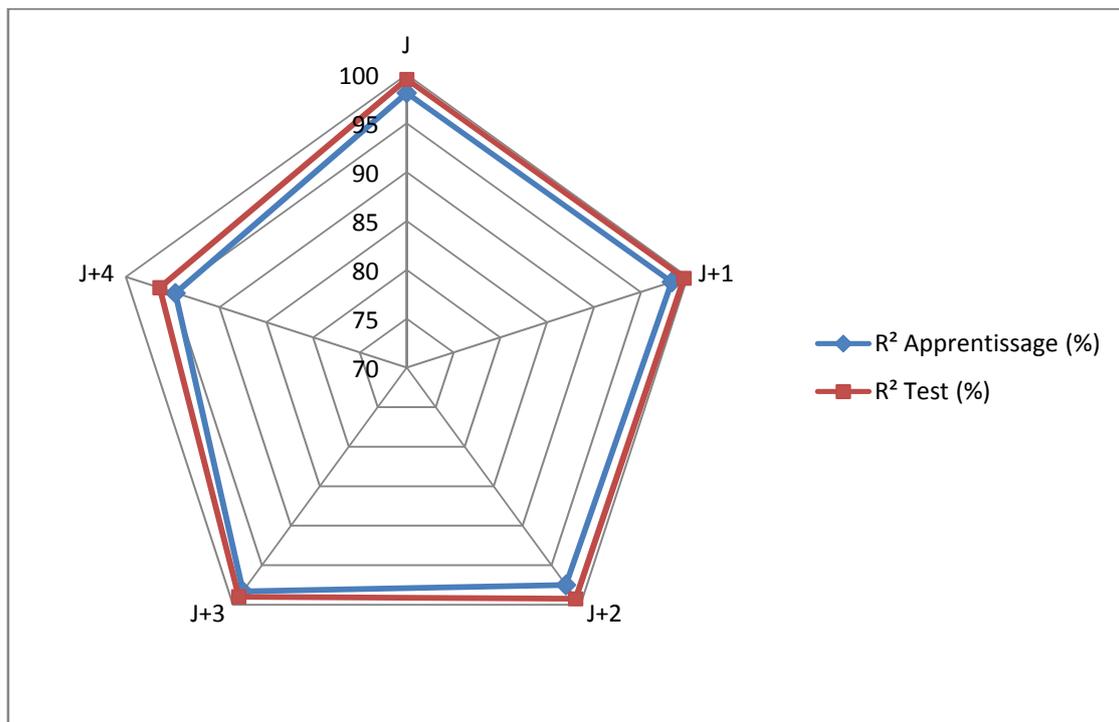


Figure V.22: Résumé des critères de validation de la prévision des PTS

### V.2.5.2. Prévision des ETM à partir des PTS

Après l'élaboration et la validation de la modélisation des ETM associés aux PTS à partir des PTS, nous avons procédé à la prévision de ces derniers, l'intérêt pratique de cette prévision c'est d'estimer la pollution *quotidienne* en ETM associé aux PTS au niveau de notre site d'étude (Draïa) en se basant que sur les PTS collectés deux fois par semaine. Cette prévision a été réalisée par les réseaux de neurones, l'architecture des réseaux était la suivant :

Les réseaux de neurones conçus pour la prévision des ETM aux jours  $J+i$  à partir des TSP ont donné des résultats cohérents à l'exception du Lanthane (La).

Les faibles résultats obtenus de la phase du test de l'élément Lanthane (La) s'explique par le sur-apprentissage de son réseau de neurones ou bien par la mauvaise élaboration de l'architecture de ce réseau de neurones.

Tableau V.5: Préviation des ETM à partir des PTS

Eléments	Apprentissage						Test
	Jour	Architecture	Fonctions	Algorithme	R <sup>2</sup> (%)	Itérations	R <sup>2</sup> (%)
<b>Sm</b>	J	[5-2-1]	T-P	LM-BR	99,04	120	98,94
	J+1	[5-2-1]	T-P	LM-BR	99,20	87	99,46
	J+2	[5-1]	T-P	LM-BR	99,44	53	98,67
	J+3	[8-2-1]	T-P	LM-BR	99,54	193	96,69
	J+4	[10-2-1]	T-P	LM-BR	97,43	359	96,95
<b>Br</b>	J	[10-2-1]	T-P	LM-BR	99,57	65	99,36
	J+1	[8-2-1]	T-P	LM-BR	99,68	752	99,19
	J+2	[5-2-1]	T-P	LM-BR	99,54	123	99,59
	J+3	[8-2-1]	T-P	LM-BR	99,53	87	99,06
	J+4	[2-10-1]	T-P	LM-BR	98,36	1290	97,92
<b>La</b>	J	[8-2-1]	T-P	LM-BR	97,24	134	55,44
	J+1	[5-2-1]	T-P	LM-BR	96,97	63	54,24
	J+2	[5-1]	T-P	LM-BR	99,06	238	97,35
	J+3	[8-2-1]	T-P	LM-BR	96,84	651	41,86
	J+4	[2-10-1]	T-P	LM-BR	96,78	1122	42,70
<b>Na</b>	J	[5-2-1]	T-P	LM-BR	99,05	98	98,48
	J+1	[5-2-1]	T-P	LM-BR	99,82	127	97,20
	J+2	[5-2-1]	T-P	LM-BR	99,28	542	96,46
	J+3	[8-2-1]	T-P	LM-BR	99,92	118	90,40
	J+4	[10-2-1]	T-P	LM-BR	98,92	189	97,45
<b>Sb</b>	J	[5-2-1]	T-P	LM-BR	99,05	871	99,18
	J+1	[5-2-1]	T-P	LM-BR	99,33	87	99,38
	J+2	[5-2-1]	T-P	LM-BR	99,22	153	99,16
	J+3	[8-2-1]	T-P	LM-BR	99,57	73	98,87
	J+4	[2-10-1]	T-P	LM-BR	98,00	892	97,21
<b>Hf</b>	J	[2-5-1]	L-L-P	LM-BR	98,41	76	99,46
	J+1	[2-10-1]	L-L-P	LM-BR	98,92	128	99,33
	J+2	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,40	78	99,07
	J+3	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,60	32	98,19
	J+4	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	97,83	198	97,96

Suite tableau V.5

Eléments	Apprentissage					Test	
	Jour	Architecture	Fonctions	Algorithme	R <sup>2</sup> (%)	Itérations	R <sup>2</sup> (%)
<b>Sc</b>	J	[2-5-1]	L-L-P	LM-BR	99,78	71	99,88
	J+1	[2-10-1]	L-L-P	LM-BR	99,83	98	99,82
	J+2	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,85	125	99,89
	J+3	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,86	87	99,71
	J+4	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,58	45	99,51
<b>Ce</b>	J	[2-5-1]	L-L-P	LM-BR	98,02	71	99,61
	J+1	[2-10-1]	L-L-P	LM-BR	98,20	98	99,03
	J+2	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	98,47	125	99,58
	J+3	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,90	87	99,35
	J+4	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	96,87	45	97,41
<b>Cr</b>	J	[2-5-1]	L-L-P	LM-BR	99,12	13	99,28
	J+1	[2-10-1]	L-L-P	LM-BR	99,45	15	98,49
	J+2	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,69	42	95,21
	J+3	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	99,40	25	99,08
	J+4	[10-2-1]	L-L-P	LM-BR	98,42	12	97,23

### V.2.6. Validation des modèles et des techniques des prévisions

La projection de nos modèles élaborés à partir des résultats d'analyse de la pollution atmosphérique au niveau de Draña pendant l'année 2011 sur les quatre premiers mois de l'année 2012 ont donnés les résultats suivants :

## V.2.6.1. Les PTS

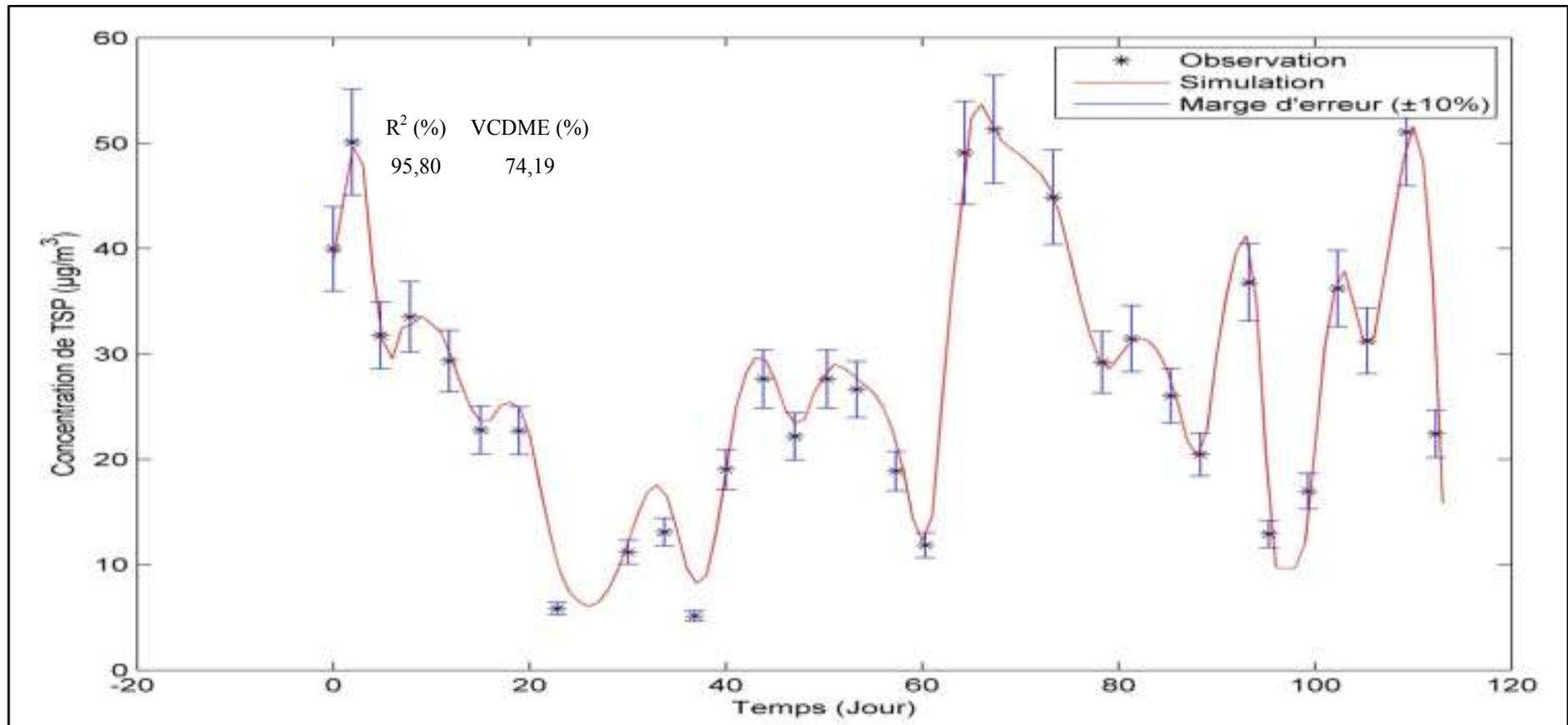


Figure V.23: Prédiction des PTS

## V.2.6.2. Le Scandium

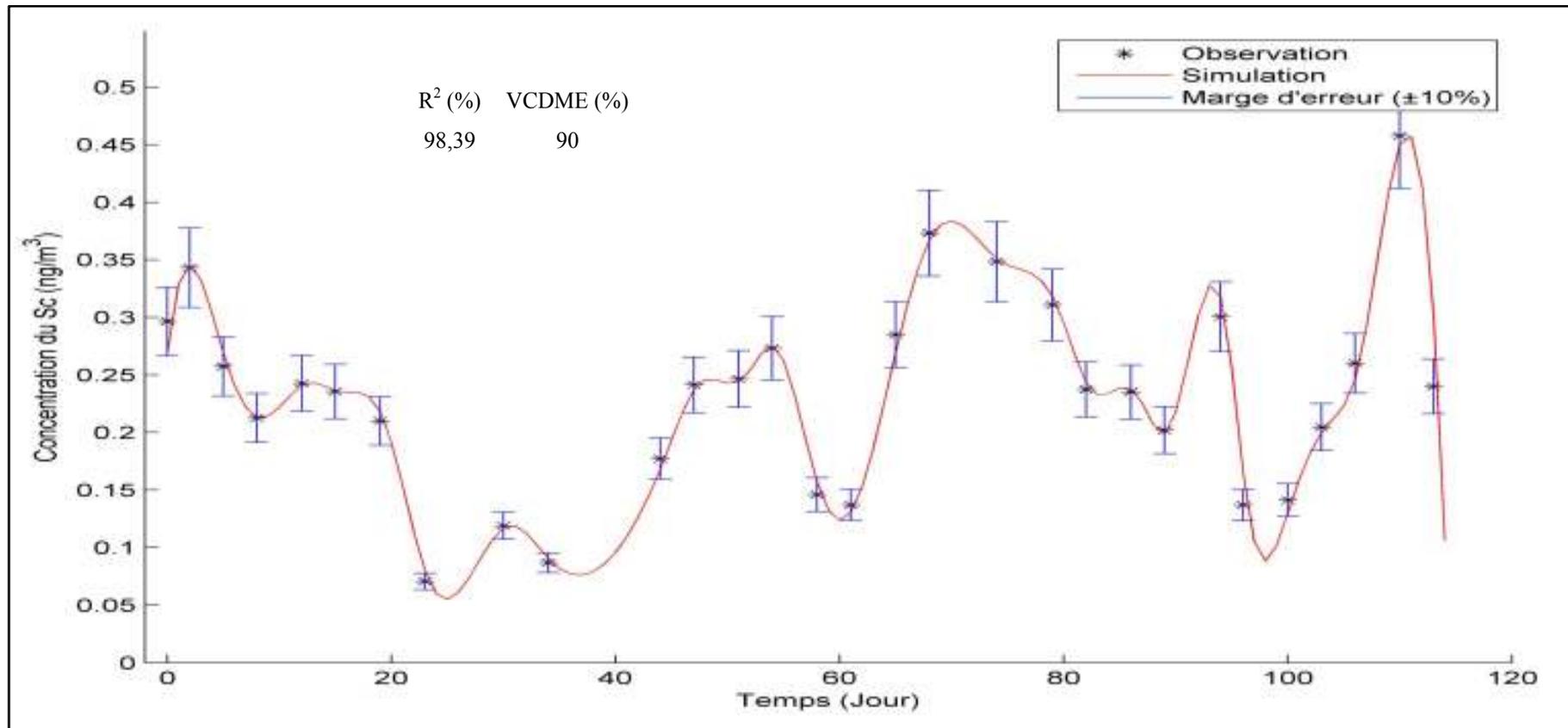


Figure V.24: Prédiction du Scandium

## V.2.6.3. Le Brome

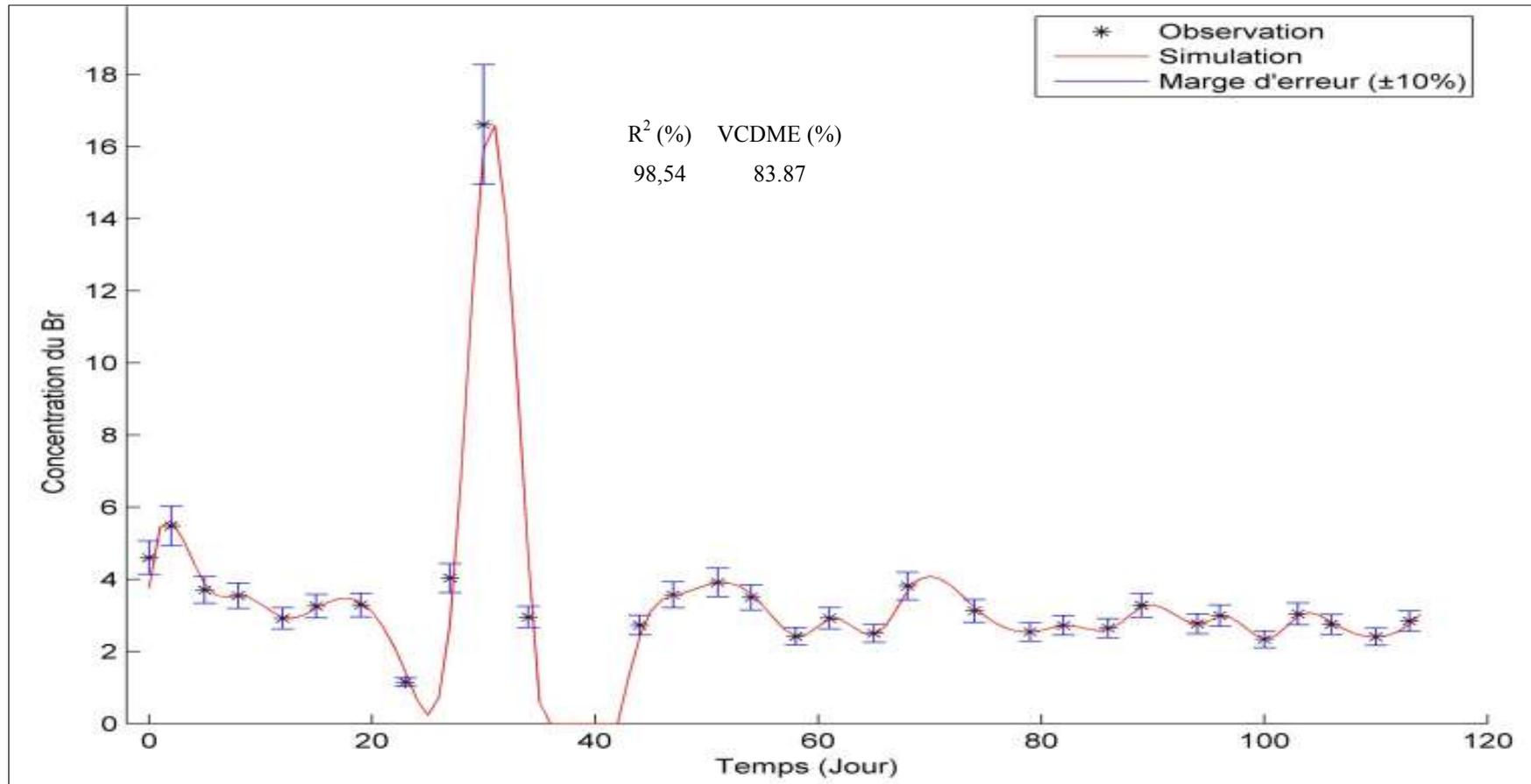


Figure V.25: Prévission du Brome

## V.2.6.4. Le Samarium

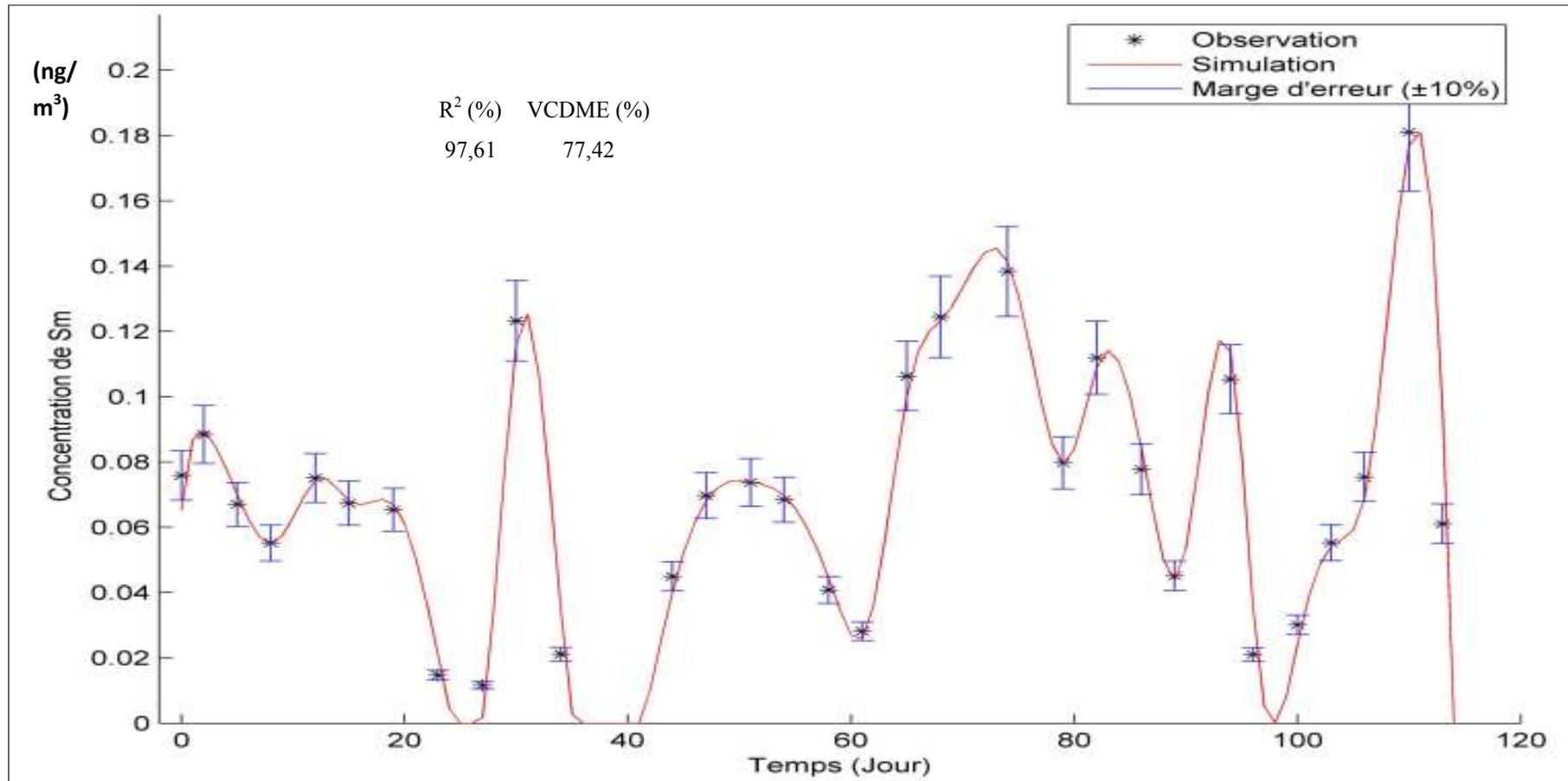


Figure V.26: Prédiction du Samarium

## V.2.6.5. Le Lanthane

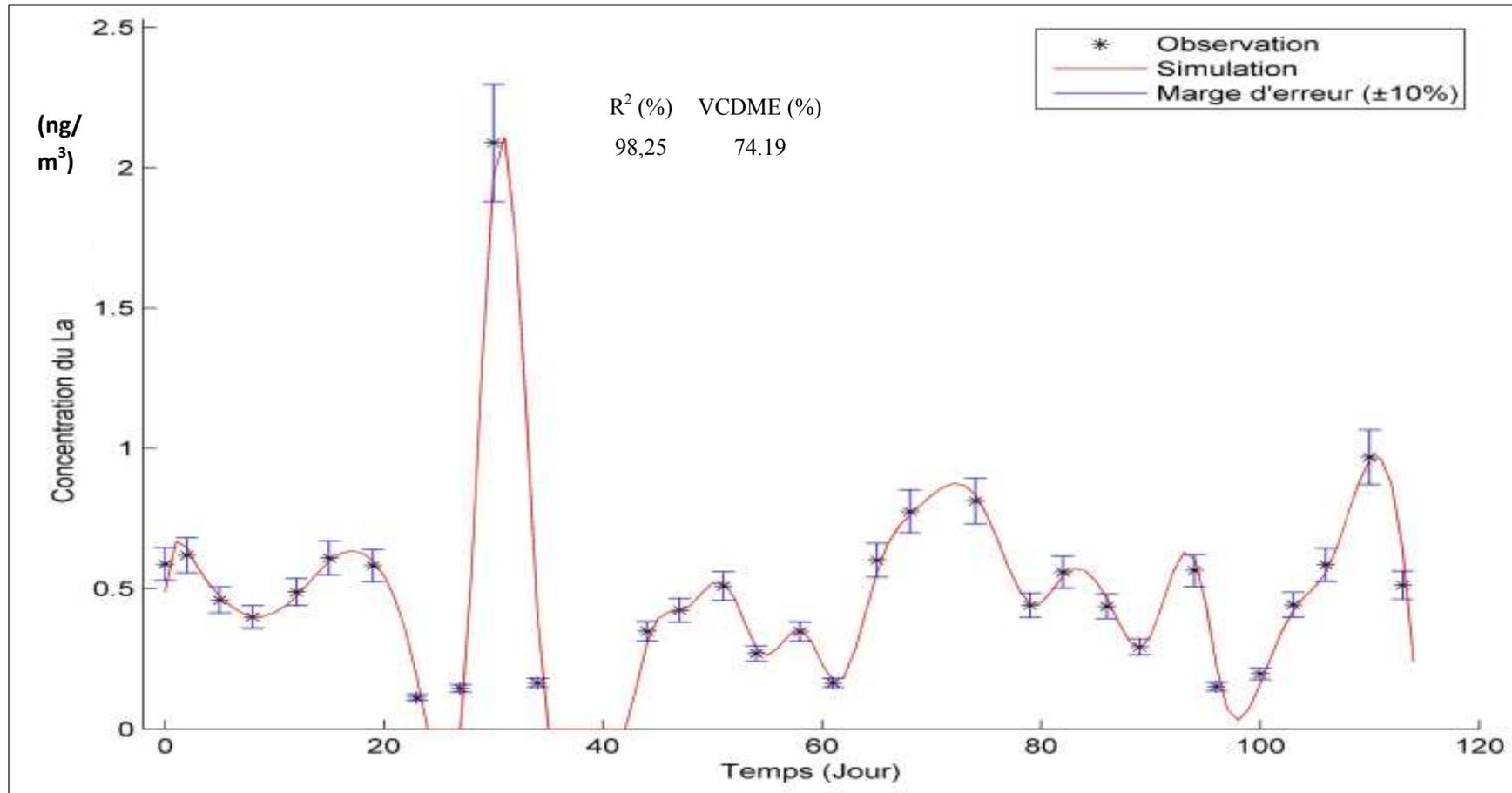


Figure V.27: Prédiction du Lanthane

V.2.6.6. Le Sodium

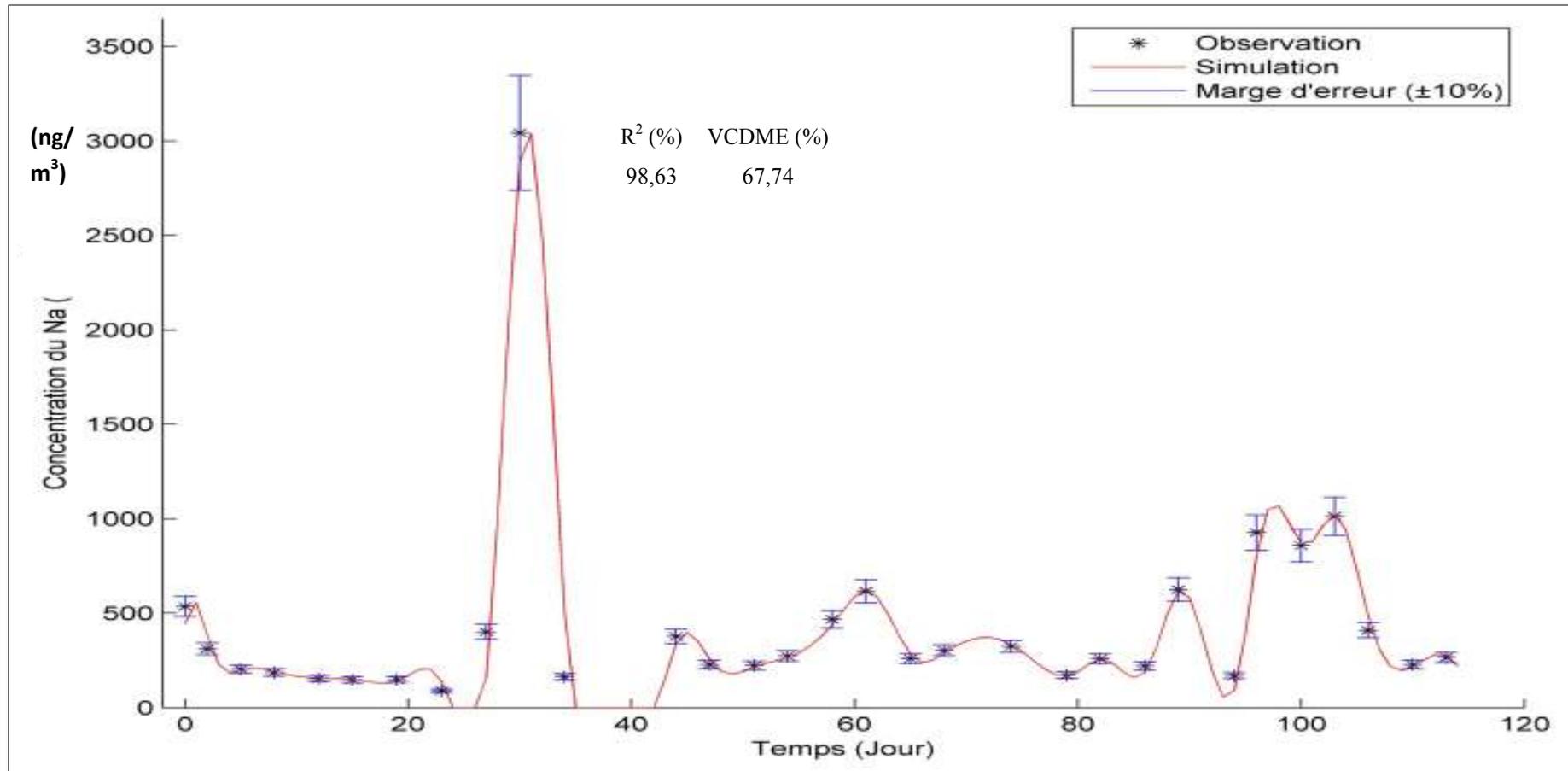


Figure V.28: Prévission du Sodium

## V.2.6.7. L'Antimoine

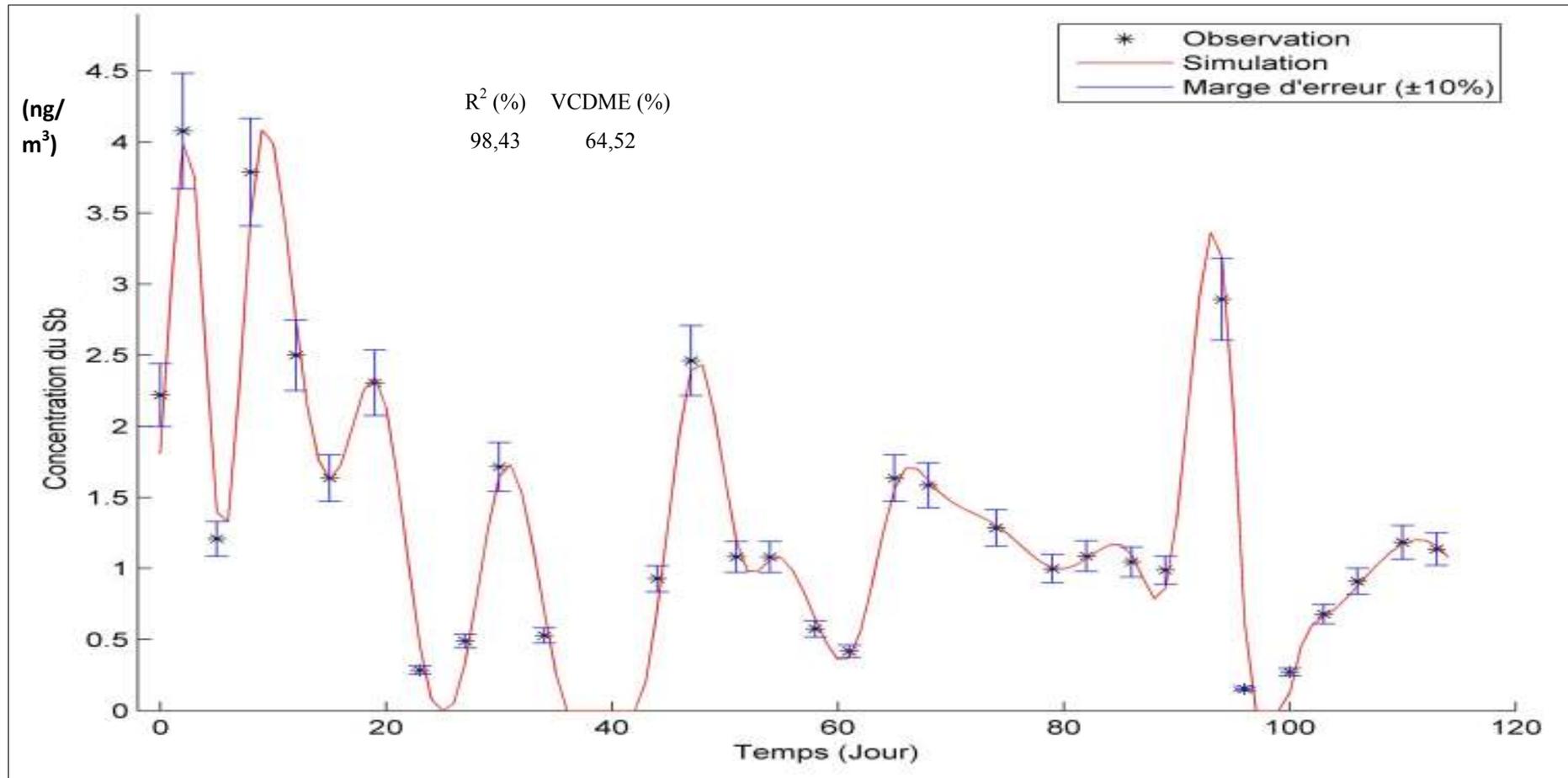
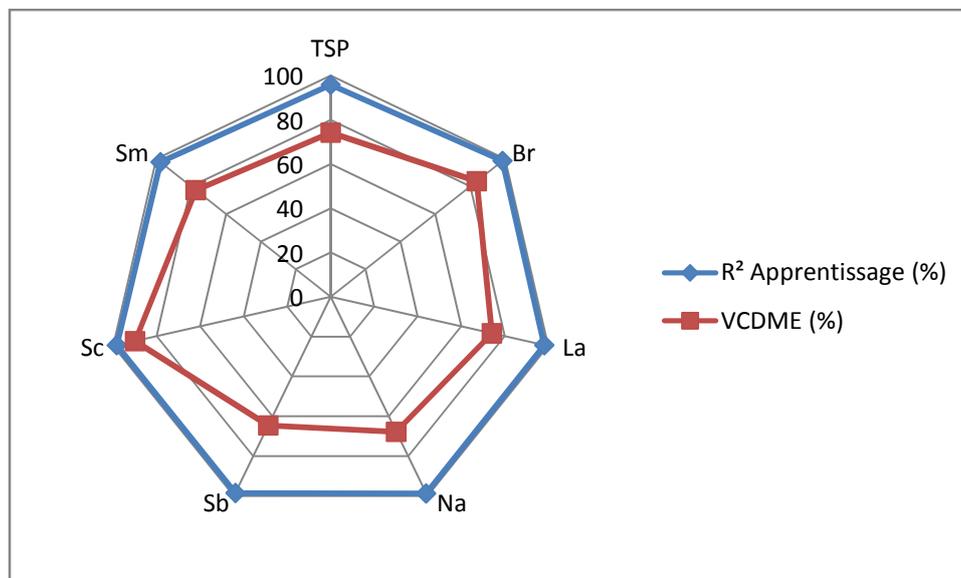


Figure V.29: Prévion de l'Antimoine

**Tableau V.6:** Résumé des critères de validation des modèles de prévision des PTS et ETM à partir des PTS

Eléments	R <sup>2</sup> (%)	VCDME (%)
<b>PTS</b>	95,80	74,19
<b>Brome (Br)</b>	98,54	83.87
<b>Lanthane (La)</b>	98,25	74.19
<b>Sodium (Na)</b>	98.63	67.74
<b>Antimoine (Sb)</b>	98.43	64.52
<b>Scandium (Sc)</b>	98,39	90
<b>Samarium (Sm)</b>	97,61	77,42

**Figure V. 30:** Résumé des critères de validation des modèles de prévision des PTS et ETM à partir des PTS

Les résultats de la prévision des PTS et des ETM associés à ces PTS pendant les quatre premiers mois de l'année 2012 ont été très cohérents à comparer avec les concentrations réelles, ce qui confirme que nos modèles élaborés ainsi que nos techniques de prévision ont été correctes.

Concernant les données de l'année 2012, l'échantillonnage et la quantification réelle des PTS ainsi que les ETM associés ont pris huit (08) mois environ, alors qu'avec nos techniques et nos modèles de prévision, nous avons eu les mêmes résultats (en termes de précision) mais que dans 30 minutes (temps d'introduction des valeurs des PTS et exécutions des programmes).

## *Conclusion générale*

*« Un problème se résout dans la souffrance ou dans la joie. Cela dépend de vous »*

(Roberto Shinyashiki)

## Conclusion générale

A Alger, la pollution de l'air est devenue un grand sujet de débat à tous les niveaux en raison des activités anthropiques accrues liées aux émissions des véhicules. L'exposition aux polluants de l'air peut surcharger ou de briser les mécanismes de défense naturels dans le corps, causant des maladies respiratoires telles que l'asthme, le cancer du poumon, la bronchite chronique et l'emphysème. La pollution atmosphérique peut aussi avoir des impacts négatifs sur d'autres systèmes importants tels que le système cardiovasculaire et le système nerveux central.

Cette étude fournit la première information à long terme sur les PTS et les éléments traces associés au niveau du site d'étude.

Au cours de cette étude, nous avons estimé les niveaux de la pollution de l'air ambiant par les Particules Totales en Suspension (PTS) et les Eléments Traces Métalliques (ETM) associés, au niveau de la banlieue de Draria, commune de la wilaya d'Alger.

L'étude montre qu'en ce site, la pollution de l'air par les PTS n'est pas inquiétante et relativement faible vu que 88 % des valeurs enregistrées ne dépassaient pas la valeur cible Algérienne ( $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Nous avons enregistré le 30/11/2011 une seule teneur atmosphérique en PTS supérieure à la norme fixée par l'OMS ( $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Afin d'étudier la pollution atmosphérique en élément traces associés au PTS, le recours à la méthode d'Analyse par Activation Neutronique et sa méthode relative s'est avéré judicieux, cette méthode avec une remarquable précision et une grande sensibilité nous a permis d'aboutir à des résultats de haute précision accompagnés par des incertitudes très admissibles. Cependant l'étude qualitative de l'air ambiant de notre site d'étude a révélé l'existence de trente-cinq (35) éléments traces métalliques dont vingt-cinq (25) ont été quantifiés, les restants ont été détecté mais pas quantifié par manque de standard internationaux adéquats.

La variation des concentrations en éléments traces entre week-ends, jours de semaine et les saisons a été étudiée, ainsi des variations saisonnières de PTS et des variations en concentrations moyennes en éléments associés, sont prononcées.

De fortes concentrations de PTS ont été trouvées en été plus que les autres saisons. Ce constat peut être expliqué par le fait qu'en cette saison, les vents calmes favorisent l'augmentation des polluants atmosphériques dans l'atmosphère.

Les résultats ont montré une forte variation saisonnière des niveaux de PTS et les éléments associés. Cela a été particulièrement prononcé au cours de la saison chaude et surtout pendant les jours de semaine.

Afin de mieux comprendre les sources d'émission des éléments traces analysés, les facteurs d'enrichissement ont été aussi estimés en utilisant comme éléments de références, le Sc et

le Fe. Les résultats issus de cette estimation reflètent les origines possibles des éléments: naturelle ou anthropique. En effet, les facteurs d'enrichissement élevés (supérieur à 10) pour le Sb, le Se et le Cd sont remarqués dans l'atmosphère de la zone d'échantillonnage, ce qui indique la contribution partielle des sources anthropiques.

Des concentrations élevées en éléments traces sont observées pendant les jours de semaine plus qu'en week-ends, résultant sans doute de l'influence des activités anthropiques, mais la source la plus probable est la remise en suspension des poussières anthropogéniques issus du trafic routier.

L'information obtenue à partir de corrélation entre les concentrations élémentaires et les facteurs d'enrichissement devrait être considéré comme une première étape dans une évaluation plus détaillée de la composition des aérosols dans le site d'échantillonnage. La fiabilité de ces interactions inter-éléments et leur signification exacte nécessite une évaluation plus poussée.

En comparant nos résultats d'analyse des ETM avec d'autres villes mondiales, nous avons constaté que la pollution atmosphérique au niveau de notre site d'étude est relativement faible. Le Fer issu de la croûte terrestre et le Sodium résultant des brumes des vagues sont les métaux les plus abondants dans l'atmosphère. Nous avons pu constater la contribution de divers secteurs industriels aux phénomènes de la pollution atmosphérique dont les plus marquants sont : l'industrie de la céramique, du polissage et du verre, en plus du trafic routier qui est ces dernières années en réelle expansion en Algérie. En effet, il est clair que l'homme est à l'origine de ces émissions, mais nous avons pu constater que les secteurs de l'industrie et du transport étaient à l'origine de l'émission de la plupart des éléments traces détectés.

L'objectif visé par l'utilisation des réseaux de neurones artificiels n'était pas d'expliquer les phénomènes physiques mis en jeu mais d'élaborer un modèle pour chaque élément qui permettra la simulation de ses concentrations dans un futur proche.

Cette étude a permis de démontrer l'intérêt de l'intelligence artificielle par les réseaux de neurones comme outil de modélisation de la pollution atmosphérique en PTS et en ETM associés en modélisant les PTS ainsi que certains éléments traces métalliques.

Nous avons proposé un réseau capable de modéliser et de prévoir les ETM à partir des PTS, l'idée consistait à élaborer un modèle combiné, à partir des réseaux de neurones, qui prévoit d'un seul coup les PTS et les ETM associés.

Globalement, les différentes études que nous avons menées donnent des résultats intéressants et prometteurs qui témoignent de la faisabilité et la validité de notre démarche :

- Les résultats de la prévision des PTS et des ETM associés que nous avons obtenu pour les quatre premiers mois de l'année 2012 ont été comparés avec les concentrations réelles, une parfaite **cohérence** en terme de précision a été constatée ;
- Avec nos techniques et nos modèles de prévision, l'obtention de ces résultats **n'a pris que 30 minutes**, alors que la quantification réelle des PTS ainsi que les ETM associés élaborés par la méthode classique a duré environ huit (08) mois.

➤ Nous avons **créé des scénarios prévisionnels** de la pollution atmosphérique relatifs à notre site d'étude dans un but préventif, que la méthode classique ne le permet pas.

A la lumière de ces résultats, pour une extension de ce travail nous proposons :

- L'enrichissement de la base de données en continuant l'échantillonnage et l'analyse de la pollution atmosphérique au niveau de notre site ;
- L'élaboration et la mise en œuvre d'une réglementation en matière de qualité de l'air ambiant qui comporte des prescriptions techniques et des normes d'émissions des rejets par les sources émettrices et la contribution à la normalisation des éléments traces métalliques ;
- L'installation d'autres préleveurs au niveau des sites avoisinants afin d'établir une cartographie de la pollution atmosphérique de la région (toute la commune de Draïa) puis de la ville d'Alger ;
- L'élaboration d'un modèle prévisionniste à partir des données météorologiques ;
- Implication de l'autorité dans l'installation de stations météorologiques (température, vitesse et direction de vent, humidité relative) ou la communication de ces dernières dans le but d'évaluer instantanément les PTS ainsi que les ETM associés.

Cependant, ces recherches nous permettent de conclure qu'il est impossible que l'homme parvienne à réduire à néant ses émissions de substances polluantes dans l'atmosphère car elles sont nécessaires pour subvenir aux besoins actuels de l'homme, et l'ampleur des dégâts qu'elles causeront sera dictée par l'efficacité des mesures que l'homme aura mises en place.

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

- Abril, G.A., Wannaz, E.D., Mateos, A.C., Invernizzi, R., Plá, R.R., Pignata, M.L., 2014. Characterization of atmospheric emission sources of heavy metals and trace elements through a local-scale monitoring network using *T. capillaris*. *Ecological Indicators* 40, 153–161.
- Adams, F., Dams, R., 1970. Appendix III - A Compilation Of Gamma-Ray Spectra (Germanium Detector). *Applied Gamma-Ray Spectrometry (Second Edition Completely Revised and Enlarged)*, 1970, Pages 469, 471–651.
- Albe, X., Sabbari Hassani, T., Kessler D. et Deom, A., 2009. FICHE TECHNIQUE: 24 Paramètres statistiques utilisés dans les rapports de CQE. CSCQ. BOURG.
- Al-Khafaji, A.A., Tabatabai, M.A., 1979. Effects of trace elements on aryl sulfatase activity in soils. *Soil Science* 127, 129–133.
- 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. *Atmos. Res.* 96, 612–625.
- Almeida, S. M., Canha, N., Freitas, M.C., Dung, H.M., Dionisio, I., 2011b. Air pollution at an urban traffic tunnel in Lisbon, Portugal—an INAA study. *Appl. Radiation and Isotope* 69, 1586–1591.
- Anoop, K. S., Keld, A. J., Jette, R., Paul, A. White, Staffan, L., Remi, G., Nicklas, R., Jacobsen, Jesper, K., Ulla, V., Hakan, W., 2007. Genotoxicity, Inflammation and Physicochemical Properties of Fine Particle Samples from an Incineration Energy Plant and Urban Air. *Mut. Res.* 633, 95–111.
- Antoni, J., 2012. A bayesian approach to sound source reconstruction : Optimal basis, regularization, and focusing. *The Journal of the Acoustical Society of America* , 131, 2873–2890.
- ATMO, 2008. Revue officielle de la Fédération Nationale des Associations de Surveillance de la Qualité de l’Air-« Protégeons ensemble l’air que nous respirons », <http://www.atmo-france.org/fr/index.php/Publications/Magazine-2008/id-menu-108.html>. Edition 2007: L’expertise développée au sein des AASQA. Edition 2008: Contribuer à la connaissance de la qualité de l’air intérieur.
- Avino, P., Capannesi, G., Rosada, A., 2006. Characterization and distribution of mineral content in fine and coarse airborne particle fractions by neutron activation analysis. *Toxicological* 92, 206–214.
- Avino, P., Capannesi, G., Rosada, A., 2008. Heavy metal determination in atmospheric matter by Instrumental Neutron activation Analysis. *Microchemical Journal* 88, 97–106.
- Avino, P., Capannesi, G., Renzi, L., Rosada, A., 2013. Instrumental neutron activation and statistical approach for determining baseline values of essential and toxic elements in hairs of high school students. *Ecotox. Environ. Safety* 92, 206–214.
- Arditsoglou, A., Samara, C., 2005. Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study. *Chemosphere* 59, 669–678.

- Aurès C., 2015. Intoxication au monoxyde de carbone (CO). *Urgences-Réanimation-Transfusion (Troisième édition)*, 11-12.
- Ayrault, S., Senhou, A., Moskura, M., Gaudre, A., 2010. Atmospheric trace element concentrations in total suspended particles near Paris, France. *Atmos. Environ.* 44, 3700–3707.
- Bae, J.S., Freeman, H.S., 2007. Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*. *Dyes and Pigments* 73, 126-132.
- Bandhu, H.K., Sanjiv, P., Garg, M.L., Singh, B., Shahi, J.S, Mehta, D.E., Swietlicki, E., Dhawan, D.K., Mangal, P.C., Nirmal, S., 2000. Elemental composition and sources of air pollution in the city of Chandigarh, India, using EDXRF and PIXE techniques. *Nucl. Instruments and Methods in Phys. Res. B* 160, 126–138.
- Beelen, R., Raaschou-Nielsen, O., Stafoggia, M., Et al., 2014. Effects Of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality: an analysis of 22 European Cohorts within the multicentre ESCAPE project. *Lancet* 383, 785–795.
- Belamri, M., Bouhila, Z., Omari, L., Lakhdar Chaouche, C., Azbouche, A., Mouhouche, F., 2009. Evaluation de la dégradation de la qualité de l'air par le dosage des métaux lourds. *Proc. of the Int. Conf. On Environment Deterioration; what Solutions?* Skikda, Algeria, 1–26.
- Belamri, M., Benrachedi, K., 2009. Contribution à l'évaluation de la pollution de l'air par les métaux lourds à Alger, zone de Bab El Oued. *Pollution atmosphérique*, N° 202, , 193-200.
- Belamri, M., Benrachedi, K., 2010. Utilisation de l'Analyse par Activation Neutronique pour le contrôle de la pollution de l'air d'Alger. *Pollution atmosphérique*, N° 207, 291-296.
- Belzile, N., Chen, Y.-W., Filella, M., 2011. Human exposure to antimony: I. Sources and intake. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 1309–1373.
- Berkouki, N., 2007. Caractérisation de la pollution de l'air par les particules fines et des métaux associés, en milieu urbain à Alger centre, magister, ENP.
- Bert, V and Deram, A., 1999. Guide des phytotechnologies : utilisation des plantes dans la dépollution et la réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds. France : *Environnement et Développement alternatif*, 1999.
- Bisson ,M., Bonnomet, V., Gay, G., Ghillebaert, F., Guillard, D., Lethielleux, L., Tack, K., 2012. Vanadium et ses composés *INERIS –DRC-07-83451-06937D*.
- Bitouche, A., 2011. Evaluation de la pollution atmosphérique par les particules fines en site urbain à Alger, magister, ENP.
- Boening, D.W., 2002. Ecological effects, transport and fate of mercury : A general review. *Chemosphere* 40, 1335–1351.
- Bogen, J., 1973. Trace elements in atmospheric aerosol in the Heidelberg area, measured by instrumental neutron activation analysis. *Atmos. Environ.* 7, 1117–1125

- Boldo E., Medina S., Le Tertre A., Hurley F., Mücke H-G., Ballester F., Aguilera I. & Eilstein D on behalf of the Aphis group. 2006. Aphis: Health impact assessment of long-term exposure to PM<sub>2.5</sub> in 23 European cities», *European Journal of Epidemiology*.
- Bonnard, N., Clavel, T., Falcy, M., Jargot, D., Hesburt, A., Protois, J.C., Schneider, O., 2006. *Fiche toxicologique du sodium. s.l. : INRS*.
- Bonjour, S., Adair-Rohani, H., Wolf, J., Bruce, N.G., Mehta, S., Pruss-Ustun, A., Lahiff, M., Rehfuess, E.A., Mishra, V., Smith, K.R., 2013. Solid fuel use for household cooking: country and regional estimates for 1980–2010. *Environ. Health Perspect.* 121, 784–790.
- Bouhila Khodja, Z., Mouhouche F., Belamri. M., Omari L., Lakhdar Chaouch, C., Azbouche, A., Nedjar A., Azli, T., Zergoug, Z., 2009. Study of levels air pollution by heavy metals on urban sites of Algeria by neutron activation analysis (NAA). 6th African Conference On Research Reactor Utilization & Safety qui s'est tenue. Centre for Energy Research and Training, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria.
- Bouhila, Z., Lounici, H., Mouzai, M., Nedjar, A., Azli, A., Zergoug, Z., Chegrouche, S., 2012. The Nuclear Power in the Service of the Environment: Atmospheric Trace Element Determination Using Neutron Activation Analysis. *Proc. Of the 2<sup>nd</sup> Int. Sym. on Environment-Friendly Energies and Applications EFEA 2012*, Northumbria University UK. IEEE Conference Publications. DOI:10.1109/EFEA.2012.6294035. Print ISBN:978-1-4673-2909-5. Pages: 523 – 528.
- Bouhila Khodja, Z., Mouzai, M., Nedjar A., Azli, T., Zergoug, Z., Lounici, H., Chegrouche, S., 2014. Investigation concentration distributions of metallic trace elements in air filters and lichens using INAA. *The 8<sup>th</sup> African Conference on Research Reactor Utilisation and Safety. Alger du 14 au 16 Décembre 2014*.
- Bounouira, H., Embarch, K., Amsil, H., Bounakhla, M., Blaun, M., 2014. Neutron flux characterization of the Moroccan Triga Mark II research reactor and validation of the *keo* standardization method of NAA using *keo*-IAEA program. *J. Radioanal Nucl. Chem.* 300, 465–471.
- Boukadoum, A., 2005. Etude de la pollution de l'air par les composés aromatiques benzène, toluène et xylène (BTX) à Alger, magister, ENP.
- Ben Kaddour, H., Bonnard, A., Skhiri, A., Dahmani, S., 2014. Modèle prédictif par réseaux de neurones des complications postopératoires après chirurgie chez le nourrisson de moins de 6 mois. *Annales françaises d'Anesthésie et de Réanimation* 33, A55.
- Benque, B., 2015. Le Gadolinium Est-Il Dangereux A Long Terme. *Toute l'Actualité en Imagerie médicale et Radiologie*.
- Bruce, N., Dherani, M., Liu, R., Hosgood 3rd, H.D., Sapkota, A., Smith, K.R., Straif, K., Lan, Q., Pope, D., 2015. Does household use of biomass fuel cause lung cancer? A systematic review and evaluation of the evidence for the GBD 2010 study. *Thorax* 70, 433–441
- Brunekreef, B., Fosber, B., 2005. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *European Respiratory Journal* 26, 309–318.
- Buhot, A., 1999. Etude de propriétés d'apprentissage supervisé et non supervisé par des méthodes de Physique Statistique. *Data Analysis, Statistics and Probability*. Université Joseph-Fourier - Grenoble I.

- Burt, R., Weber, T., Park, S., Yochum, S., Ferguson, R., 2011. Trace Element Concentration and Speciation in Selected Mining-Contaminated Soils and Water in Willow Creek Floodplain, Colorado. *Appl. Environ. Soil Sci.* 201, 1–20.
- Bytnerowicz, A., Omasa, K., Paolletti, E., 2007. Integrated effects of air pollution and climate change on forest: A northern hemisphere perspective. *Environmental Pollution* 147, 438–445.
- Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A. Pont, V., Vicente, A.M., Fraile, R., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmos. Res.* 120–121, 1–28.
- Carey, I.M., Atkinson, R.W., Kent, A.J., Et al., 2013. Mortality Associations with long-term exposure to outdoor air pollution in a national English cohort. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 187, 1226–1233.
- Celis, J.E., Morales, J.R., Zaror, C.A., Inzunza, J.C., 2004. A study of the particulate matter PM10 composition in the atmosphere of Chillan, Chile. *Chemosphere* 54, 541–550.
- Cesaroni, G., Forastiere, F., Stafoggia, M., Et al., 2014. Long Term exposure to ambient air pollution and incidence of acute coronary events: prospective cohort study and meta-analysis in 11 European Cohorts from the ESCAPE Project. *BMJ* 21, 7406–7412.
- Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Spyrellis, N., Demokritou, P., Koutrakis, P., 2003. Measurements of PM10 and PM10 particle concentrations in Athens, Greece. *Atmos. Environ.* 37, 649–660.
- Chang, Y.C. Wang, N., 2010. Environmental regulations and emissions trading in China. *Energy Policy*, 38, 3356–3364.
- Chang, C., Sibley, T.H., 1993. Accumulation and transfer of copper by *Oocystis pusilla*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 50, 689–695.
- Chen, R., Huang, W., Wong, C.-M., Wang, Z., Quoc Thach, T., Chen, B., Kan, H., 2012. Short-term exposure to sulfur dioxide and daily mortality in 17 Chinese cities: the China air pollution and health effects study (CAPES). *Environmental Research* 118, 101–106.
- Chovin, P., 1974. Le monoxyde de carbone. *Environmental Quality and Safety*, 47-56.
- Choi, H., Zhang, Y., Kim, K., 2008. Sudden high concentration of TSP affected by atmospheric boundary layer in Seoul metropolitan area during dust storm period. *Environ. Int.* 34, 635–647.
- Chiffolleau, J.F., Claisse, D., Cossa, D., Ficht, A., Gonzalez, J.L., Guyot, T., Michel, P., Miramand, P., Oger, C., Petit, F., 2001. La contamination métallique. Programme scientifique Seine-Aval, IFREMER (Edition 8) 1-39.
- Chikhi, S., Boughedaoui M., Kerbachi R., Joumard R., 2014. On-board measurement of emissions from liquefied petroleum gas, gasoline and diesel powered passenger cars in Algeria. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 1651-1659.
- Chung, K.F., Zhang, J., Zhong, N., 2011. Outdoor air pollution and respiratory health in Asia. *Respirology* 16, 1023–1026.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmos. Environ.* 40, 574–587.

- Contamine, J., 2005. La modélisation, un outil au service de la Recherche. *Le magazine de la chronique scientifique*. 6.20.
- Conti, M.E et Cecchetti, G., 2001. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assesment. *Environmental Pollution*. pp. 471-492.
- Contini, D., Belosi, F., Gambaro, A., Cesari, D., Stortini, A.M., Bove, M.C., 2012. Comparison of PM 10 concentrations and metal content in three different sites of the Venice Lagoon: An analysis of possible aerosol sources. *J. Environ. Sci.* 24, 1954–1965.
- Contini, D., Cesari, D., Genga, A., Siciliano, M., Ielpo, P., Guascito, M.R., Conte, M., 2014. Source apportionment of size-segregated atmospheric particles based on the major water-soluble components in Lecce (Italy). *Sci. Total Environ.* 472, 248–261.
- Cornuéjols, A., Miclet. Eyrolles L., 2007. Apprentissage non supervisé. Apprentissage Artificiel : Méthodes et Algorithmes. ENSAAT.
- Cours de Master, 2005- 2006. Introduction aux réseaux de neurones. *Université de Paris*.
- CITEPA (Centre Inter professionnel technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), 2006. Emission dans l'air en France, Métaux lourds, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. France.
- Currie, L., A., 1968. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Anal. Chem.* 40, 586–593.
- Daillant, Olivier, 2003. lichens et accumulation des métaux lourds. *Association Française de Lichénologie AFL*.
- Dan, A., Oosterbaan, J., Jamet, P., 2002. Artificial Neural Networks (ANNs) characterisation of soil pollution : the Polycyclic Hydrocarbons (PAHs) case study. *C. R. Geoscience* 334, 957–965.
- De Marco, S.G., Botté, S.E., Marcovecchio, J.E., 2006. Mercury distribution in abiotic and biological compartments within several estuarine systems from Argentina : 1980-2005 period. *Chemosphere* 65, 213-223.
- Djakir Zergoug, Z., Azli, T., Bouhila, Z., Mouzai, M., Nedjar, A., Ferkha, M.K., Lakehal, C., 2013. Biosurveillance de la « Qualité de l'Air : Dosage des Éléments Traces Métalliques dans les Lichens par la technique d'Analyse par Activation Neutronique. *Journées Internationales de Biotechnologie 2013 (JIB2013), 21-24 Décembre 2013, Tunisie*.
- Dockery, D.W., Stone, P.H., 2007. Cardiovascular risk from fine particulate air pollution. *NEJM* 356, 511–513.
- Dress, F., 2006. Les probabilités et la statistique. France : *DUNOD*, p. 65;127;181.
- Dreyfus, G., 1998. Les réseaux de neurones. *Paris : École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI)*.
- Dreyfus, J., Martinez, M., Samuelides, M., Gordon, F., Badran, S., Thiriaet, L., Hérault. 2002. *Réseaux de neurones-Modélisation et applications*. Paris, France : *Eyrolles*.
- Elichegaray, C., 2008. La pollution de l'air : sources, effets, prévention. Edition Dunod, 1-40.

- Elichegaray, C., Boualla, S., Maitre, A., Ba, M., 2010. Etat et évolution de la pollution atmosphérique. *Revue française d'allergologie* 50, 381–393.
- Eilstein, D. 2009. Exposition prolongée à la pollution atmosphérique et mortalité par pathologies respiratoires. *Revue des maladies respiratoires* 26, 1146–1158.
- Eilstein, D. 2010. Exposition prolongée à la pollution atmosphérique et mortalité par pathologies respiratoires. *Revue Française d'Allergologie* 50, 51–61.
- EL Dib, 2011. Impacts of atmospheric pollution on climate change – laboratory studies. *Energy Procedia* 6, 600–609.
- Elisabetta, M., Gioacchino, S., 2004. Copper-induced changes of non-protein thiols and antioxidant enzymes in the marine microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Plant Science* 167, 289–296.
- El Khoukhi, T., Cherkaoui, R.M., Gaudry, A., Ayrault, S., Senhou, A., Chouak, A., Moutia, Z., E., Chakir, 2004. Air pollution biomonitoring survey in Morocco using k0-INAA. *Nucl. Instruments and Methods in Phys. Res. B* 213, 770–774.
- Enamorado-Báez, S.M., Gómez-Guzmán, J.M., Chamizo, E., Abril Levels, J.M., 2015. Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001–2002): Sources, enrichment factors and temporal variations. *Atmos. Res.* 155, 118–129.
- Englert, N., 2004. Fine particles and human health—a review of epidemiological studies. *Toxicology Letters* 149, 235–242.
- Ezeh, O.K., Agho, K.E., Dibley, M.J., Hall, J.J., Page, A.N., 2014. The effect of solid fuel use on childhood mortality in Nigeria: evidence from the 2013 cross-sectional household survey. *Environ. Health: Glob. Access Sci. Source* 13, 113.
- Ezaz, A., Ki-Hyun, K., Zang-Ho, S., Sang-Keun, S., 2015. Long-term trend of airborne particulate matter in Seoul, Korea from 2004 to 2013. *Atmos. Environ.* 101, 125–133.
- Feng, L., Xiang-yun, Z., Chang-hua, W., Zhi-peng, D., Yan-mao, W., Guo-ru, H., Xiao-lin, L., Min-Jian, L., Man-Jie, L., and Jiang-Yu, X., 2013. Ecological Risks Assessment and Pollution Source Identification of Trace Elements in Contaminated Sediments from the Pearl River Delta, China. *Biol. Trace Element Res.* 155, 301–313.
- Fiorini, E., 2009. Physics of rare events : insights on Napoleon death. *Nuclear Physics B* 188, 365–370.
- Fontan, J., 2003. Les Pollutions de l'Air, les Connaitre pour les Combattre. *Paris : Vuibert*.
- Fort, M., Grimalt, J. O., Querol, X., Casas, M., Sunyer, J., 2016. Evaluation of atmospheric inputs as possible sources of antimony in pregnant women from urban areas. *Science of The Total Environment* 544, 391–399.
- Gallorini, M., Rizzio, E., Birattari, C., Bonardi, M., Groppi, F., 1999. Content of trace elements in the respirable fractions of the air particulate of urban and rural areas monitored by neutron activation analysis. *Biological Trace Element Research* 7, 209–222.
- Garrat, J.R., 1992. *The Atmospheric Boundary Layer*. Cambridge University Press.
- Gombert S., 2005. Pollution atmosphérique par les métaux. Edition EDP Sciences. 9–13.

- Gordon, S.B., Bruce, N.G., Grigg, J., Hibberd, P.L., Kurmi, O.P., Lam, K.B., Mortimer, K., Asante, K.P., Balakrishnan, K., Balmes, J., Bar-Zeev, N., Bates, M.N., Breyse, P.N., Buist, S., Chen, Z., Havens, D., Jack, D., Jindal, S., Kan, H., Mehta, S., Moschovis, P., Naeher, L., Patel, A., Perez-Padilla, R., Pope, D., Rylance, J., Semple, S., Martin, W. J., 2014. Respiratory risks from household air pollution in low and middle income countries. *Lancet Respir. Med.* 2, 823–860.
- Goyal, N., Jain, S.C., Banerjee, U.C., 2003. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research* 7, 311-319.
- Goyer, R. A., Clarkson, T. W., 2001. Toxic effects of metals. In : Casarett and Doull's Toxicology : The basic science of poisons. Klaasen, C.D., edit., and Mc Graw-Hill. Medical Division, pub., New York, 811–867.
- Grandy, J., Asl-Hariri, S., Pawliszyn, J., 2015. Chapter 7 - Novel and Emerging Air-Sampling Devices. *Comprehensive Analytical Chemistry* 70, 209-235.
- Greenberg, R. R., Bode, P., De Nadal Fernandes, E. A., 2011. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66, 193–241.
- Guillot, X., Roque, E., 2010. Chaux hydrauliques. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Harrison, R.M., Yin, J., Mark, D., Stedman, J., Appleby, R.S., Booker, J., Moorcroft, S., 2001. Studies of the coarse particle (2.5–10 μm) component in UK urban atmospheres. *Atmos. Environ.* 35, 3667–3679.
- Hebb, D.O., 1949. *The Organization of Behavior : A Neuropsychological Theory*, Wiley, New York.
- Hemalatha, S., Platel, K., Srinivasan, K., 2006. Zinc and iron contents and their bioaccessibility in cereals and pulses consumed in India. *Food Chemistry* 102, 1328-1336.
- Henderson, P., Pankhurst J., 1984. *Anal. Chem.*, in: P. Henderson Ed., *Rare Earth Element Geochemistry* 13, Elsevier, and Amsterdam. 467–499.
- Hill, S., 2013. Reforms for a cleaner, healthier environment in China. OECD Economics Department Working Papers, No. 1045, *OECD Publishing*.
- Hjortenkrans, D.S.T., Bergbäck, B.G., Häggerud, A.V., 2007. Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environ. Sci. and Technol.* 41, 5224–5230.
- Hoek, G., Krishnan, R.M., Beelen, R., Et al., 2013. Long-term Air pollution exposure and cardio-respiratory mortality: a review. *Environ. Health* 12, 43.
- Holleman, A.F., Wiberg, E., 1985. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin-New York 568-570.
- Hollinger, M.A., 1996. Toxicological aspects of topical silver pharmaceuticals. *Critical Reviews in Toxicology* 26, 255-260.
- Holton, J.R., 1992. *An introduction to dynamic meteorology*. Academic Press.
- Hopke, P. K. and Song X.H., 1997. Classification of single particles by neural networks based on the computer-controlled scanning electron microscopy data. *Analytica Chimica Acta* 348, 375-388.
- IAEA-TECDOC-1215, 2001. Use of research reactors for Neutron Activation Analysis, Report of an advisory group meeting held in Vienna, 22-26 June 1998.

- Idier, J., 2001. Approche bayésienne pour les problèmes inverses, *Traité IC2, Serie traitement du signal et de l'image*  
IFMT-MS-Santé. *Santé*. 2006.
- Iijima, A., Sato, K., Fujitani, Y., Fujimori, E., Saito, Y., Tanabe, K., Ohara, T., Kozawa, K., Furuta, N., 2009. Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere of Japan. *Environ. Chem.* 6, 122–132.
- Ikawa, K. O., 1997. Trace analysis atmospheric, John Wiley et Sons, London.
- James, W., 1890. The principles of psychology, Volume 1. *H. Holt ed., 1393 pages. New York.*
- Janke, K., 2014. Air pollution, avoidance behaviour and children's respiratory health: Evidence from England. *Journal of Health Economics* 38, 23-42.
- Jauffert, P., 2002. Introduction aux réseaux de neurones. *Montpellier: Laboratoire des systèmes d'information chimique*
- Jeongwon, K., Man-Sik, C., Hi-Il, Y., Kap-Sik, J., Jung-Sun, C., Chang-Sik, C., 2013. Elemental composition of different air masses over Jeju Island, South Korea. *Atmos. Res.* 122, 150–164.
- Jing, C., Ang, Z., Jinzhuo, Z., Renjie, C., Weibing W., Sandie, H., Xiaohui, X., Haidong, K., 2014. Acute effects of air pollution on asthma hospitalization in Shanghai, China. *Environmental Pollution* 191, 139-144.
- Johnson, T.M., Guttikunda, S., Wells, G.J., Artaxo, P., Bond, T.C., Russell, A.G., Watson, J.G., 2011. West Tools for Improving Air Quality Management: A Review of Top-down Source Apportionment Techniques and Their Application in Developing Countries, World Bank Energy Sector Management Assistance Program, Formal Report 339/11. *The World Bank Group, Washington, DC.*
- Jong-Myoung, L., 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.
- JORA N°1 Décret exécutif n°06-02 du 7 Dhou El Hidja 1426 correspondant au 7 janvier 2006 définissant les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique. Art. 1 à 10. Pages 3–4.
- JORF n°0001 du 1 janvier 1997 page 11.
- Jose R. Peralta-V.M., Laura L., Mahesh N., (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The international journal of biochemistry and Cell Biology* 41: 1665-1677.
- Jourdain, F., 2007. Modélisation des transferts atmosphériques de polluants. s.l.: *Technique de l'ingénieur IN65, 3.*
- Jurado, J.M., Martín, M.J., Pablos, F., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, P., 2007. Direct determination of copper, lead and cadmium in aniseed spirits by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food chemistry* 101, 1296-1304.
- Katharina, J., 2014. Air pollution, avoidance behaviour and children's respiratory health: Evidence from England. *Journal of Health Economics* 38, 23-42.

- Kerchich, Y., Kerbachi R. 2012 . Measurement of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene) levels at urban and semirural areas of Algiers City using passive air samplers. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)* 62, 1370-9.
- Kerkeni, N., Ben Cheikh, R., Bedoui, M.H., Dougui, M., 2012. Sleep stages classification by hierarchical artificial neural networks. DOI: 10.1016/j.jirbm.2011.12.006
- Kim, M., 2004. Determination of lead and cadmium in wines by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Food Additives and Contaminants* 21, 154–157.
- Kleimola, L.B., Patel, A.B., Borkar, J.A., Hibberd, P.L., 2015. Consequences of household air pollution on child survival: evidence from demographic and health surveys in 47 countries. *Int. J. Occup. Environ* 21, 294–302.
- Kowalski, Z., Kulczycka, J., Wzorek, Z., 2007. Life cycle assessment of different variants of sodium chromate production in Poland. *Journal of Cleaner Production* 15, 28–37.
- Krauss, G., Depecker, P., Kindagen, J.I., 1997. Méthode des réseaux de neurones pour le calcul des coefficients de vitesse. Application aux écoulements de l'air dans les bâtiments. *Revue Génie thermique* 36, 180–191.
- Krzyzanowski M., 2005. La pollution atmosphérique par les particules en suspension : ses effets nuisibles sur la santé. EURO/04/05, Centre européen de l'environnement et de la santé de l'OMS : 1.
- Kucuksegin, F., A. Kontas, O. Altay, E. Uluturhan, E. Darilmaz. 2006. Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy metal and total hydrocarbon concentrations. *Environment International*, 32, Issue 1, 41-5.
- Lane, E.A., Canty, M.J. 2015 Cadmium exposure and consequence for the health and productivity of farmed ruminants. *Research in Veterinary Science*, 101, 132-139.
- Larssen, T., Seip, H. M., Semb, A., Mulder, J., Muniz, I.P., Vogt, R.D., Lydersen, E., Angell, V., Dagang, T., Eilertsen O., 1999. Acid deposition and its effects in China: an overview. *Environmental Science & Policy* 2, 9-24.
- Le Bouffant, L., Addison, J., Bolton, R.E., Bruch, J., Bruyet, B., Daniel, H., Davis, J.M.G., Degueldre, G., Demarez, J., Dodgson, J., Gormley, I.P., Hadden, G.G., Kovacs, M.P., Martin, J.C., Reisner, M.T.R., Robertson, A., Rosmanith, J., 1988. Compared *in vitro* and *in vivo* toxicity of coalmine dusts. Relationship with mineralogical composition. *Inhaled Particles VI*, 611-620.
- Lei, C., Weizhi, T., Bangfa, N., Yangmei, Z., Pingheng, W., 2002. Preliminary study of airborne particulate matter in a Beijing sampling station by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Atmos. Environ.* 36, 1951–1956.
- Leroy, M., Hagège, A. Lamotte, A., 2013. Analyse de traces et d'ultratraces d'éléments. Paris: France : *Techniques de l'ingénieur*. 7200092269 - cerist // 193.194.76.5)
- Levenberg, K., 1944. A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares. *Quart. Appl. Math.* 2, 164-168.

- Lide, D.R., 2005. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Section 14: Geophysics, Astronomy and Acoustics; Abundance of Elements in the Earth's Crust and in the Sea, 85th ed. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Lide, D. R., 2006. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, TF-CRC, 87<sup>e</sup> éd. (ISBN 0849304873), p. 10-202.
- Lide, D. R., 2009. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90<sup>e</sup> éd., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0), p.2804.
- Lourakis, A., Manolis I., 2005. A Brief Description of the Levenberg-Marquardt Algorithm Implemented. Crete, Greece : Institute of Computer Science.
- Lu, Z., Streets, D.G., Zhang, Q., Wang, S., Carmichael, G.R., Cheng, Y.F., Wei, C., Chin, M., Diehl, T., Tan, Q., 2010. Sulfur dioxide emissions in China and sulfur trends in East Asia since 2000. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 6311–6331.
- Madhal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world : a review. *Talanta* 58, 204-235.
- Maigeng, Z., Yunning, L., Lijun W., Xingya, K., Xiaohui, X., Haidong, K., 2014. Particulate air pollution and mortality in a cohort of Chinese men. *Environmental Pollution* 186, 1-6.
- Malandrino, M., Di Martino, M., Giacomino, A., Geobaldo, F., Berto, S., Grosa, M. M., Abollino, O., 2013. Temporal trends of elements in Turin (Italy) atmospheric particulate matter from 1976 to 2001. *Chemosphere*. 90, 2578–2588.
- Marquardt, D., 1963. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM J. Appl. Math.* 11, 431-441.
- Martin, A., 2004. *L'analyse de données*. 1463
- Masclat, P., 2005. Pollution atmosphérique : causes, conséquences, solutions, perspectives. Ed. Ellipses. 137, 29–30.
- Maximilian, H., Antje, W., Brigitte, H., 2016. Critical review of heavy metal pollution of traffic area runoff: Occurrence, influencing factors, and partitioning. *Science of The Total Environment* 541, 895-919.
- McDonald, K., 2012. Air pollution in the urban atmosphere: sources and consequences. *Metropolitan Sustainability*, 231-259.
- Mc Culloch, W. S., Pitts, W., 1943. A Logical Calculus of the Ideas Immanent in Nervous Activity, *Bulletin of Mathematical Biophysics* 5, 115-133.
- Mc Lean, J., Beveridge, T.J., 2001. Chromate reduction by a pseudomonad isolated from a site contaminated with chromated copper arsenate. *Applied and Environmental Microbiology* 67, 1076-1084.
- Mehta, S.G.F., Prüss-Üstün, A., Rehfuess, E., Smith, K., 2006. Modeling household solid fuel use towards reporting of the Millennium Development Goal indicator. *Energy Sustain. Dev.* 10, 36–45.
- Mirlean, N., Roisenberg, A., 2006. The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by cadmium and arsenic in southern Brazil. *Environmental Pollution* 143, 335-340.
- Mishra, S., Srivastava, S., Tripathi, R.D., Kumar, R., Seth, C.S., Gupta, D.K., 2006. Lead detoxification by coontail (*Ceratophyllum demersum* L.) involves induction of phytochelatin and antioxidant system in response to its accumulation. *Chemosphere* 65, 1027-1039.

- Morel, F. M. M., Reinfelder, J. R., Roberts, S. B., Chamberlain, C. P., Lee, J. G., Yee, D., 1994. Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton. *Nature* 369, 740–742.
- Moussaoui, Y., Kerchich Y., Cecinato. A., 2016. PCCD/Fs and BTEXs in the vicinity of an industrial waste incinerator in northern Algeria. *Fresenius Environmental Bulletin* 24(4):1318-1325. DOI: 10.13140/RG.2.1.3362.6647.
- Muñoz-Olivas, R., Cámara, C., 2001. Speciation related to human health. In : Trace element speciation for environment, food and health. Ebdon, L., Pitts, L., Cornelis, R., Crews, H., Donard, O.F.X., Quevauviller, P., edit, *The Royal Society of Chemistry*, pub., 331-353
- Nguyen, T. H., Byeong-Kyu, L., 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.
- Oberdorster G., Oberdorster E. & Oberdorster J. 2005. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles », *Environ Health Perspect*, 113, 823-39.
- Oberlin, M., Debreux, T., 2013. Les intoxications occultes au monoxyde de carbone. Dépistage dans un service d'urgence parmi les patients nécessitant un prélèvement biologique. *Journal Européen des Urgences et de Réanimation* 25, 59-62.
- OMS : Lignes directrices relatives à la qualité de l'air : particule, ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre, Synthèse de l'évaluation des risques, 2005. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02.
- Oucher, N., Kerbachi, R., 2012. Evaluation of Air Pollution by Aerosol Particles Due to Road Traffic: A Case Study from Algeria. *Procedia Engineering* 33, 415 – 423.
- Oucher, N., Kerbachi, R., Ghezloun A., Merabet H. 2015. Magnitude of Air Pollution by Heavy Metals Associated with Aerosols Particles in Algiers. International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES15. *Energy Procedia* 74, 51 – 58.
- Ourdain, F., 2007. Modélisation des transferts atmosphériques de polluants.s.l. : *Technique de l'ingénieur*, IN65, 3.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., 2006. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *The Science of the Total Environment* 370, 147-156.
- Paquet, P., 1997. L'utilisation des réseaux de neurones artificielles en finances. *Orléan : Faculté de droit, d'économie et de gestion* 1.
- Pascal, L., 2009. Effets à court terme de la pollution atmosphérique sur la mortalité. *Revue Française d'Allergologie* 49, 466-476.
- Pepper, I., Galanti, N., Sans, J., Lopez-Saez, J.F., 1987. Reversible inhibition of root growth and cell proliferation by pentavalent arsenic in *Allium cepa*. *Environmental and Experimental Botany* 28(1), 9-18.
- Pérez, N., Pey, J., Castillo, S., Alastuey, A., Viana, M., Querol, X., 2008. Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *The Science of the Total Environment* 407, 527–540.

- Pienaar, J.J., Beukes, J. P., Gideon Van Zyl, P., Lehmann, C.M.B., Aherne, J., 2015. Chapter 2 - Passive Diffusion Sampling Devices for Monitoring Ambient Air Concentrations. *Comprehensive Analytical Chemistry* 70, 13–52.
- Piervittori, R et Maffei, S., 2001. The importance of indicator species in the biomonitoring of atmospheric pollution. A case study in the city of Aosta, NW Italy. *Cryptogamie Mycologie* 22, 297–310.
- Pope, C.A., 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.
- Quentin, M. T., Frédéric, M., Daniel, J., Stéphane, F., Nadine, B., 2015. Air pollution in moderately polluted urban areas : How does the definition of « neighborhood » impact exposure assessment ? *Environmental pollution* 206, 437-448.
- Quigg, A., 2008. Trace Elements. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Encyclopedia of Ecology*, 3564-3573.
- Raaschou-Nielsen, O., Beelen, R., Wang, M., Hoek, G., Andersen, Z.J., Hoffmann, B., Stafoggia, M., Samoli, E., Weinmayr, G., Dimakopoulou, K., Nieuwenhuijsen, M., Xu, W.W., Fischer, P., Eriksen, K.T., Sørensen, M., Tjønneland, A., Ricceri, F., de Hoogh, K., Key, T., Eeftens, M., Peeters, P.H., 2016. Particulate matter air pollution components and risk for lung cancer. *Environment International*, 87, 66-73.
- Raherison, C., 2015. Actualités « environnement et pollution » *Revue des Maladies Respiratoires Actualités* 7, S103-S106.
- Ramade, F., 1992. *Précis d'écotoxicologie*. Masson edit., Collection d'écologie, 22, 1–300.
- Rosenblatt, F., 1959. A probabilistic model for visual perception. *Acta physiologica* 16, 296–297.
- Rosenlund, M., Picciotto, S., Forastiere, F., Et al., 2008. Traffic-related Air pollution in relation to incidence and prognosis of coronary heart disease. *Epidemiology* 19, 121–128.
- Rosbach, M., Jayasekera, R., Kniewald, G., (2000). Large scale air monitoring biological indicators versus air particulate matter. *IAEA-TecDoc- 1152*, 71–80.
- Reimann, C., De Caritat, P., 1998. Chemical Elements in the Environment Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. *Springer-Verlag*, Berlin, Germany.
- Revel, G., Ayrault, S., 2000. Comparative use of INAA and ICP-MS methods for environmental studies. *Radioanal. Nucl. Chem.* 244, 73–80.
- Rueda-Holgado, F., Calvo-Blázquez, L., Cereceda-Balic, F., Pinilla-Gil, E., 2016. Temporal and spatial variation of trace elements in atmospheric deposition around the industrial area of Puchuncaví-Ventanas (Chile) and its influence on exceedances of lead and cadmium critical loads in soils. *Chemosphere* 144, 1788-1796.
- Rzepka, M.A., 2008. Biosurveillance végétale et fongique des ETM atmosphériques. *s.l. : Air pur* N 75 deuxième édition.

- Saeki, K., Nakajima, M., Loughlin, T.R., Calkins, D.C., Baba, N., Kiyota, M., Tatsukawa, R., 2001. Accumulation of silver in the liver of three species of pinnipeds. *Environmental Pollution* 112, 19-25.
- Saito, M.A., Moffett, J.W., 2002. Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (11), 1943-1953.
- Saporta, G., 2006. Probabilités, analyse des données et statistique. France : Teclmip, 2-7108-0814-5.
- Schmitt, A., Le Blanc, B., Corsini, M.-M., Lafond, C. et Bruzek, J., 2001 « Les réseaux de neurones artificiels », *Bulletins et mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris*, 13 (1-2) | mis en ligne le 14 janvier 2010, Consulté le 17 avril 2016. URL : <http://bmsap.revues.org/4463>
- Seipenbusch, M., Yu, M., Asbach, C., Rating, U., Kuhlbusch, T. A.J., Lidén, G., Chapter 4 - From Source to Dose: Emission, Transport, Aerosol Dynamics and Dose Assessment for Workplace Aerosol Exposure, 2014. *Handbook of Nanosafety*, 135-171.
- Senaratne, I., Shooter, D., 2004. Elemental composition in source identification of brown haze in Auckland, New Zealand. *Atmospheric Environment* 38, 3049–3059.
- Shaddick, G., Zidek, J. V., 2014. A case study in preferential sampling: Long term monitoring of air pollution in the UK, *Spatial Statistics* 9, 51-65.
- Shaheen, N., Shah, M.H., Khalique, A., Jaffar, M., 2005. Metal levels in airborne particulate matter in urban Islamabad, Pakistan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 75, 739–746.
- Shotyk, W., Krachler, M., Chen, B., 2004. Antimony in recent, ombrotrophic peat from Switzerland and Scotland: Comparison with natural background values (5,320 to 8,020 14C yr BP) and implications for the global atmospheric Sb cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB1016.doi:10.1029/2003GB002113.
- Slawson, R.M., Lohmeier-Vogel, E.M., Lee, H., Trevors, J.T., 1994. Silver resistance in *Pseudomonas stutzeri*. *BioMetals* 7, 30-40.
- Smith, K.R., Bruce, N., Balakrishnan, K., Adair-Rohani, H., Balmes, J., Chafe, Z., Dherani, M., Hosgood, H.D., Mehta, S., Pope, D., Rehfuess, E., 2014. Millions dead: how do we know and what does it mean? Methods used in the comparative risk assessment of household air pollution. *Ann. Rev. Public Health* 35, 185–206.
- Smith, S.J., van Aardenne, J., Klimont, Z., Andres, R.J., Volke, A., Arias, S.D., 2011. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1101–1111.
- Speizer, F. E., 1999. Acid Sulfate Aerosols and Health. *Air Pollution and Health*, 603-616.
- Sportisse, B., 2003. Quelques aspects de la modélisation de la pollution atmosphérique. *Annales des Ponts et Chaussées* 2003, 44–55.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmos. Environ.* 36, 4735–4744.

- Stortini, A.M., Freda, A., Cesari, D., Cairns, W.R.L., Contini, D., Barbante, C., Prodi, F., Cescon, P., Gambaro, A., 2009. An evaluation of the PM<sub>2.5</sub> trace elemental composition in the Venice Lagoon area and an analysis of the possible sources. *Atmos. Environ.* 43, 6296–6304.
- Streets, D.G., Waldhoff, S.T., 2000. Present and future emissions of air pollutants in China: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and CO. *Atmospheric Environment*, 34, 363–374.
- Sun, Y., Hu, X., Wu, J., Lian, H., Chen, Y., 2014. Fractionation and health risks of atmospheric particle-bound As and heavy metals in summer and winter. *Sci. Total Environ.* 493, 487–494.
- Szigeti, T., Óvári, M., Dunster, C., Kelly, F.J., Lucarelli, F., Zárny, G., 2015. Changes in chemical composition and oxidative potential of urban PM<sub>2.5</sub> between 2010 and 2013 in Hungary. *Sci. Total Environ.* 518–519, 534–544.
- Talbi, A., 2012. Evaluation de la pollution atmosphérique par les particules fines en site rural de Tipaza, magister, ENP.
- Tang, J., Xu, X.B., Ba, J., Wang, S.F., 2010. Trends of the precipitation acidity over China during 1992–2006. *Chinese Science Bulletin* 55, 1800–1807.
- Tai, A.P.K., Mickley, L.J., Jacob, D.J., 2010. Correlations between fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) and meteorological variables in the United States: Implications for the sensitivity of PM<sub>2.5</sub> to climate change. *Atmospheric Environment* 44, 3976–3984.
- Téton, S., Robin, D., Genève, C., 2010. Pollution atmosphérique. Surveillance de la qualité de l'air en France Outils, missions, avenir. Air quality surveillance in France. *Revue française d'allergologie* 50, 82–87.
- Tian, W., 2000. Reactor Neutron Activation Analysis of airborne particulate matter, NAHRES-53. IAEA, Vienna.
- Titos, G., Lyamani, H., Pandolfi, M., Alastuey, A., Alados-Arboledas, L., 2014. Identification of fine (PM<sub>1</sub>) and coarse (PM<sub>10-1</sub>) sources of particulate matter in an urban environment. *Atmos. Environ.* 89, 593–602.
- Tiwari, S., Srivastava, A.K., Bisht, D.S., Parmita, P., Manoj, K. S., Attri, S.D., 2013. Diurnal and seasonal variations of black carbon and PM<sub>2.5</sub> over New Delhi, India: Influence of meteorology. *Atmos. Res.* 125–126, 50–62.
- Tonne, C., Wilkinson, P., 2013. Long-term Exposure to air pollution is associated with survival following acute coronary syndrome. *Eur. Heart J.* 34, 1306–1311.
- Trédaniel, J., Aarab-Terrisse, S., Teixeira, L., Savinelli, F., Fraboulet, S., Gossot, D., Hennequin, C., 2009. Pollution atmosphérique et cancer bronchique : données épidémiologiques. *Revue des Maladies Respiratoires* 26, 437–445.
- Türkmen, A., Türkmen, M., Tepe, Y., Akyurt, İ., 2005. Heavy metals in three commercially valuable fish species from İskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. *Food Chemistry* 91, 167–172.
- US Environmental Protection Agency, 1997. Mercury Study Report to Congress. EPA-425/R-97-003, Office of Pollution Prevention and Toxics Washington, DC.

- Vahter, M., Åkesson, A., Lidén, C., Ceccatelli, S., Berglund, M., 2007. Gender differences in the disposition and toxicity of metals. *Environmental Research* 104, 85-95.
- Vallero, D., 2014. Controlling Air Pollution from Sources. Chapter 31– *Fundamentals of Air Pollution (Fifth Edition)*, 881-925.
- Vallero, D., 2014. Methods for Measuring Air Pollutants. Chapter 25 – *Fundamentals of Air Pollution (Fifth Edition)*, 579–626.
- Vanobberghen, F., la phytoremédiation en Wallonie: Evaluation du potentiel d'assainissement des sols contaminés en métaux lourds. Bruxelles : Université libre de Bruxelles, 2010.
- Verma, H.R., 2007. Atomic and nuclear analytical methods. New York : Springer. 10 3-540-30277-8.
- Veschanbre, S., 2006. Caractérisation et quantification des éléments traces métalliques dans les dépôts et les particules atmosphériques de la vallée d'Apse (Pyrennes). Mise en place d'indicateurs de la qualité de l'air liés au trafic routier. *s.l. : université de Pau et de pays de l'Aour*.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Ballester, F., Llop, S., Esplugues, A., Fernández-Patier, R., García dos Santos, S., Herce, M.D., 2008. Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study. *Atmospheric Environment* 42, 1552–1568.
- Viotti, P., Liuti, G., Di Genova, P., 2002. Atmospheric urban pollution: applications of an artificial neural network (ANN) to the city of Perugia. *Ecological Modelling* 148, 27–46.
- Vuillez, J. P., 2011. Nouvelles molécules non émettrices de positons : traceurs gamma. New “no TEP” molecules: Gamma tracers. *Médecine Nucléaire* 35, 617–620.
- Wang, G., Su, M.-Y., Chen, Y.-H., Lin, F.-F., Luo, D., Gao, S.-F., 2006. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environmental pollution* 144, 127-135.
- 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.
- Weise, K., Hubel, K., Rose, E., Schlager, M., Schrammel, D., Taschner, M., Michel, R., 2006. Bayesian decision threshold, detection limit and confidence limits in ionizing-radiation measurement, *Radiat. Prot. Dosimetry* 121, 52 – 63.
- WHO, 1991. Inorganic Mercury : Environmental Health Criteria, vol. 118. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1995. Inorganic Lead : Environmental Health Criteria, vol. 165. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva.
- WHO, 2000. Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications Eur. Ser. No. 91. Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- Wilson, W.S.T., Tze, W.W., Andromeda, H.S.W., 2015. Association between air pollution and daily mortality and hospital admission due to ischaemic heart diseases in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 120, 360-368.

- Wiping, 2009. Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: *Environnement et santé humaine:sélénium*. s.l.
- Yamamuchi, H., Fowler, B.A., 1994. Toxicity and metabolism of inorganic and methylated arsenicals. *In* : Arsenic in the Environment Part II. Human Health and Ecosystem Effects. Nriagu, J.O., *edit.*, Wiley, *pub.*, New York, 35-53.
- Yamasaki,S., Imoto, J., Furuki,G., Ochiai, A.,Ohnuki, T., Sueki, K., Nanba, K., Ewing, R., C., Utsunomiya.S., 2016.Radioactive Cs in the estuary sediments near Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant.*Science of The Total Environment*, Volumes 551–552, 155–162.
- Yin, J., Harrison, R.M., 2008.Pragmatic mass closure study for PM1.0, PM2.5 and PM10 at roadside, urban background and rural sites.*Atmospheric Environment* 42, 980–988.
- Yli-Tuomi, T., Venditte, L., Hopke, P.K., Basunia, M. S., Landsberger, S., Viisanen, Y., Paatero, J., 2003. Composition of the finnish arctic aerosol: Collection and analysis of historic filter samples. *Atmos. Environ.* 37, 2355–2364.
- Yu, G., Saha, U.K., Kozak, L.M., Huang, P.M., 2006. Kinetics of cadmium adsorption on aluminum precipitation products formed under the influence of tannate. *Geochimica etCosmochimica Acta* 70, 5134-5145.
- Zhamsueva, G., Zayakhanov, A., Starikov, A., Tsydypov, V., Khodzher, T.,Golobokova, L., Marinayte, I., Onichyk, N., Azzaya, D., Oyunchimeg, D., 2015. Water-soluble inorganic ions and PAHs of summer PM10 samples in Mongolia during 2005–2010. *Atmospheric Pollution Research* 6, 120-128.
- Zhang, N., Cao, J., Liu, S., Zhao, Z., Xu, H., Xiao, S., 2014. Chemical composition and sources of PM<sub>2.5</sub> and TSP collected at Qinghai Lake during summertime. *Atmos. Res.*138, 213–222.
- Zhang, W., Zhang, G., Guo, J., Xu, D., Wang, W., Baumgardner, D., Wu Z., Yang W., 2010. Sources of aerosol as determined from elemental composition and size distributions in Beijing. *Atmos. Res.*95 , 197–209.
- Zidenberg-Cherr, S. et Keen, C.L. 1987. Enhanced tissue lipid peroxidation: mechanism underlying pathologies associated with dietary manganese deficiency. Dans : Nutritional bioavailability of manganese. C. Kies (dir. de publ.). American Chemical Society, Washington, DC.p. 56.

### Références d'internet consultées et citées

- [http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/modelisation\\_11321/.](http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/modelisation_11321/)
- [http://fr.wikipedia.org/wiki/2007.](http://fr.wikipedia.org/wiki/2007)
- [http://fr.wikipedia.org/wiki/modélisation.](http://fr.wikipedia.org/wiki/modélisation)
- [http://www.chine-informations.com/forum/la-chine-a-la-pollution-atmospherique-la-plus-importante\\_26983.html.](http://www.chine-informations.com/forum/la-chine-a-la-pollution-atmospherique-la-plus-importante_26983.html)
- [http://www.cap-environnement.com/filtres\\_small2.jpg.](http://www.cap-environnement.com/filtres_small2.jpg)
- [http://www.citedeszero.com:Principles of training multi-layer neural network using backpropagation. s.l.](http://www.citedeszero.com:Principles of training multi-layer neural network using backpropagation. s.l)
- [http://www.iauidf.fr/fileadmin/Etudes/etude\\_171/nr\\_environnement\\_et\\_sante\\_2.pdf.](http://www.iauidf.fr/fileadmin/Etudes/etude_171/nr_environnement_et_sante_2.pdf)
- <http://www.lennotech.fr/periodique/elements/>

- <http://www.lennotech.fr/periodique/elements/>
- <http://www.naa-online.net/wp-content/uploads/Fig01-500x280.jpg>
- University Of Rhode Island, 2004. *Neutron Activation Analyses Proves Oswald Acted Alone In JFK Assassination. Science Daily.*  
<[www.sciencedaily.com/releases/2004/10/041025131255.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2004/10/041025131255.htm)>.
- Reference sheet, IAEA-SL-1. Date of issue September 1999.  
[http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs\\_iaea-sl-1.pdf](http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs_iaea-sl-1.pdf).
- Reference sheet, IAEA-Soil-7. Date of issue January 2000.  
[http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs\\_iaea-soil-7.pdf](http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs_iaea-soil-7.pdf)

# *Annexes*

## Annexe 1 : Exemple d'un spectre d'acquisition des données de la spectrométrie gamma

ORTECGv-i(61)Wan32 G53W2.12 25/04/201311:57:41  
 DPAN/CRND Spectrum name:06101001a.An1

Sample description  
 Standard AIEA-SI-1 Sample N°1; masse ech:83.8mg; masse en v: 75.3mg  
 Spectrum Filename:C:\User\Spectres\EX061010\EX061010a\06101001a.An1

Acquisition information  
 Start time: 16/04/2012 11:07:50  
 Live time: 3600  
 Real time: 3657  
 Dead time: 1.55% Detector ID: 1

Detector system  
 DTN LAB.AAN MCB337

Calibration  
 Filename: 06101001a.Spc eu152

Energy Calibration  
 Created: 17/01/201308:35:34  
 Zero offset: 0.229keV  
 Gain: 0.500keV/channel  
 Quadratic: -1.443E-08keV/channel^2

Efficiency Calibration  
 Created: 08/09/201116:19:11  
 Knee Energy: 0.00keV  
 Abovethe Knee: None  
 Uncertainty= 0.00%  
 Below the Knee: None  
 Uncertainty= 0.00%

Library Files  
 Main analysis library: NAAMP&LP.Lib  
 Library Match Width: 0.500

Analysis parameters  
 Start channel: 20 (10.23keV)  
 Stop channel: 4048 (2023.35keV)

Peak rejection  
 level: 100.000%  
 Peak search sensitivity: 3

Sample  
 Size: 8.3  
 800E+01

Activity scaling factor:  $1.0000E+00 / (1.0000E+00 * 8.3800E+01) = 1.1933E-02$

Detection limit method:  
 method  
 Random error: 1.0000000E+00  
 Systematic error: 1.0000000E+00  
 Fraction Limit: 0.000%  
 Background width: best method (based on spectrum).  
 Halflives decay limit: 12.000

Activity range factor: 2.000  
 Min.stepbackg.energy 0.000  
 Multiplet shift channel 2.000  
 EnergyCalibration  
 Normalized diff: 0.1659

*****UNIDENTIFIED				PEAK	SUMMARY***** Peak		
Centroid	Background Net Area		Intensity	Uncert	FWHM	Suspected	
Channel	Energy	Counts	Counts	Cts/Sec	1Sigma%	keV	Nuclide
20.70	10.45	20105.	894.	0.248	22.69	0.919HG-203	D
26.67	13.44	29406.	752.	0.209	32.44	0.922SE-75	D
34.39	17.42	60206.	2072.	0.576	27.85	2.516BR-82	s
49.49	24.96	40119.	773.	0.215	51.95	0.343SE-75	s
60.91	30.67	56295.	9850.	2.736	5.74	1.361TE-131	s
69.77	35.10	51188.	2814.	0.782	18.95	1.191BA-139	s
82.27	41.35	41544.	25450.	7.069	1.90	1.333CE-141	s
93.80	47.27	26821.	5392.	1.498	4.51	0.957GD-153	D
100.91	50.83	23793.	802.	0.223	27.42	0.961U-237	D
119.07	59.60	16232.	640.	0.178	28.45	0.970AM-241	D
125.36	62.75	19035.	748.	0.208	26.34	0.974TH-234	D
138.91	69.66	22752.	3018.	0.838	11.32	1.138AU-196	
149.62	75.01	15951.	1815.	0.504	14.11	1.155TL-208	
169.43	84.83	14731.	669.	0.186	25.96	0.997TL-208	D
173.95	87.09	17140.	352.	0.098	52.92	0.999TH-234	D
184.13	92.18	15658.	1255.	0.349	14.38	1.004BR-82	D
266.70	133.44	8086.	267.	0.074	48.00	1.046CE-144	D
318.42	159.39	9495.	3153.	0.876	7.46	1.225MO-99	
470.19	235.25	3488.	224.	0.062	49.88	1.283ZR-95	
500.30	250.30	5569.	282.	0.078	37.94	1.161LU-177	D
546.63	273.49	4926.	578.	0.161	17.66	1.183BR-82	D
729.69	364.77	4426.	269.	0.075	35.53	1.268J-131	D
1021.88	511.07	3761.	1220.	0.339	7.66	1.395NA-22	D
1055.24	527.80	1958.	161.	0.045	39.76	1.409MO-99	D
1139.97	569.95	2698.	249.	0.069	30.13	1.444CO-57	D
1188.52	594.28	2574.	184.	0.051	70.68	0.754ND-147	s
1226.84	613.32	2382.	110.	0.031	63.56	1.479RU-103	D
1579.29	789.50	1033.	112.	0.031	41.53	1.613SB-124	D
1592.25	795.98	1536.	692.	0.192	8.87	1.617CS-134	D
1647.83	823.67	1298.	81.	0.022	64.25	1.637MO-99	D
1715.45	857.64	1265.	173.	0.048	32.38	1.767J-134	
2015.89	1008.04	1385.	269.	0.075	20.49	1.759TE-131	D
2595.31	1297.46	802.	390.	0.108	11.45	1.921J-133	D
3339.37	1669.22	94.	20.	0.005	76.79	1.061 -	s
3464.83	1731.92	414.	1661.	0.461	3.57	2.398BI-214	s
3744.47	1871.67	238.	103.	0.029	27.17	0.744 -	s
4007.74	2003.23	3483.	697.	0.194	14.75	1.753XE-138	s

s-Peak fails shapetests.

D-Peak area deconvoluted.

*****IDENTIFIED			PEAK	SUMMARY*****		Nuclide	Peak
Channel	Centroid Energy	Background	NetArea Counts	Intensity Counts	Uncert Cts/Sec	1Sigma%	FWHM keV
J-131	160.88	80.64	12710.	256.	0.071	82.63	0.748
EU-155	172.69	86.54	17636.	206.	0.057	91.32	0.998D
CD-109	175.67	88.03	16921.	81.	0.022	228.53	1.000D
Nd-147	181.81	91.11	16608.	266.	0.074	68.77	1.003D
GD-153	194.47	97.43	12319.	732.	0.203	21.77	1.009D
NP-239	198.71	99.55	14475.	665.	0.185	25.86	1.012D
TA-182	199.82	100.11	14757.	108.	0.030	159.09	1.012D
GD-153	205.97	103.18	15672.	16659.	4.627	1.32	1.015D
NP-239	207.13	103.76	28758.	1405.0.390		17.28	1.016D
EU-155	210.22	105.31	18367.	135.	0.037	142.30	1.017D
NP-239	211.86	106.12	12896.	889.	0.247	18.38	1.018D
Yb-169	219.17	109.78	12098.	508.	0.141	30.92	1.022D
LU-177	225.51	112.95	11721.	540.	0.150	28.68	1.025D
YB-175	227.22	113.81	11660.	364.	0.101	42.33	1.026D
NP-239	233.62	117.00	11123.	314.	0.087	47.87	1.029D
SE-75	241.85	121.12	10978.	114.	0.032	130.77	1.034D
EU-152	243.19	121.78	10935.	390.	0.108	38.27	1.034D
EU-154	245.76	123.07	13075.	39.	0.011	417.30	1.036D
Ba-131	247.23	123.81	10313.	2661.0.739		5.73	1.036D
HF-181	265.67	133.02	6865.	181.	0.050	64.99	1.046D
W-187	268.12	134.25	10932.	0.	0.000	1000.00	1.047D
SE-75	271.63	136.00	9198.	134.	0.037	101.76	1.049D
MO-99	280.65	140.51	8793.	191.	0.053	69.88	1.053D
FE-59	284.94	142.65	9984.	89.	0.025	158.36	1.055D
CE-141	290.52	145.44	8498.	1373. 0.381		9.87	1.058D
TA-182	305.67	153.01	4186.	166.	0.046	67.95	0.750
Yb-169	354.08	177.21	6814.	214.	0.059	55.00	1.089D
MO-99	361.80	181.07	7748.	155.	0.043	80.81	1.093D
FE-59	385.13	192.73	5481.	230.	0.064	64.71	1.044
Yb-169	395.86	198.09	7911.	396.	0.110	52.91	1.975s
LU-177	416.21	208.27	8360.	597.	0.166	37.74	1.200s
Ba-131	432.07	216.19	6520.	1291.	0.359	14.26	1.059
TA-182	442.65	221.48	7096.	2150.	0.597	9.44	1.089s
NP-239	456.06	228.18	4408.	410.	0.114	23.45	1.140D
TA-182	458.34	229.32	5480.	51.	0.014	204.52	1.141D
EU-152	489.10	244.70	3526.	17.	0.005	506.88	1.155D
EU-154	495.57	247.93	5747.	129.	0.036	83.25	1.159D
SN-113	509.83	255.06	5171.	106.	0.030	96.01	1.165D
TA-182	528.01	264.14	3158.	76.	0.021	139.71	0.610s
SE-75	529.22	264.75	3233.	0.	0.000	1000.00	1.175
NP-239	554.92	277.60	4782.	266.	0.074	37.22	1.187D
HG-203	558.12	279.20	4981.	57.	0.016	176.03	1.188D
SE-75	558.82	279.54	3483.	0.	0.000	0.00	1.456D
YB-175	564.77	282.52	4767.	377.	0.105	26.44	1.191D
J-131	568.34	284.30	4309.	126.	0.035	74.48	1.193D
TB-160	596.90	298.58	4038.	239.	0.066	38.17	1.206D
Pa-233	600.42	300.34	4697.	236.	0.065	41.65	1.208D
Pa-233	624.09	312.17	4636.	831.	0.231	12.10	1.219D

K-42	624.95	312.60	5430.	75.	0.021	139.94	1.220D
CR-51	639.97	320.11	5150.	721.	0.200	24.66	1.142s
LA-140	657.36	328.80	6480.	4138.	1.149	3.71	1.258
Pa-233	681.39	340.81	4579.	271.	0.075	35.80	1.246D
EU-152	688.34	344.28	4630.	329.	0.091	29.77	1.249D
HF-181	691.64	345.93	3078.	0.	0.000	0.00	1.412D
J-131	728.77	364.49	4163.	29.	0.008	312.83	1.267D
Ba-131	746.42	373.31	5820.	850.	0.236	23.99	1.431s
SN-113	783.18	391.69	3013.	5.	0.001	1568.75	1.292D
TB-160	784.83	392.51	3287.	133.	0.037	61.69	1.292D
YB-175	792.47	396.33	3854.	439.	0.122	20.55	1.296D
SE-75	801.13	400.66	3371.	114.	0.032	72.32	1.300D
EU-152	822.07	411.12	5728.	0.	0.000	1000.00	1.309
AU-198	823.40	411.79	4510.	2462.	0.684	5.01	1.307
SB-125	855.58	427.88	1959.	17.	0.005	379.36	1.324D
LA-140	864.82	432.49	3413.	621.	0.172	13.90	1.328D
EU-152	886.00	443.08	999.	102.	0.028	49.99	0.250s
SB-125	927.25	463.70	1914.	118.	0.033	74.72	0.986
W-187	958.97	479.55	1988.	60.	0.017	105.52	1.369D
HF-181	964.23	482.18	2935.	173.	0.048	44.82	1.371D
LA-140	973.92	487.02	3258.	6537.	1.816	1.75	1.375D
Ba-131	992.74	496.43	4132.	1499.	0.416	8.06	1.297s
RU-103	994.13	497.12	4684.	0.	0.000	1000.00	1.384
Sr-85	1027.90	514.00	3846.	167.	0.046	52.97	1.398D
Nd-147	1061.94	531.02	2585.	145.	0.040	50.33	1.412D
BR-82	1108.63	554.35	2772.	28104.	7.807	0.65	1.431D
AS-76	1118.13	559.10	3049.	743.	0.206	11.13	1.435D
AS-76	1126.40	563.23	4428.	371.	0.103	25.87	1.439D
SB-122	1128.42	564.24	2897.	1895.0.526		4.63	1.440D
CS-134	1138.60	569.33	2062.	0.	0.000	0.00	2.350D
EU-154	1184.00	592.02	2368.	0.	0.000	1000.00	1.462
SB-125	1201.16	600.60	1597.	100.	0.028	57.36	1.469D
SB-124	1205.43	602.73	2592.	418.	0.116	17.92	1.471D
CS-134	1209.41	604.72	2985.	949.	0.264	8.77	1.472D
RU-103	1220.63	610.33	1215.	0.	0.000	0.00	0.000D
BR-82	1238.19	619.11	2304.	15477.	4.299	0.92	1.484D
Ga-72	1259.91	629.96	1552.	33.	0.009	171.11	1.492D
SB-125	1271.90	635.95	2220.	27.	0.007	250.46	1.497D
J-131	1273.97	636.99	1956.	42.	0.012	150.24	1.498D
SB-124	1292.82	646.41	988.	24.	0.007	182.23	0.682s
AS-76	1314.11	657.05	1417.	62.0.017		86.93	1.514D
AG-110M	1315.53	657.76	1820.	0.	0.000	1000.00	1.514D
CS-137	1323.33	661.66	1807.	46.	0.013	131.75	1.517D
W-187	1372.00	685.99	1563.	105.	0.029	60.33	1.051
EU-154	1384.89	692.42	1673.	6.	0.002	962.89	1.541D
SB-122	1385.34	692.65	1572.	107.	0.030	53.38	1.541D
BR-82	1396.79	698.37	1694.	9091.2.525		1.23	1.545D
NB-94	1405.29	702.62	1820.	67.	0.019	91.41	1.549D
AG-110M	1413.41	706.68	1600.	0.	0.000	0.00	1.914D
SB-124	1445.63	722.79	1281.	46.	0.013	112.00	1.564D
EU-154	1446.67	723.30	1473.	0.	0.000	1000.00	1.564D
ZR-95	1448.46	724.20	1451.	22.	0.006	248.56	1.565D
MO-99	1479.49	739.71	1522.	91.	0.025	70.53	0.455s LA-
140	1503.36	751.64	1432.	455.	0.126	12.67	1.585D
ZR-95	1513.55	756.73	1240.	43.	0.012	117.61	1.589D
EU-154	1513.70	756.80	1453.	0.	0.000	1000.00	1.589D

AG-110M	1527.98	763.94	1613.	86.	0.024	66.58	1.594D
TB-160	1530.66	765.28	1838.	19.	0.005	320.13	1.595D
NB-95	1531.71	765.81	1666.	0.	0.00020191.22		1.596D
BR-82	1553.38	776.64	3062.	24019.	6.672	0.80	1.686
MO-99	1556.21	778.05	25058.	0.	0.000	1000.00	1.604
EU-152	1557.91	778.90	19600.	0.	0.000	1000.00	1.605D
CS-134	1591.85	795.86	2411.	0.	0.000	1000.00	1.617D
LA-140	1631.93	815.89	2138.	2256.	0.627	4.21	1.677
BR-82	1655.80	827.83	1741.	6827.	1.896	1.49	1.640D
Ga-72	1668.21	834.03	1910.	226.	0.063	28.08	1.644D
EU-152	1734.96	867.39	1807.	24.	0.007	256.03	1.668D
LA-140	1735.87	867.85	1554.	443.	0.123	13.44	1.668D
NB-94	1742.37	871.09	1853.	37.	0.010	164.38	1.670D
EU-154	1746.56	873.19	1696.	0.	0.000	1000.00	1.672D
TB-160	1758.96	879.38	1612.	111.	0.031	52.08	1.676D
AG-110M	1769.56	884.68	1662.	0.	0.000	0.00	1.679D
SC-46	1778.75	889.28	1624.	4162.	1.156	2.07	1.682D
Ga-72	1788.70	894.25	1277.	1.	0.000	4176.40	1.686D
LA-140	1839.32	919.55	1157.	240.	0.067	21.06	1.703D
LA-140	1850.61	925.19	1489.	569.	0.158	10.47	1.706D
AG-110M	1875.76	937.76	1263.	37.	0.010	159.16	0.397s
EU-152	1928.52	964.13	1423.	40.	0.011	134.35	1.732D
TB-160	1932.61	966.17	1330.	32.	0.009	163.49	1.733D
EU-154	1992.81	996.26	1514.	22.	0.006	248.24	1.752D
TB-160	2006.06	1002.88	1516.	41.	0.011	134.73	1.756D
EU-154	2009.75	1004.72	1609.	3.	0.001	1914.12	1.757D
BR-82	2088.69	1044.18	2674.	6444.	1.790	2.11	1.880
Ga-72	2102.10	1050.88	1297.	0.	0.000	1000.00	1.786
RB-86	2154.27	1076.96	2960.	6680.	1.856	2.09	1.787
EU-152	2172.20	1085.91	1582.	148.	0.041	38.99	1.807D
EU-152	2179.77	1089.70	1460.	51.	0.014	107.52	1.809D
FE-59	2199.19	1099.41	2355.	734.	0.204	12.91	1.871
EU-152	2224.62	1112.12	1199.	4.	0.001	1325.94	1.822D
TB-160	2230.63	1115.12	2838.	0.	0.000	1000.00	1.824D
ZN-65	2231.49	1115.55	1634.	1035.	0.287	6.34	1.824D
SC-46	2241.49	1120.55	2589.	2631.	0.731	3.36	1.827D
TA-182	2243.00	1121.30	4336.	853.	0.237	11.44	1.827D
CO-60	2346.92	1173.24	1304.	360.	0.100	15.13	1.856D
TB-160	2356.38	1177.96	1236.	101.	0.028	50.47	1.859D
TA-182	2382.36	1190.95	589.	15.	0.004	230.27	0.584s
EU-152	2422.82	1211.17	607.	31.	0.009	117.08	0.498s
TA-182	2445.77	1222.64	1053.	85.	0.024	68.80	2.188s
TA-182	2461.97	1230.74	858.	51.	0.014	97.69	1.150s
EU-154	2548.00	1273.73	245.	5.	0.001	381.10	0.000s
FE-59	2583.75	1291.60	802.	420.	0.117	10.70	1.918D
EU-152	2598.81	1299.12	1065.	15.	0.004	303.48	1.922D
BR-82	2635.92	1317.67	1166.	5100.	1.417	1.83	2.022
CO-60	2664.57	1331.99	784.	294.	0.082	18.34	2.955s
SB-124	2736.96	1368.16	20395.	3518.	0.977	5.98	1.955D
NA-24	2738.63	1369.00	4201.	19888.	5.524	0.85	1.955D
AG-110M	2769.00	1384.18	131.	0.	0.000	0.00	0.000s
EU-152	2816.50	1407.92	510.	137.	0.038	33.39	1.683s
BR-82	2950.90	1475.09	494.	2795.	0.776	2.51	2.245
AG-110M	3009.00	1504.12	71.	5.	0.001	238.19	0.125s
K-42	3050.43	1524.82	488.	2973.	0.826	2.64	2.297

## *A*nnexes

---

LA-140	3193.27	1596.21	3991.	1149.	0.319	8.31	2.050D
EU-154	3193.84	1596.49	1610.	3530.	0.981	2.33	2.050D
SB-124	3383.32	1691.19	243.	108.	0.030	29.16	2.541s

## Annexe 2: Extrait de la table d'Adams & Dams d'attribution des énergies des photons gamma aux éléments

Energy	Intensity	Parent- Associated -rays	Energy	Intensity	Parent- Associated -rays
133.5152	11.0911	<sup>144</sup> Ce(284.893d) - 80.120, 40.98, 33.568	150.042	0.803	<sup>225</sup> Ac(10.0 d) - 99.91, 99.63, 188.00
133.997	33	<sup>197</sup> Hg(23.8h) - 279.01, 130.2, 201.6	150.0593	10.85	<sup>232</sup> Pa(1.31d) - 969.315, 894.351, 453.655
134.2436	8.8516	<sup>187</sup> W(23.72 h) - 685.774, 479.531, 72.001	150.3923	20.311	<sup>177</sup> Yb(1.911 h) - 1080.21, 1241.2, 121.6211
135.344	2.56518	<sup>201</sup> Tl(72.912h) - 167.43, 32.19, 30.60	150.82413	0.0028	<sup>111</sup> In(2.8047d) - 245.395, 171.28
135.503	0.112	<sup>193</sup> Pt(4.33d) - 12.634, 1.642	151.1596	75.04	<sup>85</sup> Kr(4.480h) - 304.87
135.61	0.475	<sup>86</sup> Zr(16.5h) - 242.80, 29.10, 612.00	151.1596	2.2 10 <sup>-6</sup>	<sup>85</sup> Kr(10.756y) - 514.0067, 362.81, 129.820
135.909	3.2419	<sup>200</sup> Pt(12.5h) - 76.21, 243.71, 59.97	151.1596	0.00129	<sup>85</sup> Sr(64.84d) - 514.0067, 868.5, 362.81
136.00016	58.37	<sup>75</sup> Se(119.779d) - 264.6576, 279.5422, 121.1155	151.1596	12.93	<sup>85</sup> Sr(67.63m) - 129.820, 731.812, 450.85
136.26613	5.8519	<sup>181</sup> Hf(42.39 d) - 482.182, 133.024, 345.916	152.227	7.35	<sup>197</sup> Tl(2.84h) - 425.84, 1411.34, 577.97
136.26613	0.031110	<sup>181</sup> W(121.2 d) - 6.238, 152.315	152.31517	0.00833	<sup>181</sup> W(121.2 d) - 6.238, 136.266
136.47435	10.688	<sup>57</sup> Co(271.79d) - 122.0614, 14.41300, 692.03	152.632	0.000985	<sup>244</sup> Cm(18.10y) - 42.824, 98.860, 554.60
137.1578	9.426	<sup>186</sup> Re(3.7183d) - 122.30	152.7202	0.00093710	<sup>238</sup> Pu(87.7y) - 43.498, 99.853, 766.38
137.1578	41	<sup>186</sup> Ir(16.64 h) - 296.90, 434.84, 773.28	152.82	2.2315	<sup>251</sup> Bk(55.6m) - 177.7, 130.1, 163.8
137.1578	23.023	<sup>186</sup> Ir(1.90 h) - 1.5, 767.497, 630.34	152.82	0.9110	<sup>251</sup> Es(33h) - 177.7, 163.8, 34.0
138.73311	0.0039125	<sup>134</sup> Cs(2.903h) - 127.5021, 11.242	152.92	253	<sup>246</sup> Am(39m) - 679.0, 205.0, 756
138.9385	4.2720	<sup>193</sup> Os(30.11h) - 460.547, 73.042, 557.429	153.41	0.25920	<sup>220</sup> Rn(27.4s) - 413.0, 234.5, 178.4
139.035	13.910	<sup>252</sup> Es(471.7d) - 924.12, 800.01, 785.09	153.593	663	<sup>119</sup> Te(4.70d) - 1212.73, 270.53, 1136.75
139.12	44.620	<sup>184</sup> Hf(4.12 h) - 344.9, 181.0, 41.4	153.601	6.203	<sup>151</sup> Gd(124 d) - 243.282, 174.70, 21.542
139.6348	12.73	<sup>173</sup> Hf(23.6h) - 123.672, 296.974, 311.239	153.8632	163	<sup>244</sup> Am(10.1h) - 743.971, 897.848, 99.383
139.91	27.4620	<sup>147</sup> Tb(1.7h) - 1152.4, 694.4, 119.7	154.211	5.6214	<sup>223</sup> Ra(11.435 d) - 269.459, 323.871, 144.232
140.5111	89.4323	<sup>99</sup> Mo(65.94h) - 739.50, 181.063, 777.921	154.233	0.1257	<sup>230</sup> U(20.8d) - 72.20, 230.37, 158.18
140.5111	89	<sup>99</sup> Tc(6.01h) - 142.628, 2.1726	154.356	0.00103	<sup>254</sup> Fm(3.240h) - 99.163, 42.723
140.71	0.323	<sup>224</sup> Ac(2.78h) - 156.82, 144.44, 261.3	154.572	47	<sup>146</sup> Gd(48.27d) - 115.51, 114.71, 576.0
140.862	0.0214	<sup>232</sup> Th(1.405 10 <sup>10</sup> y) - 63.83	155.04	~0.0019	<sup>252</sup> Cf(2.645y) - 43.38, 100.4
141.17815	66.87	<sup>90</sup> Nb(14.60h) - 1129.224, 2318.968, 2186.242	155.03212	15.15	<sup>188</sup> Re(17.005 h) - 632.99, 477.99, 931.34
141.2	0.0016	<sup>210</sup> At(8.1 h) - 82.802, 106, 167	155.03212	29.724	<sup>188</sup> Ir(41.5 h) - 2214.62, 632.99, 477.99
141.314722	6.65	<sup>75</sup> Br(96.7m) - 286.572, 427.883, 377.385	155.1612	0.097	<sup>192</sup> Ir(241y)
142.62829	0.018718	<sup>99</sup> Tc(6.01h) - 140.511, 2.1726	155.374	10.55	<sup>132</sup> Ce(3.51h) - 182.11, 216.83, 190.04
142.6522	1.024	<sup>59</sup> Fe(44.503d) - 1099.251, 1291.596, 192.349	156.023	2.1136	<sup>117</sup> Sn(13.60d) - 158.562, 314.3
143.24920	0.432	<sup>237</sup> Np(2.144 10 <sup>6</sup> y) - 29.374, 86.477, 94.66	156.0882	7.010	<sup>182</sup> Hf(910 <sup>6</sup> y) - 270.4031, 114.3152, 172.5708
143.7642	10.968	<sup>235</sup> U(7.038 10 <sup>8</sup> y) - 185.712, 163.358, 205.309	156.825	0.745	<sup>224</sup> Ac(2.78h) - 140.7, 144.44, 261.3
143.871	0.048822	<sup>230</sup> Th(7.538 10 <sup>4</sup> y) - 67.67, 253.73, 186.05	157.23	7	<sup>192</sup> Hg(4.85h) - 274.8, 306.5, 186.4
144.23210	3.227	<sup>223</sup> Ra(11.435 d) - 269.459, 154.21, 323.871	157.414	0.2414	<sup>101</sup> Rh(4.34d) - 306.857, 545.117, 127.226
144.445	0.20518	<sup>224</sup> Ac(2.78h) - 156.82, 140.7, 261.3	157.425	0.00142	<sup>242</sup> Cm(162.8d) - 44.08, 101.90, 561.11
144.78025	3.9 10 <sup>-7</sup>	<sup>125</sup> Te(57.40d) - 35.4919, 109.276	158.183	17.55	<sup>226</sup> Ac(29.37 h) - 253.73, 186.05, 67.67
144.8635	0.32811	<sup>175</sup> Yb(4.185d) - 396.329, 282.522, 113.805	158.183	0.0705	<sup>230</sup> U(20.8d) - 72.20, 154.23, 230.37
144.996	0.19224	<sup>253</sup> Fm(3.00d) - 271.8, 62.47, 405	158.2604	0.29010	<sup>135</sup> Xe(9.14h) - 249.770, 608.151, 408.009
145.0413	83	<sup>72</sup> Zn(46.5 h) - 191.96, 16.4, 103.14	158.352	4.0	<sup>236</sup> Np(1.54 10 <sup>5</sup> y) - 160.308, 104.234, 45.242
145.25210	4.2913	<sup>127</sup> Xe(36.4d) - 202.860, 172.132, 374.991	158.379479	40.03	<sup>199</sup> Au(3.139d) - 208.20597, 49.82680
145.440528	48.23	<sup>141</sup> Ce(32.501d)	158.379479	4.9625	<sup>199</sup> Tl(7.42h) - 455.46, 208.20597, 247.26
145.440528	0.23924	<sup>141</sup> Nd(2.49h) - 1126.8, 1292.6, 1147.2	158.383	98.810	<sup>56</sup> Ni(6.077d) - 811.85, 749.95, 269.50
145.54410		<sup>241</sup> Cm(32.8d) - 471.805, 430.634, 205.879	158.56212	16	<sup>117</sup> In(116.2m) - 315.302
1465	0.0035	<sup>246</sup> Cf(35.7h) - 42.13, 96	158.56212	86	<sup>117</sup> Sn(13.60d) - 156.02, 314.3
146.0720	3.55	<sup>200</sup> Au(18.7h) - 332.82, 59.97, 133.23	158.56212	86	<sup>117</sup> Sb(2.80h) - 861.35, 1004.51, 1021.0
146.157	27.011	<sup>179</sup> Hf(25.05d) - 453.43, 362.39, 122.793	158.808	0.0004515	<sup>242</sup> Pu(3.733 10 <sup>5</sup> y) - 44.915, 103.50
146.212	0.0896	<sup>44</sup> Ti(63y) - 78.337, 67.875	158.975	84	<sup>123</sup> Te(119.7d) - 88.46, 247.5
146.3452	†355	<sup>229</sup> Ac(62.7m) - 164.522, 569.1, 261.92	158.975	83	<sup>123</sup> I(13.27h) - 528.96, 440.02, 538.54
146.3452	0.0986	<sup>229</sup> Pa(1.50 d) - 40.09, 64.70, 75.12	159.37712	68.34	<sup>47</sup> Sc(3.3492d)
146.45	0.213	<sup>146</sup> Pm(5.53y) - 453.88, 735.72, 589.3	159.95520	6.54 10 <sup>-6</sup>	<sup>241</sup> Pu(14.35y) - 148.567, 103.680, 77.10
146.45		<sup>239</sup> Cm(2.9h) - 187.1, 41	160.265	0.00586	<sup>227</sup> Ac(21.773y) - 100, 69.21, 147.48
146.45	0.0125	<sup>243</sup> Bk(4.5h) - 187.1, 536, 41	160.3083	32	<sup>236</sup> Np(1.54 10 <sup>5</sup> y) - 104.234, 45.242, 104.1
146.594	37.316	<sup>77</sup> Kr(7.4 m) - 129.64, 311.86, 276.0	160.3083	0.0004023	<sup>240</sup> Pu(6563y) - 45.242, 104.234, 212.46
147.484	0.00313	<sup>227</sup> Ac(21.773y) - 100, 69.21, 160.26	160.329	0.9711	<sup>137</sup> Pr(1.28h) - 836.7, 433.9, 514.0
147.632	37.710	<sup>200</sup> Pb(21.5h) - 257.17, 235.63, 268.38	160.335	0.001919	<sup>123</sup> Sn(129.2d) - 1088.64, 1030.23, 1021.00
147.812	43	<sup>196</sup> Au(9.6h) - 188.27, 168.37, 285.49	160.41	4.95	<sup>173</sup> Ta(3.14h) - 172.2, 69.70, 90.3
148.19327	28.35	<sup>103</sup> Ag(65.7m) - 118.72, 266.86, 1273.83	160.6138	0.0665	<sup>133</sup> Xe(5.243d) - 80.9971, 79.6139, 302.853
148.56710	.000185520	<sup>241</sup> Pu(14.35y) - 103.680, 77.10, 159.955	160.71	0.37920	<sup>220</sup> Fr(27.4s) - 413.0, 234.5, 178.4
148.6124	2.629	<sup>122</sup> Xe(20.1h) - 350.065, 416.633, 90.596	161.2699	6.4912	<sup>184</sup> Re(169 d) - 252.848, 216.548, 920.932
148.71	0.011	<sup>190</sup> Ir(3.25 h) - 616.08, 502.53, 361.136	161.34675	8.93	<sup>183</sup> Ta(5.1 d) - 246.0591, 353.9912, 107.9322
148.92	49	<sup>123</sup> Xe(2.08h) - 178.1, 330.2, 1093.4	162.30610	0.23016	<sup>134</sup> Ce(3.16d) - 130.414, 300.884, 31.89
149.7353	48.23	<sup>149</sup> Gd(9.28d) - 298.634, 346.651, 748.601	162.32195	23.34	<sup>185</sup> Re(70.0 d) - 46.4839, 291.7238, 208.8057
150.02	0.073	<sup>221</sup> Fr(4.9 m) - 218.19, 410.7, 99.5	162.6601	6.227	<sup>140</sup> Ba(12.752d) - 537.261, 29.9640, 304.849

Energy	Intensity	Parent- Associated -rays	Energy	Intensity	Parent- Associated -rays
163.244	0.024	<sup>242</sup> Am(141y) - 49.367, 86.68, 109.69	181.9304	9.93	<sup>158</sup> Tb(180y) - 944.09, 962.06, 79.5104
163.3582	5.084	<sup>235</sup> U(7.038 10 <sup>8</sup> y)- 185.712, 143.764,	182.113	77	<sup>132</sup> Ce(3.51h) - 155.37, 216.83, 190.04
205.309			182.2020	1.8418	<sup>157</sup> Dy(8.14 h) - 326.16, 83.01, 60.82
163.82	0.357	<sup>251</sup> Bk(55.6m) - 177.7, 130.1, 152.8	182.252	0.9calc	<sup>131</sup> Te(30h)
163.82	~0.10	<sup>251</sup> Es(33h) - 177.7, 152.8, 34.0	182.325	†100	<sup>129</sup> Ba(2.16h) - 1459.1, 202.38, 419.83
163.9308	1.916	<sup>131</sup> Xe(11.84d)	184.2851	17.4516	<sup>168</sup> Tm(93.1d) - 198.241, 815.990, 447.515
164.5222	†10010	<sup>229</sup> Ac(62.7m) - 569.1, 261.92, 146.345	184.4106	72.67	<sup>166</sup> Ho(1200y) - 810.276, 711.683, 280.459
164.612	1.863	<sup>237</sup> U(6.75d) - 59.5412, 208.00, 26.3448	184.4106	16.13	<sup>166</sup> Tm(7.70h) - 778.817, 2052.36, 1273.540
164.7110	26	<sup>170</sup> Hf(16.01h) - 620.7, 120.19, 572.9	184.5644	3.376	<sup>155</sup> Dy(9.9 h) - 226.918, 1089.8, 1090.0
164.82	0.008418	<sup>245</sup> Bk(4.94d) - 205.879, 471.805, 430.634	184.57710	48.73	<sup>67</sup> Cu(61.83h) - 93.311, 91.266, 300.219
164.977	0.26	<sup>197</sup> Hg(23.8h) - 279.01, 130.2, 201.6	184.57710	21.23	<sup>67</sup> Ga(3.2612d) - 93.311, 300.219, 393.529
164.982	26.43	<sup>149</sup> Tb(4.118h) - 352.24, 388.57, 652.12	184.81025	0.004211	<sup>154</sup> Eu(8.593y) - 81.99
165.0498	2.9720	<sup>241</sup> Cm(32.8d) - 471.805, 430.634, 205.879	185.0053	28.617	<sup>162</sup> Ho(67.0 m) - 1220.0, 282.864, 937.2
165.845224	12.720	<sup>156</sup> Sm(9.4 h) - 87.4897, 203.818, 37.9681	185.7121	57.25	<sup>235</sup> U(7.038 10 <sup>8</sup> y) - 143.764, 163.358,
165.8646	23.724	<sup>139</sup> Ba(83.06m) - 1420.5, 1254.7, 1310.6	185.853	1.894	<sup>189</sup> Re(24.3 h) - 216.663, 219.395, 245.09
165.8646	80calc	<sup>139</sup> Ce(137.640d)	186.051	4.83	<sup>226</sup> Ac(29.37 h) - 253.73, 67.67
166.03	0.00066	<sup>236</sup> Pu(2.858y) - 47.574, 108.96, 643.5	186.051	0.00884	<sup>230</sup> Th(7.538 10 <sup>4</sup> y)- 67.67, 143.87, 253.73
166.4104	0.103615	<sup>228</sup> Th(1.9131y) - 84.373, 215.983, 131.613	186.173	9.45	<sup>195</sup> Au(17.65h) - 255.57, 268.22, 173.52
1672	0.0028	<sup>210</sup> At(8.1 h) - 82.802, 106, 141.2	186.21113	3.596	<sup>226</sup> Ra(1600 y) - 262.27, 600.66, 414.60
167.437	10	<sup>201</sup> Tl(72.912h) - 135.34, 32.19, 30.60	186.43	3.36	<sup>192</sup> Hg(4.85h) - 274.8, 157.2, 306.5
167.752	8.35	<sup>151</sup> Pm(28.40h) - 340.08, 275.21, 717.72	186.7182	27.812	<sup>190</sup> Re(3.2h) - 119.12, 0
167.84412	8.818	<sup>183</sup> Os(13.0 h) - 381.768, 114.463, 851.474	186.7182	52.421	<sup>190</sup> Ir(11.78d) - 605.24, 518.55, 557.972
167.902	0.07	<sup>211</sup> Rn(14.6 h) - 68.573, 236.48	186.7182	66.36	<sup>190</sup> Ir(3.25h) - 616.08, 502.53, 361.136
168.372	7.64	<sup>196</sup> Au(9.6h) - 147.81, 188.27, 285.49	187.15	0.06015	<sup>239</sup> Cm(2.9h) - 146.4, 41
168.6882	99.219	<sup>52</sup> Fe(8.275 h) - 377.748, 1727.57, 1039.928	187.15	19.410	<sup>243</sup> Bk(4.5h) - 536, 146.4, 41
169.21	0.1158	<sup>240</sup> U(14.1h) - 44.10, 189.7, 66.5	187.5910	0.543	<sup>188</sup> Pt(10.2 d) - 195.05, 381.43, 423.34
169.264	0.443	<sup>137</sup> Ce(34.4h) - 824.82, 762.3, 835.38	188.005	0.0002312	<sup>225</sup> Ac(10.0 d) - 99.91, 150.04, 99.63
170.451116	6.33	<sup>153</sup> Tb(2.34d) - 212.0040, 109.7601, 102.2564	188.014	37.417	<sup>184</sup> Re(169 d) - 252.848, 216.548, 920.932
170.715	0.069721	<sup>183</sup> Os(9.9 h) - 1101.94, 1107.92, 1034.85	188.273	54	<sup>196</sup> Au(9.6h) - 147.81, 168.37, 285.49
171.283	90calc	<sup>111</sup> In(2.8047d) - 245.395, 150.824	188.4184	0.241	<sup>125</sup> Xe(16.9h) - 243.378, 54.968, 453.796
171.39313	2.9011	<sup>173</sup> Lu(1.37y) - 272.105, 78.63, 100.724	189.71	0.19312	<sup>240</sup> U(14.1h) - 44.10, 66.5, 169.2
171.85768	4.8112	<sup>177</sup> Lu(160.4d) - 413.6636, 319.0205, 121.6211	189.826	2.6712	<sup>245</sup> Cm(8500y) - 174.94, 132.99, 41.95
172.13210	25.58	<sup>127</sup> Xe(36.4d) - 202.860, 374.991, 145.252	190.045	15.5615	<sup>132</sup> Ce(3.51h) - 182.11, 155.37, 216.83
172.188	34	<sup>111</sup> Pd(5.5h)	190.293	64.014	<sup>114</sup> In(49.51d) - 725.298, 558.456
172.21	18	<sup>173</sup> Ta(3.14h) - 69.70, 90.3, 160.4	190.4616	20.65	<sup>81</sup> Rb(4.576h) - 446.15, 510.31, 456.76
172.570822	0.204	<sup>182</sup> Hf(910 <sup>6</sup> y) - 270.4031, 156.088, 114.3152	191.213715	3.7	<sup>169</sup> Lu(34.06h) - 960.622, 1449.74, 889.753
172.62	16	<sup>256</sup> Es(7.6h) - 861.8, 231.1, 1092.9	191.43710	0.63221	<sup>197</sup> Pt(19.8915h) - 77.351, 268.78
173.41	18	<sup>198</sup> Pb(2.40h) - 290.3, 365.4, 865.3	191.43710	9.3717	<sup>197</sup> Hg(64.14h) - 77.351, 268.78
173.525	2.7	<sup>193</sup> Au(17.65h) - 186.17, 255.57, 268.22	191.969	3.0810	<sup>72</sup> Zn(46.5 h) - 145.04, 16.4, 103.14
173.71	8.86	<sup>132</sup> I(1.387h) - 98.0, 22	192.3495	4.4	<sup>59</sup> Fe(44.503d) - 1099.251, 1291.596, 142.652
174.701	2.966	<sup>151</sup> Gd(124 d) - 153.60, 243.282, 21.542	193.5094	22.610	<sup>220</sup> Th(7340y) - 210.853, 86.40, 86.25
174.944	10	<sup>245</sup> Cm(8500y) - 132.99, 41.95, 189.82	195.01	18.610	<sup>209</sup> At(5.41h) - 545.0, 781.9, 790.2
174.9545	82.0025	<sup>71</sup> As(65.28h) - 1095.490, 499.876, 326.785	195.0510	25.9817	<sup>188</sup> Pt(10.2 d) - 187.59, 381.43, 423.34
175.3615	7.489	<sup>48</sup> Sc(43.67h) - 1312.096, 983.517, 1037.599	196.30110	4.5914	<sup>88</sup> Kr(2.84h) - 2392.11, 2195.842, 834.830
175.43	10.112	<sup>80</sup> Sr(106.3 m) - 589.0, 553.4, 378.8	196.563	3.4 10 <sup>-7</sup>	<sup>129</sup> Xe(8.88d) - 39.578
176.61	17.715	<sup>251</sup> Cf(898y) - 227.0, 285.0, 61.5	197.29912	27	<sup>147</sup> Pm(2.6234y) - 121.220, 76.073
176.6452	0.47011	<sup>174</sup> Lu(142d) - 272.918, 992.128, 76.471	197.29912	87.011	<sup>147</sup> Eu(24.1d) - 121.220, 677.516, 1077.043
177.214026	22.1618	<sup>169</sup> Yb(32.026d) - 63.12077, 197.95788, 109.77987	197.33	35.83	<sup>120</sup> Sb(5.76d) - 1171.3, 1023.1, 89.9
177.3010	0.0566	<sup>254</sup> Es(39.3h) - 211.80, 71.30, 104.0	197.957886	109.77987	<sup>169</sup> Yb(32.026d) - 63.12077, 177.21402,
177.59517	48.620	<sup>208</sup> At(1.63h) - 686.527, 660.040, 845.044	197.996	73	<sup>101</sup> Rh(3.3y) - 127.226, 325.23, 295.01
177.72	6	<sup>251</sup> Bk(55.6m) - 130.1, 152.8, 163.8	198.2411	52.3916	<sup>168</sup> Tm(93.1d) - 815.990, 447.515, 184.285
177.72	2.4	<sup>251</sup> Es(33h) - 152.8, 163.8, 34.0	198.606012	1.193	<sup>75</sup> Ge(82.78m) - 264.6576, 468.6, 419.1
178.12	14.97	<sup>123</sup> Xe(2.08h) - 148.9, 330.2, 1093.4	199.213210	40.922	<sup>156</sup> Tb(5.35 d) - 534.318, 1222.36, 88.9667
178.42	0.0253	<sup>220</sup> Fr(27.4s) - 413.0, 234.5, 44.60	199.505	0.553	<sup>138</sup> Nd(5.04h) - 325.76, 341.65, 215.31
179.41	8.77	<sup>257</sup> Fm(100.5d) - 241.0, 61.6, 104.4	200.384	0.798	<sup>195</sup> Hg(41.6h) - 261.75, 560.27, 387.87
179.63615	0.53212	<sup>101</sup> Rh(4.34d) - 306.857, 545.117, 127.226	201.31127	0.4726	<sup>192</sup> Ir(73.831d) - 205.79549, 484.5780,
179.942	9.75	<sup>246</sup> Pu(10.84d) - 43.81, 223.75, 27.58	374.4852	6.418	<sup>187</sup> Pt(2.35 h) - 106.46, 110.04, 709.17
180.1031	7.4515	<sup>155</sup> Tb(5.32d) - 86.545, 105.305, 262.322	201.526	0.0345	<sup>197</sup> Pt(95.41m) - 346.5, 53.10
180.114	1.909	<sup>195</sup> Hg(9.9h) - 779.80, 61.46, 585.13	201.63	0.08913	<sup>197</sup> Hg(23.8h) - 279.01, 130.2, 77.351
180.23011	33.516	<sup>182</sup> Os(22.10 h) - 510.056, 263.285, 55.506	201.833	865	<sup>176</sup> Lu(3.78 10 <sup>10</sup> y) - 306.78, 88.34, 400.99
180.315	503	<sup>198</sup> Au(2.27d) - 214.841, 97.1949, 204.10	201.833	>0.0007	<sup>176</sup> Lu(3.635h) - 88.34, 1159.28, 1061.61
181.02	13.813	<sup>184</sup> Hf(4.12 h) - 139.1, 344.9, 41.4	201.833	6	<sup>176</sup> Ta(8.09h) - 1159.28, 88.34, 1224.93
181.0638	5.997	<sup>99</sup> Mo(65.94h) - 140.511, 739.50, 777.921			
181.35	0.4111	<sup>257</sup> Md(5.52h) - 371.4, 325.1, 388.5			
181.5284	20.64	<sup>172</sup> Lu(6.70d) - 1093.657, 900.724, 810.064			

Energy	Intensity	Parent- Associated -rays
202.215	†4.75	<sup>224</sup> Rn(107m) - 260.581, 265.806, 328.331
202.387	†33.76	<sup>129</sup> Ba(2.16h) - 182.32, 1459.1, 419.83
202.513	97.34	<sup>90</sup> Y(3.19 h) - 479.17, 681.8
202.81	†30.810	<sup>230</sup> Ra(93m) - 72.0, 63.0, 469.7
202.86010	0.058021	<sup>127</sup> Te(9.35h) - 417.95, 360.32, 215.17
202.86010	68	<sup>127</sup> Xe(36.4d) - 172.132, 374.991, 145.252
203.1310	6.45	<sup>90</sup> Mo(5.56h) - 257.34, 122.370, 323.20
203.52	74	<sup>109</sup> In(4.2h) - 623.7, 1148.9, 426.25
203.8183	20.620	<sup>156</sup> Sm(9.4 h) - 87.4897, 165.8452, 37.9681
204.106	40.823	<sup>198</sup> Au(2.27d) - 214.841, 97.1949, 180.31
204.1172	0.0289	<sup>95</sup> Nb(34.975d) - 765.794, 561.67
204.1172	2.337	<sup>95</sup> Nb(86.6h) - 582.082, 786.198, 820.624
204.1172	63.2513	<sup>95</sup> Tc(61d) - 582.082, 835.149, 786.198
205.010	364	<sup>246</sup> Am(39m) - 679.0, 152.9, 756
205.3092	5.015	<sup>235</sup> U(7.038 10 <sup>8</sup> y)- 185.712, 143.764, 163.358
205.795496	3.30017	<sup>192</sup> Ir(73.831d) - 484.5780, 374.4852, 201.3112
205.87913	0.0406	<sup>245</sup> Bk(4.94d) - 471.805, 164.8, 430.634
205.935	>0.32	<sup>224</sup> Ac(2.78h) - 156.82, 140.7, 144.44
206.175	505	<sup>222</sup> Fr(14.2 m) - 111.12, 242.11, 131.00
206.175	0.1898	<sup>226</sup> Th(30.57 m) - 111.12, 242.11, 131.00
206.504	58	<sup>174</sup> Ta(1.05h) - 91.00, 1205.92, 1228.33
207.43	14.08	<sup>175</sup> Ta(10.5h) - 348.5, 266.9, 81.5
207.8015	4.93	<sup>167</sup> Ho(3.1h) - 346.547, 321.336, 237.873
207.8015	416	<sup>167</sup> Tm(9.25d) - 57.0723, 531.54, 264.9
207.8495	0.008016	<sup>188</sup> W(69.4 d) - 290.669, 227.083, 63.582
208.001	21.23	<sup>237</sup> U(6.75d) - 59.5412, 26.3448, 164.61
208.083	1.149	<sup>164</sup> Tm(2.0m) - 91.40, 1154.66, 768.91
208.2059711	8.73212	<sup>199</sup> Au(3.139d) - 158.37947, 49.82680
208.2059711	12.36	<sup>199</sup> Hf(7.42h) - 455.46, 247.26, 158.37947
208.36645	11.06	<sup>177</sup> Lu(6.734 d) - 112.9498, 321.3162, 249.6741
208.36645	57.711	<sup>177</sup> Lu(160.4d) - 228.4838, 378.5029, 418.5391
208.36645	0.948	<sup>177</sup> Ta(56.56h) - 112.9498, 1057.8, 745.9
208.80576	2.955	<sup>183</sup> Re(70.0 d) - 162.3219, 46.4839, 291.7238
209.7532	3.425	<sup>239</sup> Np(2.3565d) - 106.125, 277.599, 228.183
209.7532	3.5020	<sup>239</sup> Am(11.9h) - 49.10, 277.599, 228.183
209.7532	3.2910	<sup>243</sup> Cm(29.1y) - 277.599, 228.183, 285.460
210.41	2.8	<sup>186</sup> Pt(2.2 h) - 689.4, 611.5, 635.3
210.8533	2.83	<sup>229</sup> Th(7340y) - 193.509, 86.40, 86.25

### **Annexe 3 : Performances (contrôle et assurance de qualité)**

Les procédures analytiques de la technique INAA dans notre Laboratoire, sont vérifiées en utilisant des matériaux de références certifiés (CRM – NIST : National Institute of Standards and Technology de l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique). Dans le cadre du projet RAF1005 et en collaboration avec l'AIEA, le laboratoire d'Analyse par Activation Neutronique de Draria réalise des inter-calibrations avec le WEPAL (Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories) de Netherlands, et participe chaque année aux campagnes d'inter-comparaison et d'évaluation de la compétence des laboratoires d'analyse. Le WEPAL est accrédité pour l'organisation des études inter laboratoire par :the Dutch Accreditation Council RvA since April 26, 2000, et ceci selon les exigences de la norme ISO/IEC 17043.

Les valeurs de Z-score regroupées dans les rapports de WEPAL relatives à la participation de notre Laboratoire, sont toutes inférieures à 2, ce qui a permis la classification du laboratoire INAA de Draria parmi les laboratoires les plus performants de part cette méthode.