

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
ECOLE DES MINES DE DOUAI**

THESE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Antoine ROBACHE

**Caractérisation des aérosols dans l'air ambiant :
application à la recherche de sources**

Directeur de thèse : R. GUILLERMO

JURY

M. F. ADAMS, Rapporteur
M. A. RENOUX, Rapporteur
M. P. FLAMENT
Mlle S. BOUALALA
M. M. WARTEL
M. F. MATHE
M. R. GUILLERMO

Résumé :

La concentration élémentaire de dix-huit éléments (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sr, Ti, V et Zn) et la granulométrie des particules de diamètre aérodynamique compris entre 30 nm et 10 µm ont été étudiées sur un site urbain de fond industrialisé.

La première étape de ces travaux est constituée par l'élaboration des procédures de prélèvement et d'analyse. Les techniques utilisées sont le prélèvement par impacteur en cascade basse pression, la minéralisation par micro-ondes et l'analyse par Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma (ICP-AES). La minéralisation et l'analyse des échantillons ont été validées sur des particules de références (NIST SRM 1648).

Une campagne de mesure de huit mois a permis de mettre en évidence un comportement granulométrique constant pour la plupart des éléments. Ba, Ca, Fe, Mg, Na, Sr sont majoritairement présents dans la fraction des grosses particules (2-10 µm). Cd, Pb, S, Zn se trouvent principalement dans les fines particules (0,1-2 µm). Cu, K, Mn et V apparaissent dans les deux fractions.

Ces résultats ont été exploités en vue d'identifier les sources à l'origine des concentrations particulières observées. Une modélisation de type récepteur, l'Analyse des Cibles par Composantes Principales (ACCP), a été mise en œuvre. Elle a permis de dégager quatre sources potentielles : la remise en suspension de poussières du sol, l'aérosol marin, la formation de sulfate secondaire et une usine de production de métaux non ferreux.

Des analyses en microscopie électronique à balayage environnementale ont permis de compléter ces travaux par des informations sur la morphologie et la composition élémentaire de particules individuelles.

Mots clés :

aérosol atmosphérique ; composition élémentaire ; granulométrie ; modèle récepteur ; impacteur cascade; Spectrométrie ICP ; Spectrométrie Emission Atomique ; Microscope Electronique Balayage, pollution air ; particule en suspension.

Abstract :

Elemental concentrations were studied with respect to the size of airborne particulate matter on an urban industrialised area. Eighteen elements (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sr, Ti, V and Zn) were analysed in particles ranging from 30 nm to 10 µm.

As a first step of this work, sampling and analysis procedures were developed. Sampling was achieved with a low-pressure cascade impactor. Particles were digested using microwaves and analysed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Digestion and analysis were checked out with the reference particulate matter NIST SRM 1648.

Field measurements have been carried out for eight months. Size distributions were dependent on the elements. Ba, Ca, Fe, Mg, Na and Sr were found in coarse particles (2 to 10 µm), whereas Cd, Pb, S and Zn were observed in fine particles (below 2 µm). Cu, K, Mn and V were present in the fine fraction as well as in the coarse one.

Size and composition measurements were applied to source apportionment of airborne particulate matter using receptor modelling. A Target Principal Component Analysis (TPCA) resolved four sources : suspended dust, marine aerosol, sulphate aerosol and a non-ferrous smelter.

Furthermore individual features of airborne particulate matter such as morphology and elemental composition were studied with an Environmental Scanning Electron Microscope.

Keywords :

airborne particulate matter ; elemental composition ; size ; source apportionment ; receptor model ; low-pressure cascade impactor ; ICP-AES ; Scanning Electronic Microscopy ; atmospheric sciences.

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières.....	5
Liste des tableaux.....	9
Liste des graphiques et des figures	11
Introduction générale.....	13
Partie I : Procédures de prélèvement et d'analyse.....	19
1 Prélèvement des particules en fonction de leur taille.....	21
1.1 Diamètre aérodynamique.....	21
1.2 Prélèvement par impaction	22
1.2.1 Technique de l'impacteur.....	22
1.2.1.1 Principe	22
1.2.1.2 Efficacité de collecte.....	23
1.2.1.3 Taille des particules collectées.....	24
1.2.2 Impacteur en cascade.....	25
1.2.3 Limites de l'impaction	25
1.2.3.1 Arctefact lié au support de collecte.....	25
1.2.3.2 Rebonds des particules.....	26
1.3 Configuration du préleveur.....	27
1.3.1 Impacteur en cascade Dekati	27
1.3.2 Support de collecte	27
2 Analyse globale élémentaire.....	27
2.1 Méthode de préparation des échantillons	28
2.1.1 Préparation des échantillons d'après la bibliographie.....	28
2.1.2 Matériel.....	29
2.1.2.1 Minéralisateur	29
2.1.2.2 Vaisselle et réactifs	30
2.1.3 Mise au point de la méthode de minéralisation	30
2.1.3.1 Choix des acides	30
2.1.3.2 Puissance micro-ondes.....	33
2.1.3.3 Durée de minéralisation	35
2.2 Analyse.....	37
2.2.1 Spectromètre.....	37
2.2.2 Conditions de travail et performances analytiques.....	38
2.2.3 Etalon interne.....	38
2.2.4 Etalonnage	38
2.2.5 Contrôle des blancs.....	39
2.3 Validation de la méthode de minéralisation et d'analyse à l'aide d'un matériel certifié de référence	39
Partie II : Caractérisation des particules en milieu urbain de fond industrialisé.....	41
1 Déroulement de la campagne de mesure.....	43
1.1 Site de prélèvement	43
1.2 Conditions de prélèvement	44

2	Validation des résultats	44
2.1	Résultats manquants	44
2.1.1	Valeurs manquantes	44
2.1.2	Valeurs en dessous de la limite de détection	45
2.2	Problèmes de contamination	46
3	Composition chimique élémentaire	47
4	Répartition granulométrique	48
4.1	Particules et granulométrie dans la bibliographie	48
4.1.1	Répartition granulométrique des particules atmosphériques	48
4.1.2	Composition des particules et granulométrie	50
4.1.3	Conventions de représentation	52
4.2	Répartitions granulométriques observées	53
4.2.1	Sodium, magnésium	53
4.2.2	Baryum, calcium, fer, strontium	55
4.2.3	Cuivre, potassium, vanadium	58
4.2.4	Cadmium, plomb, zinc	61
4.2.5	Soufre	63
4.2.6	Manganèse	64
4.2.7	Titane	65
Partie III	: Recherche de sources	67
1	Modèles récepteurs	69
1.1	Principe	69
1.2	CMB ou méthode multivariée ?	70
2	Les méthodes multivariées	72
2.1	Analyse par Composantes Principales (ACP)	73
2.1.1	Variance projetée sur un axe	73
2.1.2	Centrage et réduction des variables	74
2.1.3	Réduction de l'espace de représentation	75
2.1.4	Rotation	77
2.1.5	ACP et modèle récepteur	78
2.2	Analyse des Cibles par Composantes Principales (ACCP)	78
2.2.1	Réduction	78
2.2.2	Réduction de l'espace de représentation	79
2.2.3	Rotation	79
2.2.4	ACCP et modèle récepteur	80
3	Application des méthodes multivariées	81
3.1	Données	81
3.1.1	Données météorologiques	81
3.1.2	Polluants gazeux	83
3.1.2.1	Dioxyde de soufre	83
3.1.2.2	Monoxyde d'azote, dioxyde d'azote et ozone	84
3.1.3	Mise en forme et sélection des données pour la modélisation	87
3.1.3.1	Observations présentant de fortes valeurs de concentration	88
3.1.3.2	Validation des valeurs extrêmes	88
3.1.3.2.1	Aluminium, chrome, fer, nickel	88
3.1.3.2.2	Cadmium, plomb	88
3.1.3.2.3	Calcium, strontium	90
3.2	Caractérisation des sources	92
3.2.1	Recherche des sources par ACP	92

3.2.2	Caractérisation plus fine des sources par ACCP	95
3.2.2.1	CP1	98
3.2.2.2	CP2	102
3.2.2.3	CP3	105
3.2.2.4	CP4	112
3.2.2.5	CP8	113
Partie IV : Microscopie électronique.....		115
1 Description du MEBE.....		117
1.1	Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB)	117
1.2	Pourquoi l'Environnemental ?	119
2 Analyses particulières en microscopie		119
2.1	Prélèvement	119
2.2	Conditions d'analyses	120
2.2.1	Choix du support	120
2.2.2	Limites de la méthode.....	121
2.3	Analyse des particules	122
2.3.1	Tranche granulométrique 2,4-4 μm	122
2.3.2	Tranche granulométrique 0,95-1,6 μm	125
2.3.3	Tranche granulométrique 0,38-0,61 μm	127
Conclusion générale.....		131
Références bibliographiques		137
Annexes.....		147
Annexe 1 : Conditions opératoires et performances de l'ICP-AES.....		149
Annexe 2 : Répartitions granulométriques élémentaires dans les particules		151
Annexe 3 : Qualité de représentation des variables dans l'ACCP.....		161
Annexe 4 : Classification hiérarchique		171
Annexe 5 : Publications		173

Introduction générale

A partir du XIII^{ème} siècle, le charbon remplace progressivement le bois pour le chauffage domestique et les activités industrielles. A Londres, ce changement entraîne une dégradation de la qualité de l'air, décrite au XVII^{ème} siècle par John Evelyn, dans son traité nommé Fumifugium. Une fumée qui noircit les bâtiments, souille les vêtements, contamine l'eau, stagne dans la ville. Evelyn impute aussi à l'air vicié l'espérance de vie très courte des nourrissons en ville.

Au vingtième siècle, les effets meurtriers du fog londonien, un brouillard accompagné d'une augmentation des concentrations en dioxyde de soufre et en matière particulaire, replacent au centre des préoccupations les problèmes de qualité de l'air (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986c).

Dans le but de mieux comprendre les effets de la pollution particulaire, des études épidémiologiques étudient la relation entre les concentrations massiques de particules dans l'air ambiant et leurs effets sur la santé humaine. Elles ont montré que de fortes concentrations en particules de diamètre inférieur à 10 µm (fraction PM10) entraînent une réduction des fonctions respiratoires, une augmentation de la fréquence et de la durée des symptômes respiratoires, une augmentation de l'absentéisme, une recrudescence des admissions hospitalières causées par des troubles respiratoires, une augmentation de la mortalité de causes respiratoire et cardio-vasculaire (Pope et al., 1995 ; Pope, 1996).

Si l'existence d'une relation entre la pollution particulaire et la santé humaine est établie, les causes des symptômes observés ne sont pas encore bien comprises. Deux caractéristiques des particules semblent influencer sur leur toxicité : leur taille et leur composition chimique.

L'influence de la taille des particules est encore mal cernée. Si certaines études épidémiologiques semblent montrer que la fraction des particules de taille inférieure à 2,5 µm (PM2.5) est plus nocive que la fraction des grosses particules (de diamètre compris entre 2,5 et 10 µm), d'autres études montrent que la fraction des grosses particules a un effet non négligeable sur la santé (Vedal, 1997).

Les effets de la composition chimique des particules ont été observés en laboratoire sur des animaux. Dreher et al. (1997) ont étudié l'impact de cendres volantes issues de la combustion de pétrole sur des rats. En faisant varier les concentrations en métaux de

transition (Fe, V, Ni) contenus dans ces cendres, ils ont mis en évidence leur importance dans le processus de lésion du poumon des rats.

Ces études suggèrent que la toxicité des particules en suspension dans l'air ambiant ne dépend pas uniquement de leur concentration massique, mais aussi de caractéristiques plus fines telle que la répartition granulométrique et la composition chimique. Leur connaissance est nécessaire pour mieux comprendre les impacts de la pollution particulaire sur la santé.

Les effets de la pollution particulaire sur la santé préoccupent les pouvoirs publics et les poussent à fixer un cadre réglementaire. A l'échelle européenne, les concentrations massiques en polluants particuliers font l'objet de directives qui fixent des valeurs seuils à ne pas dépasser dans les zones habitées. Des directives sur la concentration massique et sur la concentration en plomb de la fraction PM10 des particules sont déjà en vigueur, des directives concernant la mesure de l'arsenic, du cadmium, du nickel et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont en cours d'élaboration. Pour respecter ces réglementations, il est important de connaître les principales sources émettrices de ces polluants spécifiques afin de pouvoir agir efficacement sur la réduction de leurs émissions. Dans ce contexte, le développement d'outils visant à identifier ces sources permettra de mener une stratégie de gestion de la qualité de l'air efficace.

Au cours de nos travaux, nous nous sommes intéressés à lier ces deux aspects que constituent la caractérisation physico-chimique des particules (taille et composition chimique élémentaire) et l'identification de leurs sources d'émission.

La répartition granulométrique et la composition des particules est étudiée depuis les années 70 (Milford, 1985 ; Friedlander, 1970a ; Friedlander, 1970b). Mais les progrès techniques et scientifiques permettent actuellement de prélever des particules de taille plus petite et de minimiser les artefacts. Ces mesures restent donc intéressantes, particulièrement en France où elles sont rares.

Les modèles de type récepteur sont des outils couramment utilisés pour l'identification de sources de pollution aux Etats-Unis et en Europe du Nord. Ils permettent de reconstituer de façon empirique les caractéristiques des sources à l'origine des concentrations particulières ambiantes. Ces modèles sont basés sur l'étude des relations entre les caractéristiques physico-chimiques des particules. En pratique, les caractéristiques utilisées sont les concentrations élémentaires ou/et ioniques des particules appartenant la fraction PM10 ou à la fraction PM2.5. Il est alors possible de déduire la composition élémentaire

ou/et ionique des sources pour ces fractions. Cette information permet, dans certains cas, d'identifier les sources. Si une identification formelle n'est pas possible, la composition est comparée et assimilée à celle de sources classiques (fonderie, sulfate secondaire, particules naturelles remises en suspension...).

L'originalité de notre application est d'introduire en complément de la composition élémentaire, des caractéristiques fines de la granulométrie des particules par la séparation de la fraction PM10 en douze tranches granulométriques. Par ce biais, il nous est possible de reconstituer, non seulement la composition élémentaire des sources, mais aussi la granulométrie, dans l'environnement, des particules issues des sources. Cette information est importante, non seulement, pour déterminer l'impact de l'aérosol sur la santé, mais aussi pour évaluer son transport dans l'atmosphère.

Le travail s'est déroulé en quatre étapes, qui constituent le contenu des parties de ce mémoire :

- la mise au point de la méthode de détermination de la composition élémentaire et de la granulométrie des particules,
- la caractérisation des particules sur un site urbain de fond proche d'industries lourdes,
- la modélisation de ces données dans le but de retrouver les sources de particules,
- l'analyse individuelle de particules dans le but de préciser leurs caractéristiques (morphologie, composition élémentaire) et de confirmer l'identification des sources.

Conclusion générale

Le but de notre travail était de caractériser la taille et la composition élémentaire des particules en suspension dans l'air ambiant et de cibler leurs sources. Les résultats obtenus sont résumés en trois points.

1. Nous avons élaboré une méthode de prélèvement et d'analyse pour déterminer la répartition granulométrique de dix-huit éléments dans les particules de diamètre aérodynamique compris entre 30 nm et 10 μm . Le prélèvement a été réalisé sur filtres en Téflon imprégnés d'acide oléique, à l'aide d'un impacteur en cascade basse pression. Les particules ont été minéralisées par micro-ondes à l'aide d'un mélange acide nitrique / acide fluorhydrique et analysées par ICP-AES. La validation de cette procédure à l'aide de particules de référence a été concluante, y compris pour le chrome qui est un élément difficile à minéraliser. Pour mesurer les concentrations en métaux à l'état de traces dans l'environnement, il a été nécessaire de recourir à des durées de prélèvement supérieures à 72 heures. Une contamination due au préleveur a été observée pour les éléments Al, Cr, Fe, Mn, Ni.
2. Les caractéristiques de taille et de composition élémentaire des particules prélevées sur un site urbain et industriel ont été étudiées à travers une campagne de mesure de huit mois. La plus grande fraction des éléments Na, Mg, Ba, Ca, Fe, Sr se trouvait dans le mode des grosses particules. Les éléments Cd, Pb, Zn, S étaient principalement présents dans les fines particules. Les éléments Cu, K, V, Mn ont été observés indifféremment dans les deux modes. Ces répartitions granulométriques sont cohérentes avec celles publiées dans d'autres études et apportent des premiers éléments d'information sur l'origine des particules.
3. La relation entre les particules et leurs sources a été approfondie à l'aide d'un modèle de type récepteur. Quatre composantes permettent d'expliquer les concentrations élémentaires dans les particules atmosphériques :
 - une composante associée aux particules de diamètre aérodynamique centré autour de 5 μm a été attribuée aux particules du sol remises en suspension. Elle est associée à des éléments dont l'origine généralement admise est

naturelle (Ca, Sr, Fe), mais aussi à des métaux lourds (Cu, Zn, Pb). Cette dualité tient probablement à l'influence de l'environnement du site de prélèvement. Aux particules naturelles du sol sont mêlées de grosses particules anthropiques qui pourraient être générées par les activités industrielles et/ou par le trafic automobile (abrasion des pneus, des moteurs). Les observations en MEBE semblent confirmer que ces particules constituent un mélange externe : la composition des particules n'est pas homogène, les éléments classiquement attribués à une origine naturelle et les métaux lourds sont portés par des particules distinctes,

- une composante est associée aux métaux Cd, Pb et Zn. Sa répartition granulométrique présente deux maxima dans le domaine des fines particules (autour de 0,5 et autour de 1 μm). Sa rose de contributions, ciblant la direction est, ainsi que les rapports de concentrations Cd / Pb et Zn / Pb ont permis d'attribuer cette composante à l'usine M de production de plomb et de zinc. A l'échelle microscopique, les particules issues de l'usine M sont de forme sphérique et contiennent des teneurs importantes en métaux non ferreux,
- une composante associée au magnésium et au sodium a été attribuée aux particules d'origine marine. Sa répartition granulométrique présente un maximum vers 2 μm . Sa rose de contributions, ciblant le sud-ouest, et la similitude de sa composition par rapport à celle de l'eau de mer confortent cette hypothèse. L'analyse des particules individuelles a révélé des cristaux de forme cubique et majoritairement composés de sodium et de chlore,
- une composante est associée au soufre. Sa répartition granulométrique, un mode centré autour de 0,5 μm , est typique de celle du sulfate secondaire. D'autres éléments entrent dans la composition de cette composante : des éléments typiques de la combustion d'énergies fossiles (Ni, V, K), mais aussi des métaux lourds (Cu, Mn, Zn). Leur association avec le soufre peut être expliquée par la formation de sulfate secondaire qui se serait condensé sur des particules pré-existantes, ou par une faiblesse du modèle qui regrouperait plusieurs sources. Pour trancher entre ces deux hypothèses, il faudrait analyser individuellement les particules de sulfate. Les études que nous avons menées en MEBE n'ont pas permis de conclure. Par contre, des amas de particules contenant du soufre, de l'oxygène et du potassium ont été mises en évidence.

Leur forme et leur taille suggèrent que les particules contenant du sulfate sont collectées, au moins partiellement, sous forme liquide.

Les sources dont l'identification a été la plus facile sont l'usine M et l'océan, pour lesquelles l'emplacement géographique et la composition étaient connus, au moins de façon partielle. Les particules resuspendues et le sulfate particulaire sont plus difficiles à cerner, peut-être à cause du caractère diffus de leurs sources. Le modèle ACCP n'a pas permis d'identifier de façon formelle toutes les sources de particules, mais cet outil a été efficace pour reconstituer le profil de différents types de sources.

Le MEBE est un instrument intéressant pour confirmer les résultats de la modélisation et pour acquérir des informations sur la nature du mélange de particules et sur leurs morphologies.

Les perspectives de cette étude sont liées à ses limites. Trois points mériteraient d'être approfondis :

- des particules organiques ont été observées en microscopie électronique, mais la matière organique particulaire n'a pas été quantifiée et n'a pas été modélisée. A proximité de notre site de prélèvement, certaines sources telles que les émissions automobiles et la cokerie Y n'apparaissent pas dans le bilan des sources de pollution. Il est probable que la majorité de leurs rejets est organique et que ces sources échappent aux analyses élémentaires. Elles constituent probablement une part non négligeable de la pollution particulaire sur notre site. Il serait intéressant d'étendre cette étude à l'aide d'analyses macroscopiques sur la matière organique particulaire, de façon à rendre l'inventaire des sources plus exhaustif et à mieux rendre compte de la composition totale des particules,
- un doute subsiste sur le nombre et la nature exacte des sources liées aux particules resuspendues et aux particules de sulfate. Les caractéristiques de ces sources seraient sans doute ciblées plus aisément à l'aide de durées de prélèvement plus courtes. Moins de sources influencent le prélèvement, il est donc plus facile de repérer leur effet. Les conditions atmosphériques ne changent pas, il est plus facile de relier l'influence d'une source à une direction de vent ou des conditions atmosphériques privilégiées. Il serait intéressant de reprendre cette étude avec des prélèvements plus courts (12 ou 24 heures, par exemple). Cela nécessite l'utilisation d'une technique analytique plus sensible telle que l'ICP-MS,

- nous avons initié des observations en microscopie électronique. Les analyses réalisées restent en nombre restreint et ne permettent pas d'assurer la représentativité des résultats. Il serait intéressant de poursuivre les analyses individuelles de particules en réalisant une analyse systématique d'un grand nombre de particules (plusieurs milliers). Ce travail nécessite l'automatisation de la tâche avec l'emploi de l'outil informatique pour contrôler les analyses.

- Agemian, H. et A.S.Y. Chau (1976). "Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments." *The Analyst* 101(1207): 761.
- Bacci, P., M. Del Monte, A. Longhetto, A. Piano, et al. (1983). "Characterization of the particulate emission by a large oil fuel fired power plant." *Journal of Aerosol Science* 14(4): 557-572.
- Beceiro-González, E., J.M. Andrade-Garda, E. Serrano-Velasco et P. López-Mahía (1997). "Metals in airborne particulate matter in La Coruña (NW Spain)." *The Science of The Total Environment* 196: 131-139.
- Bérubé, K.A., T.P. Jones, B.J. Williamson, C. Winters, et al. (1999). "Physicochemical characterisation of diesel exhaust particles : factors for assessing biological activity." *Atmospheric Environment* 33: 1599-1614.
- Broekaert, J.A.C., B. Wopenka et H. Puxbaum (1982). "Inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the analysis of aerosol samples collected by cascade impactors." *Analytical Chemistry* 54: 2174.
- Buerki, P.R., B.C. Gaelli et U.P. Nyffeler (1989). "Size-resolved trace metal characterization of aerosols emitted by four important source types in Switserland." *Atmospheric Environment* 23(8): 1659-1668.
- Byrne, R.E. (1983). "A rapid method for determination of arsenic, cadmium, copper, lead and zinc in airborne particulates by flame atomic absorption spectrometry." *Analytica Chimica Acta* 151: 187.
- Cahill, T.A. (1979). Comments on surface coatings for Lundgren-type impactors. *Aerosol measurement*. D.A. Lundgren, F.S. Harris, W.H. Marlowet al. Gainesville, University Presses of Florida: 131-134.
- Capennelli, G., E. Gollo, S. Murani et G. Ratto (1977). "Nitrogen oxides : analysis of urban pollution in the city of genoa." *Atmospheric Environment* 11: 719-727.
- Carneiro, M.C., R.C. Campos et A.J. Curtius (1993). "Determination of Sb, Ni and V in slurry from airborne particulate material collected on filter by graphite furnace atomic absorption spectrometry." *Talanta* 40(12): 1815.
- Cattell, R.B. (1966). "The scree test for the number of factors." *J. Multiv. Behav. Res.* 1: 245-276.
- Chow, J.C. (1995). "Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles." *Air and Waste Management Association* 45: 320-382.
- Cornejo, S.G., S.R. Marin, S.G. Olave et C. Urrutia (1995). "Determination of trace elements in aerosol samples collected on polycarbonate filters by atomic absorption spectrometry." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 60: 377.
- Currie, L.A., R.W. Gerlach, C.W. Lewis, W.D. Balfour, et al. (1984). "Interlaboratory comparison of source apportionment procedures : results for simulated data sets." *Atmospheric Environment* 18(8): 1517-1537.
- Divita, F., J.M. Ondo et A.E. Suarez (1996). "Size spectra and atmospheric growth of V-containing aerosol in Washington, DC." *Aerosol Science and Technology* 25: 256-273.
- Dodd, J.A., J.M. Ondov, G. Tuncel, T.G. Dzubay, et al. (1991). "Multimodal size spectra of submicrometer particles bearing various elements in rural air." *Environmental Science and Technology* 25(5): 890-903.

- Dreetz, C.D. et W. Lund (1992). "Air-intake filters used for multi-element analysis of airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry." *Analytica Chimica Acta* 262: 299.
- Dreher, K.L., R.H. Jaskot, J.R. Lehmann, J.H. Richards, et al. (1997). "Soluble transition metals mediate residual oil fly ash induced acute lung injury." *Journal of Toxicology and Environmental Health* 50: 285-305.
- DRIRE, Nord - Pas de Calais (1997). *L'industrie au regard de l'environnement en 1996*. Douai, Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement.
- Dzubay, T.G., L.E. Hines et R.K. Stevens (1976). "Particle bounce errors in cascade impactors." *Atmospheric Environment* 10: 229-234.
- Dzubay, T.G., R.K. Stevens, W.D. Balfour, H.J. Williamson, et al. (1984). "Interlaboratory comparison of receptor model results for houston aerosol." *Atmospheric Environment* 18(8): 1555-1566.
- Finlayson-Pitts, B.J. et J.N. Pitts (1986a). Formation of sulfuric and nitric acids in acid rain and fogs. *Atmospheric chemistry : fundamentals and experimental techniques*. B.J. Finlayson-Pitts et J.N. Pitts. New York, John Wilhey & Sons: 645-726.
- Finlayson-Pitts, B.J. et J.N. Pitts (1986b). Particulate matter in the atmosphere : primary and secondary particles. *Atmospheric chemistry : fundamentals and experimental techniques*. B.J. Finlayson-Pitts et J.N. Pitts. New York, John Wilhey & Sons: 727-869.
- Finlayson-Pitts, B.J. et J.N. Pitts (1986c). An overview of our natural and polluted air environment. *Atmospheric chemistry : fundamentals and experimental techniques*. B.J. Finlayson-Pitts et J.N. Pitts. New York, John Wilhey & Sons: 3-56.
- Friedlander, S.K. (1970a). "The characterization of aerosols distributed with respect to size and chemical composition." *Aerosol Science* 1 : 295-307.
- Friedlander, S.K. (1970b). "The characterization of aerosols distributed with respect to size and chemical composition - II." *Aerosol Science* 1 : 331-340.
- Fung, Y.S. et L.W.Y. Wong (1995). "Apportionment of air pollution sources by receptor models in Hong Kong." *Atmospheric Environment* 29(16): 2041-2048.
- Gordon, G.E. (1980). "Receptor models." *Environmental Science and Technology* 14(7): 792-800.
- Hares, R.J. et N.I. Ward (1999). "Comparison of the heavy metal content of motorway stormwater following discharge into wet biofiltration and dry detention ponds along the London orbital (M25) motorway." *The Science of the Total Environment* 235: 169-178.
- Harper, S.L., J.F. Walling, D.M. Holland et L.J. Pranger (1983). "Simplex optimization of multielement ultrasonic extraction of atmospheric particulates." *Analytical Chemistry* 55: 1553.
- Harrison, R.M., D.J.T. Smith, C.A. Pio et L.M. Castro (1997). "Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan)." *Atmospheric Environment* 31(20): 3309-3321.
- Helsel, D.R. (1990). "Statistical treatment of data below the detection limit." *Environmental Science and Technology* 24(12): 1767-1774.

- Henry, R.C. (1987). "Current factor analysis receptor models are ill-posed." *Atmospheric Environment* 21(8): 1815-1820.
- Henry, R.C (1997). "History and fundamentals of multivariate air quality receptor models." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37: 37-42.
- Henry, R.C., C.W. Lewis, P.K. Hopke et H.J. Williamson (1984). "Review of receptor model fundamentals." *Atmospheric Environment* 18(8): 1507-1515.
- Hering, S., A. Eldering et J.H. Seinfeld (1997). "Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in Southern California." *Atmospheric Environment* 31(1): 1-11.
- Hering, S.V. et S.K. Friedlander (1982). "Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles Basin." *Atmospheric Environment* 16: 2647-2656.
- Hering, S.V. et V.A. Marple (1986). Low-pressure and micro-orifice impactors. Cascade impactor - Sampling and data analysis. J.P. Lodge et T.L. Chan. Akron, American Industrial Hygiene Association: 79-102.
- Hillamo, R.E. et E.I. Kauppinen (1991). "On the performance of the Berner low pressure impactor." *Aerosol Science and Technology* 14: 33-47.
- Höllander, W. (1995). Sampling of airborne particulate matter. Airborne particulate matter. T. Kouimtzis et C. Samara. Berlin, Springer: 143-174.
- Hopke, P.K. (1981). The application of Factor Analysis to urban aerosol source resolution. *Atmospheric Aerosol : source/air quality relationships*. Macias et Hopke. Washington, American Chemical Society: 21-49.
- Hopke, P.K. (1985). Factor analysis. Receptor modeling in environmental chemistry. P.K. Hopke. New York, John Wiley: 155-197.
- Hopke, P.K. (1991). An introduction to receptor modeling. Receptor modeling for air quality management. P.K. Hopke. Amsterdam, Elsevier: 1-10.
- Hopke, P.K. et G.S. Casuccio (1991). Scanning Electron Microscopy. Receptor modeling for air quality management. P.K. Hopke. Amsterdam, Elsevier. 7: 149-212.
- Horvath, H., M. Kasahara et P. Pesava (1996). "The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location." *Journal of Aerosol Science* 27(3): 417-435.
- Houck, J.E. (1991). Source sampling for receptor modeling. Receptor modeling for air quality management. P.K. Hopke. Amsterdam, Elsevier: 83-116.
- Hrsak, J. et M. Fugas (1981). "Preparation of samples of airborne particles for determination of metals." *Mikrochimica Acta* 2(1-2): 111.
- Huang, S., K.A. Rahn et R. Arimoto (1999). "Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhodes Island." *Atmospheric Environment* 33: 2169-2185.
- Huang, X., I. Olmez, N.K. Aras et G.E. Gordon (1994). "Emissions of trace elements from motor vehicles : potential marker elements and source composition profil." *Atmospheric Environment* 28(8): 1385-1391.

- Huang, P.F. et B. Turpin (1996). "Reduction of sampling and analytical errors for electron microscopic analysis of atmospheric aerosols." *Atmospheric Environment* 30(24): 4137-4148.
- Hughes, L.S., G.R. Cass, J. Gone, M. Ames, et al. (1998). "Physical and chemical characterization of atmospheric ultrafine particles in Los Angeles area." *Environmental Science and Technology* 32(9): 1153-1161.
- Infante, R.N. et I.L. Acosta (1988). "Comparison of extraction procedures for the determination of heavy metals in airborne particulate matter by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy." *Atomic Spectroscopy* 9(6): 191.
- International Standards Organisation (1996). *General guidelines for inductively coupled plasma emission spectrometry*, ISO: 74.
- John, W., S.M. Wall, J.L. Ondo et W. Winklmayr (1990). "Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol." *Atmospheric Environment* 24A(9): 2349-2359.
- Kaiser, H.F. (1958). "The varimax criterion for analytic rotation in Factor Analysis." *Psychometrika* 23(3): 187-200.
- Katrinak, K.A., J.R. Anderson et P.R. Buseck (1995). "Individual particle types in the aerosol of Phoenix, Arizona." *Environmental Science and Technology* 29: 321-329.
- Keskinen, J., M. Moisio, T. Mäkelä et R. Hillamo (1994). Calibration of electrical low pressure impactor. 4th International Aerosol Conference, Los Angeles.
- Keskinen, J., K. Pietarinen et M. Lehtimäki (1992). "Electrical low pressure impactor." *Journal of Aerosol Science* 23(4): 353-360.
- Krivan, V., M. Franek, H. Baumann et J. Pavel (1990). "Sequential multielement analysis of single aerosol filter by different instrumental and wet-chemical methods." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 338: 583-587.
- Lazaridis, M. et P. Koutrakis (1997). "Simulation of formation and growth of atmospheric sulfate particles." *Journal of Aerosol Science* 28(1): 107-119.
- Lebart, L., A. Morineau et M. Piron (1997). *Méthodes factorielles. Statistique exploratoire multidimensionnelle*. L. Lebart, A. Morineau et M. Piron. Paris, Dunod: 13-66.
- Lee, E., C.K. Chan et P. Paatero (1999). "Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong." *Atmospheric Environment* 33: 3201-3212.
- Le Gressus, C. (1986). *Microscopie Electronique à Balayage. Techniques de l'ingénieur*. P1: P865/1-P865/12.
- Lyons, J.M., C. Venkataraman, H.H. Main et S.K. Friedlander (1993). "Size distribution of trace metals in the Los Angeles atmosphere." *Atmospheric Environment* 27B(2): 237-249.
- Malderen, H. van, S. Hoornaert et R. van Grieken (1996). "Identification of individual aerosol particles containing Cr, Pb, and Zn above the North Sea." *Environmental Science and Technology* 30(2): 489-498.
- Marjamäki, M., J. Keskinen, D.R. Chen et D.Y.H. Pui (2000). "Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor (ELPI)." *Journal of Aerosol Science* 31(2): 249-261.

- Marple, V.A. et K.L. Rubow (1986). Theory and design guidelines. Cascade impactor - Sampling and data analysis. J.P. Lodge et T.L. Chan. Akron, American Industrial Hygiene Association: 79-102.
- Mateu, J., R. Forteza, V. Cerdà et M. Colom-Altés (1995). "Comparison of various methods for the determination of inorganic species in airborne atmospheric particulates." *Water, Air and Soil Pollution* 84: 61.
- Mayer, H. (1999). "Air pollution in cities." *Atmospheric Environment* 33: 4029-4037.
- McInnes, L., D. Covert et B. Baker (1997). "The number of sea-salt, sulfate, and carbonaceous particles in the marine atmosphere : EM measurements consistent with the ambient size distribution." *Tellus* 49B: 300-313.
- McMurry, P. et M.R. Stolzenburg (1989). "On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols." *Atmospheric Environment* 23(2): 497-507.
- Michel, A. et J. Bénard (1964). *Chimie minérale*. Paris, Masson et Cie.
- Miguel, E., J.F. Llamas, E. Chacon, T. Berg, et al. (1997). "Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust : unleaded petrol and urban lead." *Atmospheric Environment* 31(17): 2733-2740.
- Miguel, E., J.F. Llamas, E. Chacon et L.F. Mazadiego (1999). "Sources and pathways of trace elements in urban environments : a multi-elemental qualitative approach." *The Science of the Total Environment* 235: 355-357.
- Milford, J.B. et C.I. Davidson (1985). "The sizes of particulate trace elements in the atmosphere - a review." *Air Pollution Control Association* 35(12): 1249-1260.
- Millero, F.J. (1974). "The physical chemistry of sea water." *Annual Reviews of Earth and Planetary Science* 2: 101-150.
- Miranda, J., E. Andrade, A. López-Suárez, R. Ledesma, et al. (1996). "A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico City." *Atmospheric Environment* 30(20): 3471-3479.
- Moro, G., M. Lasagni, N. Rigamonti, U. Cosentino, et al. (1997). "Critical review of the receptor model based on Target Transformation Factor Analysis." *Chemosphere* 35(8): 1847-1865.
- Nieto, P.J.G., B.A. Garcia, J.M.F. Diaz et M.A.R. Brana (1994). "Parametric study of selective removal of atmospheric aerosol by below-cloud scavenging." *Atmospheric Environment* 28(14): 2335-2342.
- Nieuwenhuize, J., C.H. Poley-Vos, A.H. Van Den Akker et W. Van Delft (1991). "Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry." *Analyst* 116: 347.
- Okamoto, S., K. Takahashi et N. Minakawa (2000). Study on suspended particulate matter in the vicinity of roadway. 9eme colloque transports et pollution de l'air, Avignon, Inrets.
- Ondov, J.M. et F. Divita (1993). "Size spectra for trace elements in urban aerosol particles by instrumental neutron activation analysis." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 167(2): 247-258.

- Paatero, P. et U. Trapper (1993). "Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 18: 183-194.
- Paatero, P. et U. Trapper (1994). "Positive Matrix Factorization : a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values." *Environmetrics* 5: 111-126.
- Pacyna, J.M. (1995). Sources, particle size distribution and transport of aerosols. Airborne particulate matter. T. Kouimtzis et C. Samara. Berlin, Springer-Verlag: 69-97.
- Pakkanen, T.A., R.E. Hillamo, P. Keronen, W. Maenhaut, et al. (1996). "Sources and physico-chemical characteristics of the atmospheric aerosol in Southern Norway." *Atmospheric Environment* 30(9): 1391-1405.
- Pakkanen, T.A., R.E. Hillamo et W. Maenhaut (1993). "Simple nitric acid dissolution method for electrothermal atomic absorption spectrometric analysis of atmospheric aerosol samples collected by a Berner-type low-pressure impactor." *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* 8: 79.
- Paoletti, L., M. Diociaiuti, B. De Berardis, S. Santucci, et al. (1999). "Characterisation of aerosol individual particles in a controlled underground area." *Atmospheric Environment* 33: 3603-3611.
- Pio, C.A., L.M. Castro, M.A. Cerquiera, I.M. Santos, et al. (1996). "Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest european coast." *Atmospheric Environment* 30(19): 3309-3320.
- Pope, C.A. III (1996). "Adverse health effects of air pollutants in a nonsmoking population." *Toxicology* 111: 149-155.
- Pope, C.A. III, D.W. Dockery et J. Schwartz (1995). "Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution." *Inhalation Toxicology* 7: 1-18.
- Rahmalan, A., M.Z. Abdullah, M.M. Sanagi et M. Rashid (1996). "Determination of heavy metals in air particulate matter by ion chromatography." *Journal of Chromatography A* 739: 233.
- Rao, A.K. et W.T. Whitby (1978). "Non-ideal collection characteristics of inertial impactors-II. Cascade impactors." *Journal of Aerosol Science* 9: 87-100.
- Renoux, A. et D. Boulaud (1998). *Les aérosols - physique et métrologie*. Paris, Lavoisier.
- Rodhe, H., P. Crutzen et A. Vanderpol (1981). "Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long-range transport." *Tellus* 33: 132-141.
- Rojas, C.M., P. Artaxo et R. Van Grieken (1990). "Aerosols in Santiago de Chile : a study using receptor modeling with X-ray fluorescence and single particle analysis." *Atmospheric Environment* 24B(2): 227-241.
- Roscoe, B.A. et P.K. Hopke (1981). "Comparison of weighted and un weighted target transformation rotations in factor analysis." *Computers & Chemistry* 5: 1-7.
- Saporta, G. (1990). *Description multidimensionnelle de données numériques : analyse en composantes principales. Probabilités, analyse des données et statistique*. G. Saporta. Paris, Technip: 159-186.
- Savoie, D.L. et J.M. Prospero (1982). "Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere." *Geophysical Research Letter* 9: 1207-1210.

Saxena, P. et C. Seigneur (1987). "On the oxydation of SO₂ to sulfate in atmospheric aerosols." *Atmospheric Environment* 21(4): 807-812.

Seinfeld, J.H. et S.N. Pandis (1998a). *Statistical Models. Atmospheric chemistry and physics*. J.H. Seinfeld et S.N. Pandis. New York, John Wiley & Sons: 1245-1288.

Seinfeld, J.H. et S.N. Pandis (1998b). *Wet deposition. Atmospheric chemistry and physics*. J.H. Seinfeld et S.N. Pandis. New York, John Wiley & Sons: 997-1074.

Sirois, A. (1998a). *Principal component analysis and other dimensionality reduction techniques : a short overview*. Quebec, Service de l'Environnement Atmosphérique.

Sirois, A. (1998b). *A very brief overview of Cluster Analysis*. Dorval, Atmospheric Environment Service, Canada.

Sitzmann, B., M. Kendall, J. Watt et I. Williams (1999). "Characterisation of airborne particles in London by computer-controlled scanning electron microscopy." *The Science of the Total Environment* 241: 63-73.

Sterckeman, T., F. Douay, N. Proix et H. Fourier (1996). *Programme de Recherches Concertées : Etude d'un secteur pollué par les métaux. Typologie et cartographie des sols, inventaire des polluants minéraux, étude de la migration verticale de Cd, Cu, Pb, Zn.*, Conseil Régional Nord-Pas de Calais - Secrétariat d'Etat à la Recherche - ISA - INRA.

Stevens, R.K. et T.G. Pace (1984). "Overview of the mathematical and empirical receptor models workshop." *Atmospheric Environment* 18(8): 1499-1506.

Sugimae, A. (1981). "Simultaneous multielement analysis of airborne particulate matter by ICP-OES." *ICP Information Newsletter* 6(12): 619.

Sugimae, A. et T. Mizoguchi (1982). "Atomic emission spectrometric analysis of airborne particulate matter by direct nebulization of suspensions into the inductively-coupled plasma." *Analytica Chimica Acta* 144: 205.

Swietlicki, E. et R. Krejci (1996). "Source characterisation of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109-110: 519-525.

Swietlicki, E., S. Puri, H.C. Hansson et H. Edner (1996). "Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques." *Atmospheric Environment* 30(15): 2795-2810.

Tinsley, D.A., A.R. Baron, R. Cristchley et R.J. Williamson (1983). "Extraction procedures for atomic absorption spectrometric analysis of toxic metals in urban dust." *International Journal of Analytical Chemistry* 14: 285.

Twomey, S. (1975). "Comparison of constrained linear inversion and iterative nonlinear algorithm applied to indirect estimation of particle size distributions." *J. Comput. Phys.* 18 : 188-200

Turner, J.R. et S.V. Hering (1987). "Greased and oiled substrates as bounce-free impaction surfaces." *Journal of Aerosol Science* 18(2): 215-224.

U.S. E.P.A. (1996a). *Sources and emissions of atmospheric particles. Air quality criteria for particulate matter*. U.S. E.P.A. Washington. 1: 194.

- U.S. E.P.A. (1996b). Physics and chemistry of particulate matter. Air quality criteria for particulate matter. U.S. E.P.A. Washington. 1: 194.
- Van Borm, W., L. Wouters, R. Van Grieken et F. Adams (1990). "Lead particles in an urban atmosphere : an individual particle approach." *The Science of the Total Environment* 90: 55-66.
- Vedal, S. (1997). "Ambient particles and health : lines that divide." *Journal of Air and Waste Management Association* 47: 551-581.
- Wang, C.F., M.F. Huang, E.E. Chang et P.C. Chiang (1996a). "Assessment of closed vessel digestion methods for elemental determination of airborne particulate matter by ICP-AES." *Analytical Sciences* 12(2): 201-207.
- Wang, C.F., T.T. Miau, J.Y. Perng, S.J. Yeh, et al. (1989). "Multi-element analysis of airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry." *Analyst* 114: 1067.
- Wang, C.F., J.Y. Yang et C.H. Ke (1996b). "Multi-element analysis of airborne particulate matter by various spectrometric methods after microwave digestion." *Analytica Chimica Acta* 320: 207.
- Watson, J.G., J.C. Chow et T.G. Pace (1991). *Chemical Mass Balance. Receptor modelling for air quality management*. P.K. Hopke. Amsterdam, Elsevier: 83-116.
- Whitby, K.T. et G.M. Sverdrup (1980). *California Aerosols : their physical and chemical characteristics. The character and origins of smog aerosols*. G.M. Hidy et al. New York, John Wiley: 477-517.
- Wolff, G.T. et P.E. Korsog (1989). "Atmospheric concentrations and regional source apportionments of sulfate, nitrate and sulfur dioxide in the berkshire mountains in western Massachusetts." *Atmospheric Environment* 23(1): 55-65.
- Yamashige, T., M. Yamamoto et H. Sunahara (1989). "Comparison of decomposition methods for the analysis of atmospheric particulates by atomic absorption spectrometry." *Analyst* 114: 1071.
- Zhang, X.Q., P.H. McMurry, S.V. Hering et G.S. Casuccio (1993). "Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and at the Grand Canyon." *Atmospheric Environment* 27A(10): 1593-1607.