



Etude de la composition physico-chimique, des sources émettrices et des effets sur la santé humaine des aérosols atmosphériques en zones rurales et urbaines en Afrique tropicale

Marie-Roumy Ouafo Mendo-Leumbe

► To cite this version:

Marie-Roumy Ouafo Mendo-Leumbe. Etude de la composition physico-chimique, des sources émettrices et des effets sur la santé humaine des aérosols atmosphériques en zones rurales et urbaines en Afrique tropicale. Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III; Université de Yaoundé I, 2017. Français. NNT : 2017TOU30402 . tel-03884306

HAL Id: tel-03884306

<https://theses.hal.science/tel-03884306>

Submitted on 5 Dec 2022

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Cotutelle internationale avec l'Université de Yaoundé I

Présentée et soutenue par :
OUAFO MENDO-LEUMBE MARIE-ROUMY

le 21 Novembre 2017

Titre :
ETUDE DE LA COMPOSITION PHYSICO-CHIMIQUE, DES SOURCES
EMETTRICES ET DES EFFETS SUR LA SANTE HUMAINE DES
AEROSOLS ATMOSPHERIQUES EN ZONES RURALES ET URBAINES
EN AFRIQUE TROPICALE

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED SDU2E : Océan, Atmosphère, Climat

Unité de recherche :
UMR 5560

Directeur/trice(s) de Thèse :
GALY-LACAUX Corinne, LIOUSSE Catherine
EKODECK Georges Emmanuel, SIGHA-NKAMDJOU Luc

Jury :
NDJIGUI Paul-Désiré, Professeur, Université de Yaoundé I, Président
GALY-LACAUX Corinne, IR/HDR, Laboratoire d'Aérologie, Rapporteur
EKODECK Georges Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I, Rapporteur
LIOUSSE Catherine, Directrice de Recherche, Laboratoire d'Aérologie, Rapporteur
SIGHA-NKAMDJOU Luc, Directeur de Recherche, IRGM, Rapporteur
YOBOUE Véronique, Professeur, Université Félix Houphouët-Boigny, Examinatrice
BRAUN Jean-Jacques, Directeur de Recherche, IRD, Examinateur
NJILAH Isaac KONFOR, MC, Université de Yaoundé I, Examinateur

Résumé

Les aérosols atmosphériques sont au cœur des préoccupations scientifiques du fait de leurs impacts avérés sur les changements climatiques globaux, la qualité de l'air et la santé humaine. De plus, le continent africain est une source importante d'aérosols atmosphériques à l'échelle globale : le Sahara et les zones sahéliennes représentent 30 % des sources d'émissions des poussières minérales et les feux de biomasse contribuent fortement aux émissions d'aérosols carbonés avec 70 % des zones de savane brûlées chaque année. Dans ses zones urbaines, l'Afrique connaît une pollution particulaire croissante du fait non seulement de la croissance démographique et l'exode rural importants entraînant une forte densité de la population au km², des revenus limités de la majeure partie de la population entraînant l'usage des feux domestiques comme technique culinaire, mais également du fait du peu de transports en commun et/ou de leur vétusté et l'augmentation des véhicules de tourisme de seconde main. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du programme INDAAF (International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in AFrica). Il a pour objectif d'étudier la physico-chimie des aérosols atmosphériques prélevés sur deux sites ruraux africains peu perturbés et représentatifs des écosystèmes de forêt (site de Nsimi au Cameroun) et de savane humide (site de Djougou au Bénin). Dans ce contexte, il a été fait les analyses de la composition chimique des aérosols prélevés hebdomadairement dans les fractions PM_{2.5} et PM₁₀ à Nsimi de mai 2004 à novembre 2009 et à Djougou de novembre 2005 à octobre 2009 afin de caractériser les variations saisonnières des concentrations des différentes espèces chimiques et d'identifier les principales sources contributrices en fonction des saisons. La contribution de chaque groupe d'espèce a été estimée par rapport à la concentration totale des aérosols. Les résultats obtenus ont permis (1) de mettre en évidence l'impact des paramètres climatiques sur les niveaux de concentration des espèces chimiques, la saison sèche présentant en général les plus importants ; (2) d'identifier les sources combustion de biomasse et de biocombustible, terrigène, biogénique et secondaire comme prédominantes en saison sèche et les sources biogénique, feux domestiques et phénomène de guttation en saison humide ; (3) de montrer l'impact de l'écosystème et de la situation géographique sur les émissions des aérosols : la source biogénique et la guttation sont plus importantes en forêt tandis que la source terrigène est plus importante en savane humide. Le second volet de cette thèse s'inscrit dans le programme POLCA (POLlution des Capitales Africaines). L'objectif principal a été de caractériser la pollution particulaire à Yaoundé, capitale du Cameroun, et d'étudier son impact toxicologique sur l'appareil respiratoire humain. Ce travail a permis de caractériser chimiquement à l'échelle saisonnière l'aérosol prélevé mensuellement de décembre 2012 à juillet 2013 et d'en déterminer les sources. En second lieu, divers tests de réponses biologiques des cellules épithéliales humaines exposées aux aérosols de Yaoundé ont permis de déterminer leur toxicité dans l'organisme humain en fonction des espèces chimiques les composant. Les résultats obtenus ont montré (1) l'impact de la taille et du nombre des particules de Yaoundé sur la toxicité : les plus fines induisant une plus forte expression de la réponse pro-inflammatoire des cytokines et des enzymes anti-oxydantes ; (2) l'impact de la composition chimique sur cette toxicité : les aérosols riches en matières organiques particulières induisant fortement l'expression des gènes du métabolisme des xénobiotiques, en particulier le CYP1A1.

Mots clés : Aérosols atmosphériques, écosystèmes de forêt et de savane humide, composition physico-chimique, sources, impact santé, zones rurales et urbaine, Afrique tropicale.

Abstract

Atmospheric aerosols are at the heart of scientific concern due to their impacts established but not yet mastered on global climate change, air quality and human health. Moreover, Africa is known as a major responsible of atmospheric aerosols' production at the global scale: Sahara and Sahel zones represent 30 % of emission sources of mineral dust, and biomass burning contribute significantly to carbonaceous aerosols emissions with 70 % of savanna area burned each year. In its urban areas in general and its capitals in particular, Africa is a large and increasing particulate pollution due not only to population growth and significant rural exodus leading to high population density per square kilometer, limited income for the major part of population resulting in the use of domestic fires as a culinary technique, but also due to the reduction of public transportation (busses) and/or their age and the increase of second-hand personal vehicles. This research is part of INDAAF program (International Deposition Network to study and Atmospheric chemistry in Africa). It aims to study the physics and chemistry of atmospheric aerosol collected on two undisturbed African rural sites, representative of forest ecosystems (Nsimi site Cameroon) and humid savannas (Djougou site Benin). In this context, we analyzed the chemical composition of aerosols collected weekly in the PM_{2.5} and PM₁₀ fractions in Nsimi, from May 2004 to November 2009 and in Djougou, from November 2005 to October 2009 in order to characterize the seasonal variations of different concentrations of chemical species and to identify the main sources contributing to the seasons. The contribution of each group of species was estimated from the total concentration of the aerosol. The results obtained allowed (1) to highlight the impact of climatic parameters on the concentration levels of the chemical species, with the dry season having the most important impact in general ; (2) to identify biomass combustion sources and biofuel, terrigenous, biogenic, secondary as well as predominant in the dry season and biogenic sources, domestic fires and guttation phenomenon in the wet season ; (3) to show the impact of the ecosystem and the location on emissions of aerosols: biogenic source and guttation are higher in the forest while terrigenous source is higher in wet savannah. The second part of my thesis is a part of the program POLCA (POLLution African Capitals). The main objective was to characterize particulate pollution in Yaounde, capital of Cameroon, and to study its toxicological impact on the human respiratory system. This work allowed to chemically characterize on a seasonal basis aerosols collected monthly from December 2012 to July 2013 and identify the sources. Furthermore, various tests on biological responses of human epithelial cells exposed to Yaounde aerosols were used to determine their toxicity in humans based on the component chemical species. The results showed (1) the impact of the size and number of Yaounde's particles on toxicity: the finer inducing a stronger expression of the pro-inflammatory cytokine response and anti-oxidant enzymes; (2) the impact of the chemical composition on this toxicity: aerosols with important quantities of particulate organic matter strongly induce gene expression of the metabolism of xenobiotics, especially CYP1A1.

Keywords : Atmospheric aerosols, forest and humid savannah ecosystems, physico-chemical composition, sources, health impact, rural and urban areas, tropical Africa.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse qui tire à sa fin, pour moi ne représente pas seulement un exercice intellectuel, mais également une histoire de vie. Cette aventure humaine qui a débuté en mai 2004 avec mon intégration dans le réseau INDAAF (ex- IDAF) n'aurait pu arriver à son terme sans le soutien et la confiance d'un grand nombre de personnes. Je tiens à les remercier ici chaleureusement. J'en oublierai certainement quelques unes et je les prie de m'en excuser par avance.

Cette étude a été réalisée en alternance au Laboratoire d'Aérodologie (LA, Toulouse, France) et au Laboratoire de Géologie de l'Ingénieur et d'Altérodologie (Yaoundé, Cameroun). Que les directeurs et les personnels de ces diverses structures veuillent bien accepter mes très sincères remerciements pour l'accueil qui m'a été réservé, et les facilités qui m'ont été accordées pour mon travail.

Mes remerciements vont particulièrement aux Pr. Frank ROUX et Céline MARI, ex- directeur et directrice en fonction du Laboratoire d'Aérodologie ; au Pr. G. Emmanuel EKODECK et au Dr. Vincent ONANA, ex- directeur et directeur en fonction du Laboratoire de Géologie de l'Ingénieur et d'Altérodologie ; aux Pr. Patrick MASCART et Généviève SOUCAIL, ex-directeur et directrice de l'Ecole Doctorale SDU2E ; aux dames Marisa et Cathala, secrétaire du LA et secrétaire de l'Ecole Doctorale SDU2E.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude à mes directeurs de thèse, Corinne GALY-LACAUX au Laboratoire d'Aérodologie et G. Emmanuel EKODECK au Laboratoire de Géologie de l'Ingénieur et d'Altérodologie.

Dr. GALY-LACAUX, coordinatrice du réseau INDAAF, je ne trouve pas de mots pour vous exprimer toute ma reconnaissance. Votre aide précieuse, votre soutien inestimable et votre témérité m'ont permis d'aller au bout de ce travail. Entre mon initiation à la chimie des aérosols atmosphériques (domaine tout à fait nouveau pour moi), mes multiples pauses, la gestion de mes dossiers d'inscription, vous avez toujours fait preuve d'une grande patience et d'une grande compréhension. Merci pour votre appui scientifique, le suivi attentif de mes travaux sans oublier votre grande disponibilité et vos qualités humaines.

Je remercie très sincèrement le Pr. EKODECK, d'avoir accepté de diriger cette thèse malgré ses multiples occupations. Je vous suis très reconnaissante d'avoir toujours été disponible chaque fois que j'ai sollicité votre accompagnement, même au-delà du cadre de ce travail.

Je tiens également à remercier mes co-encadrants de thèse, Catherine LIOUSSE au Laboratoire d'Aérodologie et Luc SIGHA-NKAMDJOU à l'IRGM.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Dr. LIOUSSE de m'avoir non seulement intégrée dans l'équipe EDI « Emissions-Dépôts-Impacts » du LA, mais également dans le programme POLCA, cadre dans lequel nous avons implémenté les études toxicologiques développées

dans ce travail. Votre expertise inestimable aura permis d'améliorer la qualité de ce travail. Merci pour votre appui scientifique et votre disponibilité.

J'exprime ma profonde gratitude au Dr. SIGHA-NKAMDJOU, mon père spirituel, de m'avoir insufflée son amour pour la science et de m'avoir permis de rentrer dans le réseau INDAAF. Vos conseils, vos encouragements et votre confiance m'ont accompagnée tout au long de mes études universitaires. Je vous en suis très reconnaissante. Je remercie également le Dr. SIGHOMNOU Daniel, mon deuxième père spirituel, pour ses conseils judicieux et ses encouragements qui m'ont permis de trouver un juste milieu entre ma vie familiale et mon travail de thèse.

J'exprime ma reconnaissance à l'endroit du Pr. Ndam Ngoupayou pour m'avoir toujours encouragée à aller jusqu'au bout de ce travail.

Je remercie le Pr. Jean-Pierre LACAUX, coordonateur du programme INDAAF en 2004, de m'avoir intégrée dans le réseau.

Je remercie également tous les chercheurs de l'équipe EDI du Laboratoire d'Aérodynamique pour leur soutien, leurs conseils. Je pense en particulier à Véronique PONT dont l'expertise scientifique et la mise à disposition de données m'auront aidée à améliorer la qualité de mon travail. Merci à Claire Delon, Corinne Jambert, Dominique Serca, Marc Mallet...pour le dynamisme et la bonne ambiance qui prévaut au sein de l'équipe. Je pense également à Robert ROSSET, grand amoureux de la science rompu à la tâche, malheureusement décédé.

La somme des travaux de terrain et d'analyses ne saurait aboutir sans les nombreuses collaborations. J'ai ainsi une pensée pour le repos de l'âme de Mathieu ZANG MEKA'A, ancien observateur du site INDAAF à Nsimi/Zoétéélé. Je pense également à Mathurin l'observateur actuel. Je remercie particulièrement Alfred MOULIOM, pour avoir pris le relais du suivi des échantillonnages à Nsimi depuis novembre 2010. Je remercie Dr. Aristide AKPO, responsable scientifique du site de Djougou au Bénin.

Après le travail de terrain, vient celui de laboratoire qui est tout aussi un monde d'aventure. Que de choses apprises et de moments agréables passés entre le DRI avec Pierre CASTERA (LA), la chromatographie avec Eric GARDRAT (LA), la coulométrie avec Benjamin GUINOT (LA) et l'ICP-MS (GET) avec Cyril ZOUITEN, Frédéric CANDAUDAP et toute l'équipe de la salle blanche. Je pense aussi à Christelle CHIRON qui a remplacé Castéra. J'ai également passé des moments agréables au Laboratoire LCTC, sous la houlette d'Armelle BAEZA et son équipe, ainsi qu'avec Micky.

J'exprime ma reconnaissance à l'endroit de l'IRD (Institut de Recherches pour le Développement) pour avoir financé mes séjours à Toulouse et à INDAAF pour le financement complémentaire au Cameroun. Je remercie le Directeur de l'IRGM, Dr. Hell et tout le

personnel administratif en particulier sa secrétaire et Mme Tchami pour m'avoir accueillie dans cet institut dans le cadre de ce travail de thèse. Je remercie également tout le personnel de l'IRD Yaoundé pour sa sympathie, sa disponibilité et sa diligence.

Je fais un coucou aux dames ROSSI et IZARIE, responsables du service de scolarité de l'UPS et Mme GEMINIANO du service des relations internationales pour avoir galéré avec moi dans la constitution de mes dossiers d'inscription et pour leur disponibilité.

Je remercie mes collègues du Département des Sciences de la Terre, de la Faculté des Sciences de l'Université de Douala pour l'ambiance bonne enfant qui prévaut au sein du Département. Je remercie tout particulièrement mon Chef de Département Pr. NTAMAK pour avoir donné son aval pour mes déplacements liés à ce travail.

J'adresse un merci particulier à Micheline MBATCHOU, Thierno DOUMBIA, Marcellin ADON, Eric ASSAMOI, Joëlle YUEGO, Evelyne TOURE et Eloïse MICHAUD pour les moments agréables passés ensemble. A Thierno, je dis également merci pour les échanges scientifiques et la formation à l'utilisation de logiciels.

Toute ma reconnaissance va à l'endroit de ma famille : parents, frères et sœurs pour leurs prières, leur soutien permanent et leurs encouragements qui m'ont toujours accompagnée.

Je remercie également ma belle-famille pour son soutien. Je pense en particulier à ma belle-mère Antoinette SONGWAH qui a veillé sur mes enfants chaque fois que le besoin s'était fait ressentir.

A mon époux Olivier LEUMBE et à mes enfants Franck Alex, Anais Tayra, Yannick et Sara, vous avez supporté et enduré mes absences à répétition. Vous m'avez soutenue dans cette épreuve plus que quiconque. Vous avez été pour moi une grande source de motivation. Merci pour Tout ! Je remercie également de tout cœur ma petite sœur Herbette MASSOH pour avoir fait preuve de grande abnégation et avoir tenu tous les rôles pendant mes longues absences.

Pour finir, je dirais simplement merci à tous ceux qui, de près comme de loin, ont contribué à la réussite de ce travail de recherche.

Je dis merci au Seigneur, sans qui rien n'aurait été possible.

SOMMAIRE

• LISTE DES FIGURES	3
• LISTE DES TABLEAUX	9
• LISTE DES ABREVIATIONS	13
• INTRODUCTION GENERALE	18
• CHAPITRE I : LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES	24
I.1. Définition des aérosols.....	25
I.2. Mécanismes de formation et tailles de les aérosols atmosphériques	26
I.3. Principales sources d'émissions des aérosols : focus sur l'Afrique	30
I.3.1. Sources naturelles	31
I.3.2. Sources anthropiques.....	34
I.4. Impact des aérosols	38
I.4.1. Impact sur le climat.....	39
I.4.2. Impact sur l'environnement.....	43
I.4.3. Impact sur la santé humaine	43
I.5. Etudes antérieures faites en Afrique de l'Ouest et Centrale.....	50
• CHAPITRE II : CADRE EXPERIMENTAL DE L'ETUDE	53
II.1. Présentation et objectifs des programmes INDAAF (ex-IDAF) et POLCA	54
II.1.1. Programme INDAAF	54
II.1.2. Programme POLCA.....	57
II.2. Situation géographique des sites de mesures.....	59
II.2.1. Circulation atmosphérique générale au-dessusdu continent africain	59
II.2.2. Description des différents sites d'échantillonnage	60
II.3. Protocoles de collecte et analytique	71
II.3.1. Echantillonnage des aérosols sur filtres	71
II.3.2. Les différentes techniques analytiques.....	76
• CHAPITRE III : COMPOSITION CHIMIQUE DE L'AEROSOL ATMOSPHERIQUE A NSIMI (ZOETELE AU CAMEROUN)	87
III.1. Paramètres climatiques.....	88
III.2. Variations saisonnières des concentrations des différentes espèces	90
III.2.1. Espèces carbonées	90
III.2.2. Espèces ioniques	101

III.2.3. Métaux en traces	107
III.2.4. Spéciation chimique et concentration ambiante de PM10.....	111
• CHAPITRE IV : COMPOSITION CHIMIQUE ET SOURCES DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES A DJOUGOU (BENIN)	118
IV.1. Paramètres climatiques	119
IV.2. Variations saisonnières des concentrations des différentes espèces.....	120
IV.2.1. Espèces carbonées.....	121
IV.2.2. Espèces ioniques.....	127
IV.2.3. Métaux en traces	132
IV.2.4. Spéciation chimique et concentration ambiante de PM2.5 et PM10	135
• CHAPITRE V : POLLUTION DES CAPITALES AFRICAINES ET IMPACT SUR LA SANTE : CAS DE YAOUNDE (CAMEROUN)	142
V.1. CARACTERISATION CHIMIQUE ET ETUDE DES SOURCES DE L'AEROSOL YAOUNDE.....	144
V.1.1. Concentration gravimétrique des aérosols.....	144
V.1.2. Composition chimique des aérosols	147
V.1.3. Spéciation chimique des aérosols de Yaoundé.....	160
V.2. ETUDE DE L'IMPACT TOXICOLOGIQUE DE L'AEROSOL ATMOSPHERIQUE A YAOUNDE.....	162
V.2.1. Zoom sur les biomarqueurs d'exposition et d'effets d'exposition impliqués dans l'étude de la toxicité des aérosols atmosphériques de Yaoundé.....	164
V.2.2. Rôle des caractéristiques physico-chimiques et saisonnières des particules atmosphériques de Yaoundé dans les effets biologiques induits sur des cellules épithéliales bronchiques humaines.....	167
• CONCLUSION GENERALE	180
• REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	190
• ANNEXES	209

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Distribution de taille typique des aérosols, et processus à l'œuvre dans la dynamiques des aérosols (Bebout <i>et al.</i> , 2013).....	28
Figure 1.2 : Modèle ORISAM-TM4 ; Masse régionale d'aérosol/classe de taille (Gg), (sol-40hPa)) Juin-Juillet- Août (Guillaume, Liousse <i>et al.</i> , 2007, Liousse <i>et al.</i> , 2010).....	31
Figure 1.3 : Soulèvement des poussières désertiques sous l'action du vent.....	34
Figure 1.4 : Feu de biomasse en zone de savane.....	36
Figure 1.5 : Usage de biocombustible pour la cuisson	37
Figure 1.6 : Emission de fumée par un véhicule à moteur essence.....	37
Figure 1.7 : Impact des aérosols atmosphériques sur la santé humaine et les processus globaux.....	39
Figure 1.8 : Impact radiatif des principaux gaz à effet de serre et aérosols (GIEC, rapport 2014).....	42
Figure 1.9 : Evolution de l'albédo d'un nuage en fonction de la densité en nombre et du rayon effectif des gouttes (distribution mono dispersée) (Sportisse, 2008).....	42
Figure 1.10 : Pyramide de la santé des populations affectées par la pollution due aux particules.....	47
Figure 1.11 : Dispersion des particules dans le système respiratoire humain.....	47
Figure 2.1 : Sites de mesures du réseau INDAAF et sites partenaires.....	56
Figure 2.2 : Réseaux sol de suivi long terme de la composition chimique de l'atmosphère– Contribution au programme Global Atmospheric Watch/ WMO- Mesures standardisées normes internationales.....	57
Figure 2.3 : Différents sites de mesures du programme POLCA.....	58
Figure 2.4 : circulation générale au dessus de l'Afrique en fonction de la position du FIT et de la Convergence Inter-Océanique.....	60
Figure 2.5 : Carte de localisation du site de Djougou au Bénin.....	62
Figure 2.6 : Localisation et instruments d'échantillonnages du site INDAAF de Nsimi/Zoétéélé sous forêt au Cameroun.....	63
Figure 2.7 : site de prélèvement à Yaoundé Collecte d'aérosols à l'aide d'impacteur bas volume (SIOUTAS) sur une plateforme extérieure (balcon) d'un immeuble de Yaoundé.....	64

Figure 2.8 : Dispositif pour la collecte d'aérosols atmosphériques avec discrimination en taille et en composition chimique.....	73
Figure 2.9 : Composantes de la tête de coupure destinée aux prélèvements de particules atmosphériques de diamètre inférieur à 10 µm.....	73
Figure 2.10 : Filtre en ligne.....	73
Figure 2.11 : Schéma du sioutas (a) monté, (b) démonté et de ses (c) différents étages et tailles de collecte.....	75
Figure 2.12 : Echantillons prélevés sur le site de Yaoundé durant la période de mesure de décembre 2012 à août 2013.....	75
Figure 2.13 : Schéma présentant (a) le four de brûlage du filtre de quartz ; (b) l'analyseur de carbone suivant la méthode thermo-optique (DRI) ; (c) le support de l'échantillon au cours de l'analyse et (d) le thermogramme issu de l'analyse d'un échantillon.....	79
Figure 2.14 : Schéma montrant a) le four de précombustion des filtres quartz destinés à l'analyse de EC et (b) analyseur de carbone selon la méthode thermique.....	80
Figure 2.15 : Les cinq dernières participations (2005-2009) du laboratoire d'Aérodologie aux tests d'intercomparaison de l'OMM.....	82
Figure 2.16 : Instruments et appareil utilisés pour la minéralisation des échantillons destinés à l'ICP-MS ; (a) liner de 100 ml monté (gauche) et ses différentes parties (droite) ; (b) carroussel contenant 12 liners de 100 ml ; (c) micor-onde pour le chauffage des échantillons.....	84
Figure 3.1 : Variations saisonnières des hauteurs des précipitations (mm) enregistrées sur le site de Nsimi de 2004 à 2007.....	89
Figure 3.2 : Concentrations chimiques (µg/m ³) hebdomadaires de OC, EC et le rapport CO/CE enregistrées à Nsimi dans les fractions PM _{2.5} et PM ₁₀	91
Figure 3.3 : Variations saisonnières de CO et CE dans les fractions a) PM _{2.5} et b) PM ₁₀ entre 2004 et 2009 à Nsimi.....	99
Figure 3.4 : Régression linéaire saisonnière entre CO et CE pour PM _{2.5} et PM ₁₀ sur le site de Nsimi.....	100
Figure 3.5 : Balances ioniques saisonnières de PM _{2.5} et PM ₁₀ de mai 2004 à novembre 2009 sur le site de Nsimi.....	106
Figure 3.6 : Contribution saisonnière en pourcentage de chaque groupe d'éléments dans la fraction PM ₁₀ des aérosols de Nsimi.....	114

Figure 4.1 : Précipitations mensuelles (mm), températures moyennes (°c), humidité relative (%), vitesse (m.s^{-1}) et direction (°) des vents à Djougou de 2005 à 2009.....	120
Figure 4.2 : Concentrations hebdomadaires de CO et CE et rapport CO/CE obtenues à Djougou pour les fractions PM2.5 et PM10 entre novembre 2005 et octobre 2009.....	126
Figure 4.3 : Variations temporelles des concentrations des espèces ioniques mesurées à Djougou de novembre 2005 à octobre 2009 dans les tailles PM2.5 et PM10.....	130
Figure 4.4 : Facteurs d'enrichissement des éléments à Djougou (février 2006-octobre 2009)...	135
Figure 4.5 : Concentrations saisonnières et annuelles en masse des espèces dans les fractions PM2.5 et PM 10 à Djougou.....	138
Figure 4.6 : Time series of PM2.5 and PM10 mass concentration at Djougou from November, 2005 to October, 2009.....	139
Figure 4.7 : comparison between fine and coarse concentrations and AOD (Aerosol Optical Depth) from November 2005 to May 2007.....	139
Figure 5.1 : Variation temporelle des concentrations massiques moyennes mensuelles par classe de taille des aérosols prélevés à Yaoundé.....	146
Figure 5.2 : Variations moyennes diurnes de BC à Yaoundé en juin 2004 et septembre 2010 enregistrées à l'aide de l'Aéthalomètre.....	153
Figure 5.3 : Variation des concentrations moyennes mobiles journalières de BC enregistrées à Yaoundé sur le mois de juin 2004.....	153
Figure 5.4 : Comparaison des concentrations de BC mesurées à Yaoundé en juin 2004, en septembre 2010 et en 2013 (décembre 2012 à août 2013) avec celles enregistrées dans quelques capitales en Afrique, en Europe et en Asie.....	154
Figure 5.5 : Contribution saisonnière par taille des espèces ioniques composant l'aérosol de Yaoundé.....	157
Figure 5.6 : Spéciation chimique en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des aérosols de Yaoundé en fonction des saisons et des différentes fractions.....	161
Figure 5.7 : Carte mondiale de la pollution par les matières particulaires de taille inférieure à $10\text{ }\mu\text{m}$ (Panday <i>et al.</i> , 2002).....	163

Figure 5.8 : Carte à l'échelle globale des décès prématurés liés aux risques environnementaux (OECD, 2012).....	163
Figure 5.9 : Etude de la sécrétion d'IL-6 (A) et d'IL-8 (B) par les cellules NCI-H 292, mesurée par technique ELISA suite aux traitements de 24h en présence des particules H-C, H-F, H-UF, S-C, S-F, et S-UF de 1 à 10 µg/cm ²	172
Figure 5.10 : Etude de l'expression des gènes de la réponse pro-inflammatoire d'IL-6 (A) et IL-8 (B) dans les cellules NCI-H 292 par technique RT-qPCR suite aux traitements de 24h en présence des particules H-C, H-F, H-UF, S-C, S-F, et S-UF.....	173
Figure 5.11 : Etude de l'expression des gènes du métabolisme des xénobiotiques NQO1(A), CYP1A1 (B) et HO-1 (C) dans les cellules NCI-H 292 par technique de RT-qPCR suite aux traitements de 24h en présence des particules H-C, H-F, H-UF, S-C, S-F, et S-UF.....	174
Figure 5.12 : Résultats d'une expérience de test DTT effectué en présence de 8 à 80 µg/ml de particules de Yaoundé, exprimé en concentration de DTT réduit.....	177
Figure 5.13 : Représentation semi-quantitative du pourcentage de forme relâchée pour chaque condition. Les plasmides sont mis en contact avec 25 ou 100 µg/ml, en présence ou en absence de 0.4 mM d'H ₂ O ₂ durant 6h.....	178
Figure 5.14 : Comparaison des concentrations PM10 (µg/m ³) sur les sites étudiés (Yde : Yaoundé, Djo : Djougou, Nsi : Nsimi-Zoétélé) en fonction des saisons (D : Dry season, W : wet season).....	183

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Comparaison des propriétés des particules en fonction de leurs tailles.....	29
Tableau 1.2 : Flux d'émission de particules d'aérosols en masse ($Tg.an^{-1}$) (Delmas <i>et al.</i> 2005).....	38
Tableau 1.3 : Conséquences de l'exposition aux particules sur la santé (WHO, 2006).....	44
Tableau 2.1 : Zoom sur les différentes techniques analytiques, les espèces chimiques déterminées et les laboratoires impliqués.....	76
Tableau 2.2 : Procédures et paramètres analytiques en chromatographie ionique.....	81
Tableau 3.1 : Hauteur des précipitations (mm), températures moyennes ($^{\circ}C$), humidité relative (%), vitesse ($m.s^{-1}$) et direction ($^{\circ}$) des vents enregistrées à Nsimi de 2004 à 2007.....	90
Tableau 3.2 : Concentrations moyennes saisonnières et valeurs extrêmes par taille (PM _{2.5} et PM ₁₀) des éléments chimiques composant les aérosols atmosphériques prélevé à Nsimi entre mai 2004 et novembre 2009.....	98
Tableau 3.3 : Valeurs minimales, moyennes, maximales saisonnières du rapport CO/CE et pourcentages moyens saisonniers du carbone organique secondaire (SOC) enregistrés sur le site de Nsimi d'avril 2004 à novembre 2009 dans les tailles PM _{2.5} et PM ₁₀	101
Tableau 3.4 : Valeurs des rapports obtenues entre le sodium utilisé comme traceur de source marine et les principaux ions composant l'eau de mer et leurs valeurs standards.....	104
Tableau 3.5 : Coefficients de corrélation (r) entre le calcium utilisé comme traceur de source terrigène et les éléments pouvant être influencés par cette source.....	104
Tableau 3.6 : Concentrations moyennes et valeurs extrêmes saisonnières et annuelles des métaux de la fraction PM ₁₀ composant les aérosols atmosphériques prélevés à Nsimi entre mai 2004 et octobre 2004.....	109
Tableau 3.7 : Coefficients de corrélation (r) entre les espèces métalliques et l'aluminium mesurés sur les échantillons de Nsimi entre mai et octobre 2004.....	114

Tableau 4.1 : Concentrations saisonnières moyennes, minimales et maximales des espèces carbonées, ioniques et métaux mesurés dans l'aérosol de Djougou.....	125
Tableau 5.1 : Masse gravimétrique et pourcentage massique en fonction des saisons et par classe de taille des échantillons prélevés sur les sites POLCA.....	146
Tableau 5.2 : Concentrations moyennes saisonnières par classe de taille des éléments chimiques composant l'aérosol de Yaoundé.....	152
Tableau 5.3 : Valeurs des rapports obtenues entre le sodium utilisé comme traceur de source marine et les principaux ions composant l'eau de mer et leurs valeurs standards...	160
Tableau 5.4 : Coefficients de corrélation (r) entre le calcium utilisé comme traceur de source terrigène et les éléments pouvant être influencés par cette source.....	160
Tableau 5.5 : Valeurs moyennes et écartypes du rapport K^+/EC par classe de taille en fonction des saisons enregistrés sur le site de Yaoundé de décembre 2012 à juillet 2013.....	160

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

A/F: Acide acétique /Acide formique

ADN: Acide désoxyribonucléique

AERONET: Aerosol Robotic NETwork

AMMA: Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine

AOD: Aerosol Optical Depth

AOS: Aérosols Organiques Secondaires

AOT: Aerosol Optical Thickness

ARE: Anti-oxydant Response Element

ARNm: Acide ribonucléique messenger

BC: Black Carbon

BPCO: Broncho-Pneumopathie Chronique Obstructive

BVET: Bassins Versants Expérimentaux Tropicaux

CE: Carbone Élémentaire

CEC: Capacité d'Echange Cationique

CO: Carbone Organique

COS: Carbone Organique Secondaire

COV: Composés Organiques Volatils

CYP1A1: Cytochrome P 450 1A1

DACCIWA: Dynamics Aerosol Chemistry Cloud Interactions in West Africa

DEBITS: DEposition of Biogeochemically Trace Species

DRI: Desert Research Institute

DTT: Dithiothréitol

EAO: Espèces Activées de l'Oxygène

ELISA: Enzyme Linked Immuno-Sorbent Assay

EXPRESSO: Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants

FE: Facteur d'Enrichissement

FIT: Front InterTropical

FOS/DECAFE: Fire Of Savannas/Dynamique Et Chimie Atmosphérique en Forêt Equatoriale

GAW: Global Atmospheric Watch

GES: Gaz à Effet de Serre

GET: laboratoire de Géosciences de l'Environnement de Toulouse

GIEC: Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat

GM-CSF: Granulocyte Macrophage - Colony Stimulating Factor

HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HO-1: Hème Oxygénase

ICP-AES: Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma

ICP-MS: Spectrométrie de Masse Induite par Couplage Plasma

IL-6: Interleukine 6

IL-8: Interleukine 8

INDAAF: International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa

INSU: Institut National des Sciences de l'Univers

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change

IRD: Institut de Recherche pour le Développement

IRGM: Institut de Recherches Géologiques et Minières

LA: Laboratoire d'Aérodologie

LISA: Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

MOP: Matières Organiques Particulaires

NADPH: Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate

NO_x: Composés azotés

NQO-1: La NADPH quinone oxydoréductase 1

OCDE: Organisation de Coopération et de Développement Economique

OMM: Organisation Mondiale de la Météorologie

OMS: Organisation Mondiale de la Santé

ORE: Observatoire de Recherche en Environnement

PI: Principal Investigateur

PIXE: Spectrométrie d'Emission X Induite par Protons

PM: Particulate Matter

PM10: Matière particulaire de diamètre aérodynamique inférieur à 10 micromètres

PM2.5: Matière particulaire de diamètre aérodynamique inférieur à 2.5 micromètres

PO: Potentiel Oxydant

POLCA: POLLution des Capitales Africaines

RT-qPCR: Retro-Transcription- Polymerase Chain Reaction

SAFARI: Southern African Regional Science Initiative

SAG TAD: Scientific Advisory Group, Total Atmospheric Deposition

SDT: Sahelian Dust Transect

SOD-1: Superoxyde dismutase de forme cytosolique et nucléaire associée au cuivre et au zinc

SOD-2: Superoxyde dismutase de forme mitochondriale associée au managnèse

SOD-3: Superoxyde dismutase de forme extracellulaire

TSP: Total Suspended Particles

UV: UltraViolets

XRE: Xenobiotic Response Element

XRF: Spectrométrie de Fluorescence X

INTRODUCTION

Pourquoi s'intéresser à la chimie des aérosols ?

Depuis son origine, l'atmosphère terrestre a subi des évolutions physico-chimiques à fortes incidences climatiques, qui ont entraîné l'apparition ou la disparition d'espèces vivantes. Cette évolution qui était jusque là naturelle, se voit depuis quelques décennies accentuées par l'action anthropique qui se traduit par l'augmentation dans l'atmosphère d'éléments polluants tels que les gaz à effet de serre (GES), les gaz à courte durée de vie et les aérosols. Dans l'hémisphère nord, cet impact anthropique a été manifeste dès les années 1850. Par contre, c'est environ un siècle plus tard qu'il apparaît en Chine et en Afrique (Junker et Liousse, 2008). En effet, l'atmosphère est un réservoir de gaz et de particules, solides et/ou liquides. Ce réservoir est à l'interface entre l'espace, d'où provient la lumière du soleil, et la surface du globe. Pour les espèces vivant sur Terre, l'atmosphère joue plusieurs rôles absolument cruciaux pour leur survie : la régulation de la température de surface, l'effet de serre, la filtration des rayons UV du soleil, la formation des précipitations, la production de l'oxygène, etc. Comprendre l'ensemble des mécanismes entrant en jeu dans le système atmosphérique devient alors fondamental pour prévoir l'avenir de ceux qui en dépendent. Prévoir cet avenir est aussi un enjeu crucial dans la mesure où, il est désormais acquis que l'homme influence de manière conséquente ces mécanismes, essentiellement par les émissions des composés gazeux et des aérosols qui entraînent la modification de la composition chimique de l'atmosphère avec des impacts environnementaux. Cette assertion est validée par le GIEC en 2013 qui stipule que l'apport humain au forçage radiatif global est largement avéré. Si les émissions et les effets des composés gazeux sont aujourd'hui largement maîtrisés et règlementés dans certaines régions du monde, il n'en est pas de même pour les polluants particuliers dont l'étude constitue un véritable challenge, car ces derniers présentent une nature complexe, qu'il s'agisse de leurs sources (hétérogènes au niveau spatial et temporel) de leurs mécanismes de formation (aérosols primaire et secondaire), de leur composition chimique ou de leurs mesures. Pourtant on sait que la présence d'aérosols dans l'atmosphère agit non seulement sur le bilan radiatif terrestre par effet de refroidissement ou de réchauffement du climat (GIEC, 2013 ; Komkoua Mbienda *et al.*, 2017), sur le cycle de l'eau (Komkoua Mbienda *et al.*, 2017), les écosystèmes et le bâti, mais également sur la santé humaine (OMS, 2005 ; Val *et al.*, 2013).

Localement, la présence de particules dans l'air engendre des effets néfastes sur la santé des populations (Brunekreef and Holgate, 2002) et sur le patrimoine construit (Favez *et al.*, 2006). A l'échelle régionale, elle est responsable d'altérations des écosystèmes (Lovejoy et Hannah, 2007). Enfin, de l'échelle locale à l'échelle globale, elle engendre la modification du climat et du cycle de l'eau (GIEC, 2007). Ces effets des particules sur le climat, l'environnement et la santé, sont fonction non seulement de leur taille, mais également de leur composition chimique, et donc de leurs sources et processus de transformations (dégradations chimiques, coagulation, ...) intervenant au cours de leur transport. On sait aussi que le calcul des impacts environnementaux est intimement lié à la composition chimique des aérosols et à sa distribution en taille, impactant directement ses propriétés radiatives, hygroscopiques, etc. Par exemple, le rapport refroidissement/réchauffement des aérosols dépendra en partie du pourcentage relatif des espèces chimiques en présence et de leur taille. De même, le carbone organique particulaire joue un rôle important dans l'impact inflammatoire des aérosols de combustion (Val *et al.*, 2013).

Pourquoi étudier la pollution particulaire ?

D'après l'OMS en 2002, la pollution de l'air fait peser une menace importante sur le plan sanitaire partout dans le monde. En 2006, elle affirme que les aérosols sont la composante de la pollution atmosphérique la plus dangereuse pour la santé humaine, spécialement dans les pays en voie de développement. Selon une évaluation de la charge de morbidité due à la pollution de l'air réalisée par l'OMS (2005), environ 3 millions de décès prématurés peuvent chaque année être attribués aux effets de la pollution de l'air extérieur dans les villes et de la pollution de l'air à l'intérieur des habitations (due à l'usage des combustibles solides tels que le charbon et le bois), soit environ 6 % de tous les décès annuels. Plus de la moitié de cette charge de morbidité étant supportée par les pays en voie de développement. Il est maintenant connu que même des concentrations faibles à modérées des particules dans l'air ont un impact sur la santé. En effet, un rapport de 2009 de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire, de l'Environnement et du Travail concernant les effets des particules sur la santé (Mullot *et al.*, 2009) montre qu'il n'existe pas de seuil de concentration des particules fines dans l'air ambiant au-dessous duquel il n'y aurait pas d'impact sanitaire. Elle précise que des expositions fréquentes à des niveaux modérés sont plus dangereuses qu'une exposition

occasionnelle à des pics de concentrations. Selon eux, seuls 3 % des impacts sanitaires seraient causés par de fortes concentrations en particules. Les épidémiologistes de l'Institut français de Veille Sanitaire définissent quant à eux l'impact de l'exposition aux particules comme étant "du même ordre que le tabagisme passif" (Medina, 2007).

Suivant l'OCDE, la pollution liée aux particules serait la première cause de mortalité devant les questions d'eau potable et de malaria.

Quelle est la contribution de l'Afrique ?

La chimie atmosphérique de l'Afrique tropicale est reconnue comme très active, d'une part du fait de son flux important de radiations solaires, de ses températures et son humidité relative élevées, lesquelles sont à l'origine d'une activité photochimique intense tout le long de l'année, d'autre part du fait des émissions importantes de matières particulaires et à l'intense source de pollution de cette région. En effet, le continent africain est connu pour être la plus grande source à l'échelle globale d'aérosols minéraux (près de 30 % des poussières minérales en suspension dans l'atmosphère ont comme source le Sahara et les zones désertiques proches) (Delmas *et al.*, 2005; Laurent *et al.*, 2008; Haywood *et al.*, 2008; Marticorena *et al.*, 2010), mais aussi d'aérosols provenant de feux domestiques et de biomasse dont l'intensité peut être comparée à celle des émissions issues des combustibles fossiles dans les pays développés (Cachier *et al.*, 1989; Lioussse *et al.*, 1996; Andreae and Merlet, 2001, Lioussse *et al.*, 2010). En Afrique de l'Ouest, les premières études sur la composition chimique des aérosols feux à Lamto (programme DECAFE), feux à Djougou (programme AMMA) et pollution anthropique en ville à Bamako et à Dakar (POLCA). Les études d'impact à l'échelle de l'Afrique d'abord radiatives : ces aérosols affectent de manière significative le bilan radiatif de l'Afrique à l'échelle régionale.

Quels sont les objectifs à atteindre dans ce travail ?

Mon travail de thèse s'effectue dans le cadre des programmes INDAAF et POLCA. La description et les intérêts scientifiques de ces programmes sont donnés dans le CHAPITRE II. Dans le cadre d'INDAAF, ce travail porte sur l'étude sur le long terme de la composition chimique des aérosols de la basse couche de l'atmosphère et de leur évolution. Plus

précisément, c'est aux aérosols atmosphériques, et à leur composition chimique en milieux ruraux que nous nous intéressons ici, afin de déterminer la nature des aérosols en milieu naturel c'est-à-dire peu anthropisé. Il s'agit spécifiquement de qualifier et de quantifier la composition chimique élémentaire des aérosols en fonction de leur taille, de caractériser les variations saisonnières et temporelles des différentes espèces et de déterminer l'influence des sources et des paramètres climatologiques sur les niveaux de concentration des différentes espèces chimiques dans quelques sites représentatifs des principaux écosystèmes africains. L'étude est faite suivant le transect d'écosystèmes de forêt (Nsimi au Cameroun) et de savane humide (Djouhou au Bénin). Enfin, cette étude va permettre de constituer une base de données unique et originale sur la composition chimique des aérosols mesurés pendant quatre années sur les différents sites ruraux. Dans le cadre de POLCA, nous nous intéressons à l'impact sanitaire de ces aérosols à Yaoundé (capitale camerounaise) à travers la caractérisation chimique des aérosols en zone urbaine et la détermination de leurs propriétés toxicologiques en vue d'étudier leur caractère inflammatoire sur l'appareil respiratoire. Ce travail constitue une étude pionnière au Cameroun.

Cette étude, expérimentale, vise donc à apporter des réponses aux questions scientifiques suivantes:

- 1- Quelle est la composition chimique par classe de taille des aérosols au sein des différents écosystèmes ?
- 2- Quelles y sont les principales sources d'émissions de ces particules ?
- 3- Quelles sont les variations saisonnières des niveaux de concentrations des aérosols ?
- 4- Quels sont les liens entre la composition chimique et les niveaux de concentration des polluants particuliers et leurs impacts sur la santé humaine ?

Structuration du document

Pour mener à bien cette étude, le travail a été réparti en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, un état des connaissances sur les aérosols atmosphériques est présenté. Après avoir défini la notion d'aérosol atmosphérique dans la première partie, ses mécanismes de formation sont détaillés dans la deuxième partie. La troisième partie est consacrée à la description de l'état de l'art sur la composition chimique des aérosols, leurs sources et leurs impacts sur le climat, l'environnement et la santé.

Le deuxième chapitre présente en première et deuxième parties les programmes INDAAF (ex IDAF) et POLCA, cadres dans lesquels cette étude a été menée, ainsi que leurs objectifs et les caractéristiques des sites étudiés. La méthodologie de collecte et les différents protocoles analytiques font l'objet de la troisième partie.

Le troisième chapitre porte sur la caractérisation chimique, les niveaux de concentrations, les variations saisonnières et les sources des aérosols atmosphériques en zone rurale, représentative de l'écosystème de forêt (site de Nsimi/Zoétéélé au Cameroun).

Le quatrième chapitre porte sur la caractérisation chimique, les niveaux de concentrations, les variations saisonnières et les sources des aérosols atmosphériques en zone rurale, représentative de l'écosystème de savane humide (site de Djougou au Bénin)

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des aérosols dans la capitale camerounaise (Yaoundé). En première partie, est présentée la composition chimique des aérosols par classe de taille en fonction des saisons et, des sources et des relations entre les espèces chimiques. Une fermeture chimique en masse y est proposée. En deuxième partie, les résultats sur les effets toxicologiques de ces particules en lien avec leur taille et leur composition chimique sont présentés.

Enfin une synthèse des principaux résultats obtenus dans ce travail est présentée en conclusion ainsi que les perspectives pour les travaux futurs.

CHAPITRE I : LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES

INTRODUCTION

L'étude des aérosols atmosphériques est très complexe du fait de ses propriétés physico-chimiques (mode de formation, interactions entre les espèces chimiques et avec le milieu, sensibilité à la climatologie, temps de séjour dans l'atmosphère) et de ses sources d'émissions multiples et parfois pour une même espèce. Pourtant son étude suscite un intérêt certain dans la mesure où sa présence dans l'air a des impacts non seulement sur l'évolution du climat, le cycle de l'eau, le développement des plantes, la faune aquatique, mais également sur la santé humaine. Dans ce chapitre, nous faisons une revue de la littérature sur cet aérosol depuis son mode de formation, les différents types rencontrés, ses sources à ses impacts. Mais avant nous allons définir ce terme qui dans la suite sera désigné aussi et indifféremment par le mot « particule ».

I.1. DEFINITION DES AEROSOLS

Les aérosols atmosphériques désignent la suspension dans un milieu gazeux de particules solides ou liquides présentant une vitesse de chute négligeable et dont la taille varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres, balayant ainsi une gamme de plus de cinq ordres de grandeur. Bien qu'objets microniques à submicroniques, ces aérosols jouent un rôle clé dans le fonctionnement du système terrestre. Environ trois milliards de tonnes de particules sont injectées chaque année dans l'atmosphère par des processus naturels ou par les activités humaines. Ces aérosols résident en moyenne une semaine dans la troposphère. Durant cette période, ils absorbent ou diffusent directement une partie des rayonnements solaires et telluriques, ils interviennent de façon indirecte dans la formation des nuages en influençant leur durée de vie et leurs propriétés optiques. Par ces deux effets, les aérosols affectent de façon significative le bilan radiatif terrestre. De part leur petite taille, ces particules sont soumises à un transport atmosphérique à longue distance (plusieurs milliers de kilomètres). Cette capacité au transport fait que pour certains écosystèmes, et pour certains éléments, les aérosols constituent le vecteur majeur de leur cycle biogéochimique. Ingerés, ces aérosols ont également un effet délétère sur la santé humaine.

I.2. MECANISMES DE FORMATION ET TAILLES DE LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES

Les aérosols sont générés par une combinaison de processus physiques, chimiques et biologiques dans l'atmosphère et à la surface de la terre. Ces processus peuvent être scindés en 2 types de sources :

- La première concerne les particules émises directement à partir de matériels liquides ou solides, elles sont également appelées particules primaires. Les émissions de particules minérales à partir de la croûte terrestre, les émissions de sels marins à la surface des océans et des lacs et les émissions biogéniques (débris de plantes, pollens) sont caractéristiques de ce premier type. Le mécanisme de formation de telles particules nécessite deux étapes, une première étape qui divise le matériel brut en fractions plus petites (par des processus physiques, chimiques ou biologiques) et une deuxième étape qui injecte ces particules dans l'atmosphère. L'injection de ces particules dans la troposphère se fait par voie mécanique.
- La deuxième catégorie de sources est une conversion gaz-particule. Des vapeurs condensables présentes dans l'atmosphère peuvent donner des particules par nucléation homogène ou s'accréter aux particules existantes et augmenter leur taille. Les aérosols ainsi obtenus sont dits secondaires. Comme pour le premier type, des processus physiques ou chimiques sont nécessaires pour créer les précurseurs (molécules) capables de donner naissance à de telles particules. Ces molécules existent déjà dans l'atmosphère mais sont trop petites pour être considérées comme des particules.

Les particules sont souvent classées selon leurs propriétés aérodynamiques car ces propriétés déterminent le transport et la remise en suspension des particules dans l'air, elles déterminent aussi leur pénétration dans l'appareil respiratoire et elles sont associées à la composition chimique et à la source des particules. Comme le montre la Figure 1.1, les elles sont réparties en deux classes de taille encore appelées mode : ce sont le mode fin et le mode grossier.

- le mode fin est constitué du mode Aitken encore dit de nucléation et du mode d'accumulation. Les aérosols dans le mode de nucléation ont des diamètres compris entre

0.005 et 0.1 μm . Les particules γ sont prépondérantes en nombre mais en raison de leur petite taille, elles ne représentent en général qu'un faible pourcentage dans la masse totale des particules. Elles sont issues pour l'essentiel de la combustion en moteur ou de processus de conversion gaz-particule. Dans le mode d'accumulation, le diamètre des particules varie entre 0.1 et 2.5 μm . La condensation de vapeur sur des particules existantes permet aux aérosols de grossir jusqu'à de telles tailles ainsi que la coagulation de particules du mode nucléation. Les mécanismes de dépôt dans ce mode sont moins efficaces que dans les modes de nucléation et grossier, ce qui y génère une accumulation de particules et leur confère un temps de résidence dans l'atmosphère plus élevé que dans les autres modes. C'est ainsi que lorsque les conditions le permettent, elles peuvent avec les particules du mode d'Aitken former des noyaux de condensation, c'est-à-dire servir de base pour la croissance des gouttelettes d'eau ou de cristaux de glace et participer à la formation d'un nuage. Si ces particules de petites tailles sont présentes en grande quantité dans l'atmosphère, elles sont alors dangereuses pour la santé humaine (elles pénètrent facilement dans les voies respiratoires)

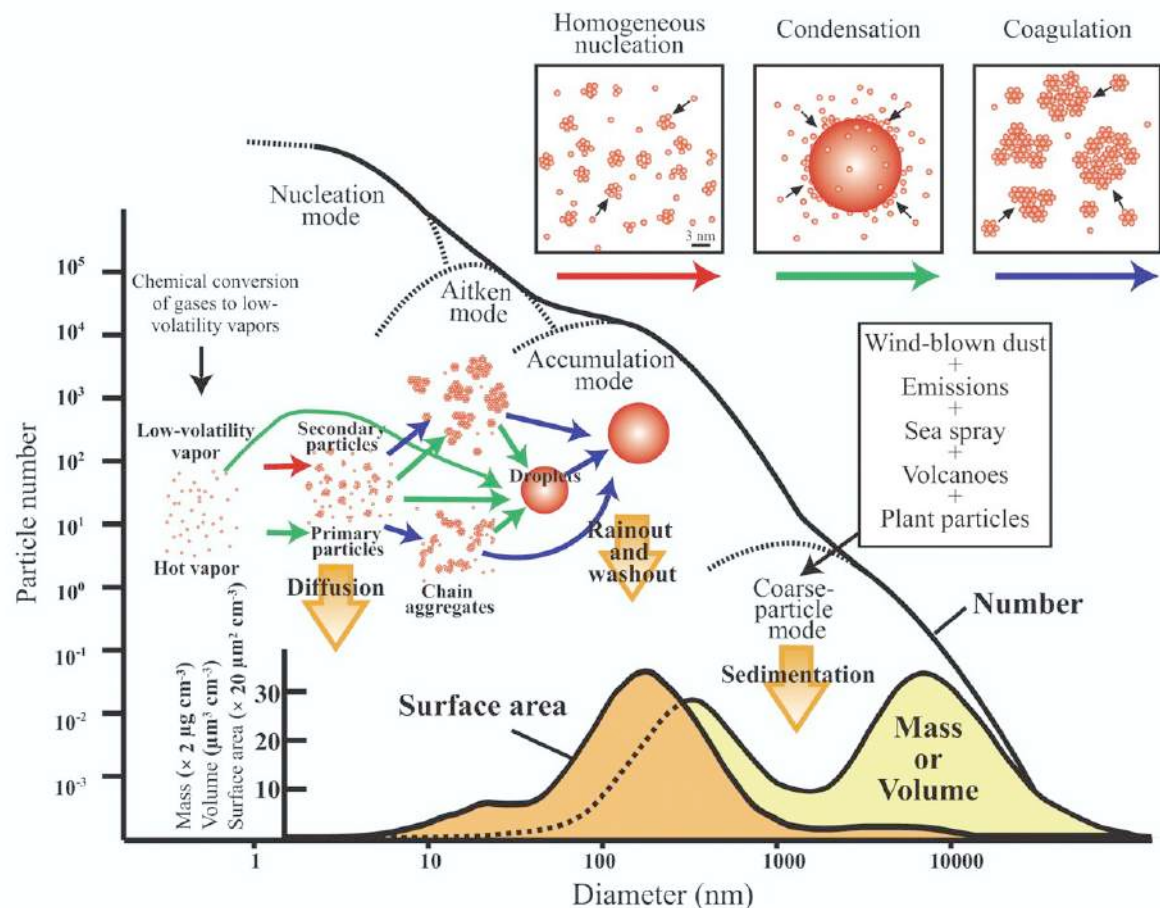


Figure 1.1 : Distribution de taille typique des aérosols, et processus à l'œuvre dans la dynamique des aérosols (Bebout *et al.*, 2013).

- le mode grossier englobe les particules dont le diamètre est supérieur à $2.5\ \mu\text{m}$. Elles sont en général formées par des actions mécaniques comme le soulèvement de poussières désertiques sous l'action du vent. Ces particules ont des vitesses de sédimentation élevées et retombent en quelques jours. Dans le cas des poussières désertiques, par exemple, seules les particules dont le diamètre est inférieur à $10\ \mu\text{m}$ sont transportées sur de grandes distances ($5000\ \text{km}$), les plus grosses (jusqu'à $100\ \mu\text{m}$) se déposent à proximité immédiate des sources.

Les propriétés physico-chimiques des particules de ces modes sont résumées dans le Tableau 1.1.

Tableau1.1 : Comparaison des propriétés des particules en fonction de leurs tailles

	Particules ultrafines <0.1µm	Particules fines entre 0.1 et 2.5 µm	Grosses particules > 2.5 µm
Processus de formation	- Combustion, processus haute température et réactions atmosphériques	Combustion, processus haute température et réactions atmosphériques	Fragmentation de solides ou de gouttelettes
Modes de formation	- Nucléation - Condensation - Coagulation	- Condensation - Coagulation - Réactions de gaz dans ou sur les particules - Evaporation de gouttes de brouillard et de nuage	Rupture mécanique (concassage, broyage, abrasion de surfaces) - Evaporation de sprays (aérosol marin) - Suspension de poussières - Réactions de gaz dans ou sur les particules
Composés	- Sulfates - Carbone élémentaire - Composés métalliques - Composés organiques	- Sulfates, nitrates, ammonium et ions hydrogène - Carbone élémentaire - Grande variété de composés organiques - Métaux : composés de Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc... - Eau	- Poussières de sol ou de route - Cendres volantes provenant de la combustion de charbon, pétrole et bois - Nitrates, chlorures, sulfates provenant des réactions de HNO ₃ , HCl et SO ₂ avec les grosses particules - Oxydes d'éléments crustaux (Si, Al, Ti, Fe, etc) - CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl, sels marins - Pollens, moisissures, spores fongiques - Fragments de plantes ou d'animaux - Débris de pneus, de plaquettes de frein et de l'usure des routes
Sources	- Combustion - Transformation atmosphérique de SO ₂ et d'autres composés organiques - Processus haute-température	- Combustion de charbon, de pétrole, d'essence, de diesel, de bois - Produits de transformation des NO _x , SO ₂ , composés organiques incluant les espèces organiques biogéniques - Processus haute-température, fonderies, aciérie, etc.	- Resuspension de poussières industrielles ou de poussières de route - Suspension de terre (agriculture, extraction, routes sans revêtement) - Construction et démolition - Combustion de charbon et de pétrole - Spray marin - Sources biologiques

Durée de demi-vie dans l'atmosphère	De quelques minutes à quelques heures	De quelques jours à quelques semaines	De quelques minutes à quelques heures
Processus d'élimination	- Croissance vers le mode accumulation - Diffusion dans les gouttes de pluie	- Formation de gouttelettes de pluie et précipitation - Dépôtition sèche	- Dépôtition sèche - Lessivage par les précipitations
Distance de transport	De moins d'un km à quelques dizaines de kms	De quelques centaines à quelques milliers de kms	De moins d'un km à quelques dizaines de kms

Source : adapté de US EPA (2004), Air quality criteria for particulate matter. Volume I. Octobre 2004.
www.epa.gov/pmresearch

I.3. PRINCIPALES SOURCES D'ÉMISSIONS DES AÉROSOLS : FOCUS SUR L'AFRIQUE

Les variations spatio-temporelles en taille et en composition chimique des aérosols atmosphériques aux échelles régionale et globale sont contrôlées par différents types de sources naturelles et anthropogéniques. D'autres facteurs incluant la dynamique régionale de l'atmosphère (responsable du transport et de la dispersion des particules), les conditions météorologiques (température, précipitation, humidité relative, direction et vitesse du vent) et la présence des gaz précurseurs (influençant la conversion gaz-particules) sont également importants. Cependant, il est difficile de différencier les contributions naturelles et anthropiques aux aérosols telles que les espèces carbonées et ce spécialement en zones tropicale et subtropicale (Maenhaut *et al.*, 1996). La caractérisation chimique est largement utilisée pour identifier les composants particuliers et leurs origines. Les composants majeurs des aérosols sont la matière carbonée (carbone organique et carbone élémentaire), le sulfate, le nitrate, l'ammonium, les sels marins (sodium et chlorure) et la matière crustale (poussières minérales). Puisque la composition chimique et la distribution en taille des aérosols particuliers sont liées à leurs origines et mécanismes de formation, leurs sources naturelles et anthropiques peuvent être identifiées par la caractérisation chimique.

A l'échelle globale, les aérosols d'origine naturelle sont émis en quantité plus importante que les aérosols d'origine anthropique, dans des gammes de taille plus grandes. Les aérosols issus des activités humaines, du fait de leur petite taille, auront des temps de résidence plus longs dans l'atmosphère. Leurs interactions seront donc plus durables.

La Figure 1.2 illustre la composition chimique moyenne des aérosols atmosphériques dans toutes les régions du monde obtenue à partir du modèle ORISAM-TM4 (Lioussé *et al.*, 2007 ; Lioussé *et al.*, 2010). D'après ce modèle, les poussières minérales, les aérosols carbonés et les composés organiques secondaires sont les composants chimiques majeurs des aérosols en Afrique de l'Ouest et Centrale. En effet, dans cette région, les aérosols émis sont de deux principales sources (AMMA, 2002). Il s'agit essentiellement des aérosols de combustion issus des feux de biomasse, des biofuels et des combustibles fossiles et des aérosols terrigènes surtout désertiques émis par les zones désertiques du Sahara et du Sahel. En marge de ces deux sources, deux autres non négligeables peuvent être signalées ; il s'agit des sources biogéniques et marines. Les contributions en Tg.an^{-1} des différentes sources à l'échelle globale et en Afrique sont consignées dans le Tableau 1.2.

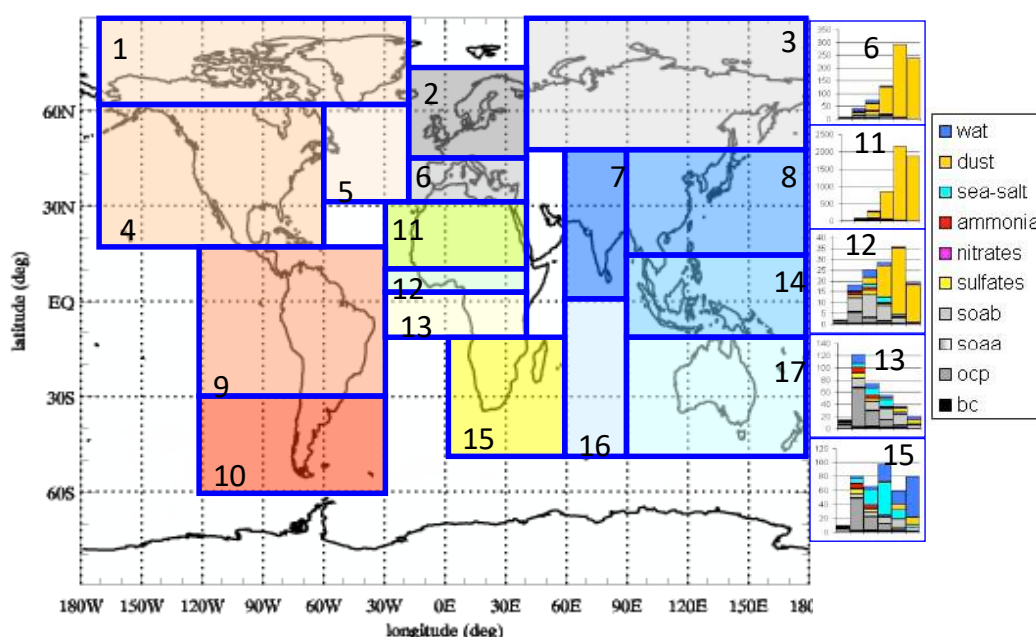


Figure 1.2 : Modèle ORISAM-TM4, Masse régionale d'aérosol/classe de taille (Gg), (sol-40hPa))
Juin-Juillet- Août(Guillaume, Lioussé *et al.*, 2007 ; Lioussé *et al.*, 2010).

I.3.1. Sources naturelles

Quatre sources principales sont recensées dans cette catégorie. Ce sont celles biogénique, marine, terrigène et volcanique.

I.3.1.1. Emissions biogéniques

Les particules émises par cette source sont principalement d'origine végétale ou animale. Elles sont composées de pollen, de spores, de débris divers d'animaux et de végétaux, de virus, de bactéries et autres micro-organismes. Les quantités émises sont fonction de l'écosystème ; plus la végétation est dense, plus elles sont abondantes. Les travaux les plus remarquables mentionnant la composante biogénique des aérosols en éléments traces ont été réalisés par Crozat (1979) en Côte d'Ivoire et en Haute-Volta ainsi qu'Artaxo *et al.* (1988, 1990a, 1990b et 1994) en Amazonie. Crozat a très clairement mis en évidence l'existence du potassium dans les aérosols émis par la forêt tropicale. Artaxo *et al.* ont identifié la végétation comme étant à l'origine d'au moins 62 % de la masse des aérosols collectés. Les éléments qui ont pu être mis en relation avec cette origine sont les composés azotés, soufrés, K, Ca, Mg, Cl et Rb.

I.3.1.2. Emissions marines

Les sels marins sont libérés dans l'atmosphère par l'éclatement de bulles d'air qui ont été mises en suspension par l'action du vent sur les surfaces océaniques (Blanchard, 1983). Leur présence dans l'atmosphère est donc essentiellement conditionnée par les vents de surface et de la proximité du site de mesures par rapport à l'océan. Les sels marins constituent une fraction entièrement naturelle des aérosols. Ils sont composés à 99 % de six ions majeurs : ce sont quatre cations, sodium (Na^+), potassium (K^+), magnésium (Mg^{2+}) et calcium (Ca^{2+}) et deux anions, Chlorure (Cl^-) et sulfate (SO_4^{2-}) (Seinfeld and Pandis, 1998 ; Sciare *et al.*, 2005). Avec les poussières minérales, ils représentent la majeure partie de la masse d'aérosols émis globalement. Les estimations d'émission varient entre 10^{12} et 6×10^{12} kg/an (Erickson and Duce, 1988 ; Tegen *et al.*, 1997). Le diamètre de ces particules peut varier entre $0.05 \mu\text{m}$ et plusieurs centaines de μm , la majorité des particules ayant un diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$. Leur durée de vie dans l'atmosphère est par conséquent très variable.

I.3.1.3. Emissions terrigènes

Les poussières minérales sont des particules émises dans l'atmosphère sous forme particulaire par action du vent sur les surfaces continentales désertiques ou semi-arides (Figure 1.3). Bien qu'essentiellement d'origine naturelle, une partie des émissions peut être imputable aux activités humaines car le développement de l'agriculture intensive tend à

augmenter la surface des zones érodables (Tegen *et al.*, 1996). Une étude a ainsi estimé que 30 à 50 % du contenu actuel de l'atmosphère en poussière minérale provient de l'érosion de surfaces modifiées par l'activité humaine (Tegen and Fung, 1995). La fraction des émissions d'origine anthropique reste cependant soumise à de fortes incertitudes et controverses. Selon de nombreuses estimations, les aérosols désertiques constituent la première source en masse d'aérosols naturels émis à l'échelle globale. On évalue à une valeur comprise entre 1000 et 3000 Tg par an, la quantité d'aérosols désertiques (D'Almeida, 1986 ; Tegen et Fun, 1994 ; Mahowald *et al.* 1999 ; Tegen *et al.*, 2004), ce qui représente environ 40 % des émissions totales d'aérosols (Andreae, 1985 ; Ramanathan, 2001 ; IPCC, 2001). En Afrique, le Sahara et le sahel sont la première source mondiale de production des aérosols désertiques. En effet, le Sahara avec une superficie d'environ 8.5 millions de km² (Laurent, 2005) est le plus grand désert de la terre. Les émissions annuelles de cette source sont estimées entre 400 et 700 Mt (Schutz *et al.*, 1981 ; D'Almeida, 1987 ; Swap *et al.*, 1992 ; Laurent 2008). Ces particules ont un diamètre qui peut varier de moins d'1 µm jusqu'à 20 µm, mais plus de 80 % d'entre elles sont situées dans le mode grossier. La durée de vie des poussières désertiques est très variable car les plus grosses sont déposées rapidement sous l'effet de leur poids alors que la fraction submicronique peut résider plusieurs semaines dans l'atmosphère.

I.3.1.4. Emissions volcaniques

Les volcans peuvent émettre des fines particules de roches et de minéraux encore appelés cendres volcaniques. Ces cendres peuvent être transportées sur plusieurs centaines ou milliers de kilomètres, mais tendent à retomber assez rapidement. Les volcans émettent également des gaz soufrés en particulier le SO₂ et le H₂S qui s'oxydent dans l'atmosphère pour former des aérosols soufrés submicroniques.



Figure 1.3 : Soulèvement des poussières désertiques sous l'action du vent (internet)

I.3.2. Sources anthropiques

Les sources majeures des aérosols anthropiques sont les combustions. L'émission des aérosols de combustion résulte des réactions de combustions incomplètes. Contrairement aux combustions complètes qui transforment le carbone en dioxyde de carbone (CO_2), les combustions incomplètes conduisent à l'émission de particules dites primaires telles que les carbonés suies (EC) et le carbone organique primaire (OCp), les polluants gazeux tels que le monoxyde de carbone (CO) et des composés organiques volatiles (COV). Par photochimie, ces COV peuvent donner lieu à la formation de particules organiques dites secondaires (SOA). Des chercheurs récemment ont montré que les émissions anthropiques en Afrique contribuent de façon importante à la pollution atmosphérique. Ils ont montré que la plupart des modèles climatiques sous-estiment les émissions polluantes africaines qui pourraient à l'horizon 2030 contribuer pour 20 à 55 % des émissions globales anthropiques des polluants gazeux ou particuliers (Lioussé *et al*, 2014). Les principales sources d'émission d'aérosols de combustion en Afrique sont :

- Les feux de biomasse (Figure 1.4) : Ce sont essentiellement les feux de végétation liés aux pratiques culturelles, à l'élevage, à l'agriculture et à la déforestation.
- Le biofuel (Figure 1.5) : il correspond à la combustion du charbon de bois, du bois, des résidus agricoles, des déchets d'animaux pour des fins d'usage domestique ou industriel.

- Les combustibles fossiles (Figure 1.6), issus de l'utilisation des énergies de sources fossiles telles que l'essence, le diesel et les fiouls dans divers secteurs d'activités (le trafic routier, les industries et l'usage domestique).

I.3.2.1. Combustions de biomasse

La combustion de la biomasse génère des aérosols primaires qui proviennent de la combustion incomplète de la matière organique. Ce n'est qu'au début des années 80 que Seiler et Crutzen (1980) ont montré l'impact climatique que pouvaient avoir les émissions de ces feux dans l'atmosphère. En effet, les quantités de particules émises lors de ces processus de combustion sont énormes. Selon Crutzen et Andreae (1990), 2000 à 5000 Tg de composés carbonés et 15 à 46 Tg de composés azotés sont émis chaque année par les feux.

Les premières mesures effectuées sur les feux de savane, en Afrique, ont été publiées par Delmas (1982). Ensuite les études se sont multipliées à partir du début des années 90. On retiendra les travaux de Bonsang *et al.* (1995), Cachier *et al.* (1995), Helas *et al.* (1995), Lacaux *et al.* (1995), Rudolph *et al.* (1995), Liousse *et al.* (1996) réalisés dans le cadre de la campagne FOS/DECAFE-91, mais aussi les résultats obtenus après la campagne SAFARI-92 (IGPB, IGAC) qui sont compilés dans l'article de Andreae *et al.* (1996).

Pour le continent africain, des résultats montrent l'importance de l'apport particulaire des feux de biomasse à l'atmosphère (Cachier *et al.*, 1991, 1995, 1996 ; Andreae *et al.*, 1996). Cette influence des feux de brousse sur la composition chimique des aérosols avait déjà été mise en évidence par Crozat *et al.* (1978) en Afrique de l'Ouest, principalement à l'aide du potassium qui est un traceur de combustion de biomasse. Les composés chimiques sont injectés dans l'atmosphère sous forme de particules de suie ou de cendres. Ils sont constitués de carbone organique associé à des atomes d'oxygène et d'hydrogène (CO, CO₂, CH₄, ...), et de carbone suie encore appelé carbone élémentaire ou black carbon dont le contenu en carbone est plus élevé. Des études ont montré que ces feux sont également à l'origine d'espèces chimiques telles que le potassium (K), le chlore (Cl), l'ammonium (NH₄), le nitrate (NO₃), le sulfate (SO₄), les acides organiques (Andreae *et al.*, 1996) et le calcium (Ca), (Cachier *et al.*, 1991).

Des aérosols ont également été analysés dans des panaches de feux de savane, en Afrique, par Gaudichet *et al.* (1995) et dans des panaches de feux de forêts, en Amazonie, par Echalar *et al.* (1995). Pour la savane africaine, les résultats mettent clairement en évidence la

contribution des émissions de feux de biomasse pour des éléments tels que Cl, S, K, Cu et Zn. Par contre, pour la forêt, seuls Ca et Si sont enrichis. De plus, les éléments terrigènes Al et Fe présentent des concentrations très élevées dans les aérosols de feux de biomasse, ce qui implique d'importants processus de remobilisation de poussières terrigènes lors de ces feux.

L'Afrique apporte une contribution importante dans les émissions globales liées aux feux de biomasse. Ces combustions anthropiques génèrent environ 46 % des émissions de carbone suie et 55 % des émissions de carbone organique primaire à l'échelle mondiale (Lioussé *et al.* 1996). En 1992, Calabri and Cisela ont montré que sur 750 millions d'hectares de végétation brûlées chaque année dans le monde, l'Afrique contribue pour près de la moitié contre environ 12 à 13 millions aux moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère nord. Les estimations des émissions dans ces cas de figures comportent de nombreuses incertitudes, car les facteurs d'émission dépendent de la nature même de la combustion ainsi que du type de végétation brûlée, donc varient d'un lieu à un autre.



Figure 1.4 : Feu de biomasse en zone de savane (internet)

I.3.2.2. Combustions de biofuels et les combustions fossiles

En dehors des feux de biomasse, le carbone suie et le carbone organique primaire sont issus de l'usage de biofuels et des combustibles fossiles. Malheureusement, ces sources sont mal renseignées en Afrique car ces estimations figurent principalement dans des modèles d'estimation globale. Une première estimation régionale a été menée dans Lioussé *et al.*,

2014 utilisant une approche basée sur la consommation en combustibles fossiles et biofuels avec les facteurs d'émission standard correspondant (Assamoi, 2011). Cependant, ces estimations sont très dépendantes de la technologie utilisée (véhicules 2 roues ou 4 roues), du secteur d'activité (industrie, transport, ...), de la qualité des installations ou des engins. Dans le cadre du projet européen DACCIWA des améliorations sont en cours. Elles varient donc d'une région à une autre (Junker et Liousse, 2008 ; Bond *et al.* 2004).



Figure 1.5 : Usage de biocombustible pour la cuisson (cette étude)



Figure 1.6 : Emission de fumée par un véhicule à moteur essence (cette étude)

Tableau 1.2 : Flux d'émission de particules d'aérosols en masse ($Tg. an^{-1}$) (Delmas *et al.* 2005) ; *Ozer, 2001 ; **Prospero, 1996 ; ***Bond *et al.*, 2004 ; ****Lioussé *et al.*, 2010.

Origine de la source	Sources	Flux ($Tg.an^{-1}$)		
		Estimation moyenne	Estimations min. et max.	Afrique
NATURELLES (90%)	PRIMAIRES			
	<i>Aérosols minéraux</i>	2000	1000-3000	170*-1600**
	<i>sels de mer</i>	3000	1000-10000	
	<i>Cendres volcaniques</i>	33	4-10000	
	<i>Carbone organique (> 1μm (débris, cires vasculaires...))</i>	56	26-90	
	SECONDAIRES			
	<i>Sulfates biogéniques</i>	90	80-150	
	<i>sulfates volcaniques</i>	21	9-50	
	<i>Carbone organique (oxydation des COV biogéniques)</i>	16	8-40	
	<i>Nitrates</i>	4	2-8	
	TOTAL	5220	2130-23340	
ANTHROPIQUES (10%)	PRIMAIRES			
	<i>Carbone organique (0-2 μm)</i>			
	<i>Feux de végétation</i>	54	45-80	10,5***- 16,8****
	<i>combustion fuel fossile</i>	28	10-30	1,08****- 1,49***
	<i>carbone élémentaire (0-2 μm)</i>			
	<i>Feux de végétation</i>	5,7	5-9	1,47***-2,3****
	<i>combustion fuel fossile</i>	6,6	6-8	0,48***- 0,64****
	<i>Poussières industrielles</i>	100	40-130	
	SECONDAIRES			
	<i>Sulfates</i>	120	70-120	
	<i>Nitrates</i>	14	10-20	
	<i>Carbone organique (oxydation des COV anthropiques)</i>	1	0,5-2	
	TOTAL	330	250-660	

I.4. IMPACT DES AEROSOLS

L'étude des aérosols atmosphériques a augmenté au cours des dernières décennies du fait de son impact délétère avéré sur la santé humaine (Dockery and Pope, 1996 ; Kunzli *et al.*, 2000 ; Stieb *et al.*, 2002) et du fait qu'il est devenu évident que cet aérosol joue également un rôle important dans le changement climatique (GIEC, 2014). De plus, les aérosols particuliers influencent plusieurs processus atmosphériques incluant la formation des nuages, des précipitations (et par conséquent le cycle hydrologique global) et la radiation solaire. Ils jouent également un rôle majeur dans l'acidification des nuages, des pluies et des fumées (Khoder, 2002 ; Watson, 2002 ; GIEC, 2007). Les aérosols sont importants dans la

chimie atmosphérique, contribuent à la dégradation et à la corrosion des bâtis et des monuments et ont des effets négatifs sur la végétation (Emberson *et al.*, 2001) et les écosystèmes (Pio *et al.*, 1998). La Figure 1.7 illustre le rôle des aérosols atmosphériques dans différents processus globaux.

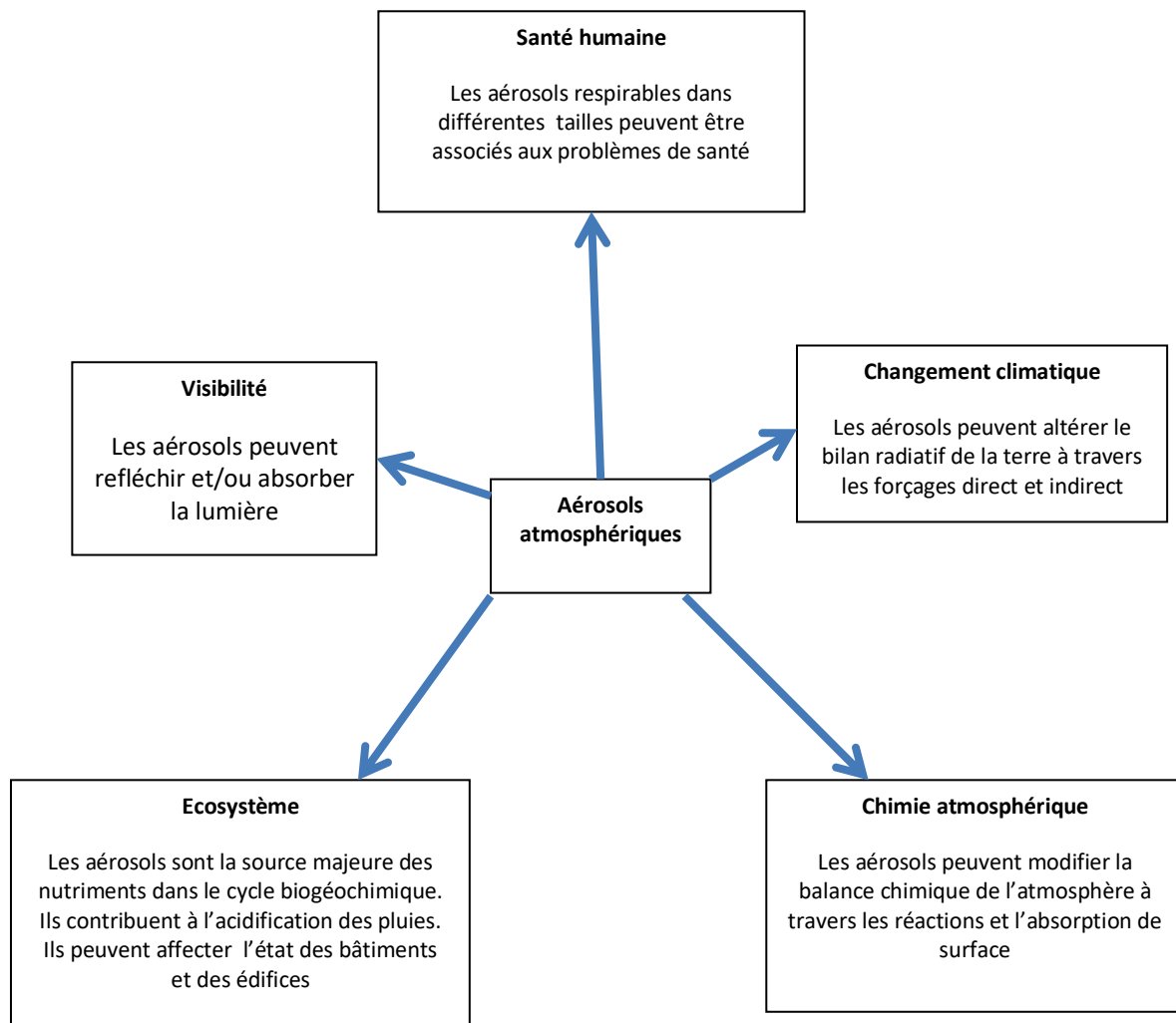


Figure 1.7 : Impact des aérosols atmosphériques sur la santé humaine et les processus globaux.

I.4.1. Impact sur le climat

L'hypothèse d'une modification du climat par les aérosols est désormais considérée comme valide par la très grande majorité de la communauté scientifique. D'après le GIEC en 2001, 2007, 2013 et 2014, les aérosols interfèrent sur le bilan radiatif terrestre par effet de

réchauffement ou de refroidissement en fonction des espèces, ou servent de noyau de condensation aux nuages.

Effet direct des aérosols

Les aérosols principalement en l'absence de nuages, diffusent et absorbent le rayonnement solaire par effet direct. La diffusion ou l'absorption est tributaire des propriétés physiques et optiques des aérosols, de sa composition chimique et de la longueur d'onde du rayonnement. La diffusion dans l'espace du rayonnement solaire par les aérosols entraîne une nette diminution de l'énergie incidente à la surface, ce qui conduit à un forçage négatif d'environ 25 à 50% (GIEC, 2007 ; Kiehl et Briegleb, 1993). En revanche, l'absorption du rayonnement solaire provoque un réchauffement global de l'atmosphère en particulier pour les grandes longueurs d'ondes. En effet elle tend à diminuer l'albédo planétaire et induit ainsi un forçage positif (Haywood et Boucher, 2000). Tous les aérosols diffusent et absorbent à la fois le rayonnement solaire mais dans des proportions qui varient beaucoup. Les aérosols de sulfates, qui se forment suite aux émissions de soufre engendrées par la combustion de charbon et de pétrole, sont particulièrement diffusants, alors que les suies, qui proviennent des combustions incomplètes, sont très absorbantes. La Figure 1.8 montre bien l'importance du forçage radiatif produit par les gaz à effet de serre, les aérosols et autres polluants atmosphériques.

Effet semi-direct des aérosols

Par leur caractère absorbant notamment pour les spectres de l'ultraviolet et du visible, certains aérosols provoquent le réchauffement de la troposphère avec pour conséquence, la modification du profil de la température et d'humidité impactant ainsi sur l'équilibre vertical de l'atmosphère (Léon et al. 2002). Cet effet de réchauffement peut inhiber le processus de formation des nuages ou favoriser leur évaporation (Hansen et al. 1997). L'effet semi-direct est à l'origine d'un forçage positif important pouvant même compenser 60 % de effets directs des aérosols (Ramanathan et al., 2001).

Effet indirect des aérosols

Cet impact est surtout dû aux aérosols hydrophiles tels que les sulfates, les nitrates, les chlorures, etc, qui peuvent servir de noyaux de condensation aboutissant à la formation des nuages. Par leur présence plus ou moins grande, ils influent sur les propriétés optiques des nuages, la taille et le nombre de gouttelettes d'eau qu'ils contiennent. Ils entraînent ainsi une modification de tout le cycle hydrologique (Rosenfeld, 1999). Le premier effet indirect « effet Twomey » est l'augmentation du nombre de gouttelettes dans les nuages et une diminution de leurs tailles. Ce changement de microstructure rend les nuages plus diffusants aux courtes longueurs d'ondes c'est-à-dire aux rayonnements solaires et augmente ainsi leur albédo (Twomey, 1974, 1977 ; Coackley *et al.* 1987 ; Kim et Cess, 1993) (Figure 1.9). C'est l'exemple de l'interaction entre un cirrus et les particules de carbone de suie émises par les avions. Le second effet indirect « effet d'Albrecht » se manifeste dans l'efficacité de précipitation des nuages. Cela se traduit par une diminution de la fréquence des événements pluvieux (Rosenfeld *et al.*, 2002), de la teneur en eau et l'épaisseur des nuages (Pincus et Baker, 1994), et une augmentation de la durée de vie des nuages (Albrecht, 1989 ; Yoon *et al.*, 2016). Ces deux effets indirects augmentent la réflexion du rayonnement solaire vers l'espace et induisent un forçage radiatif négatif.

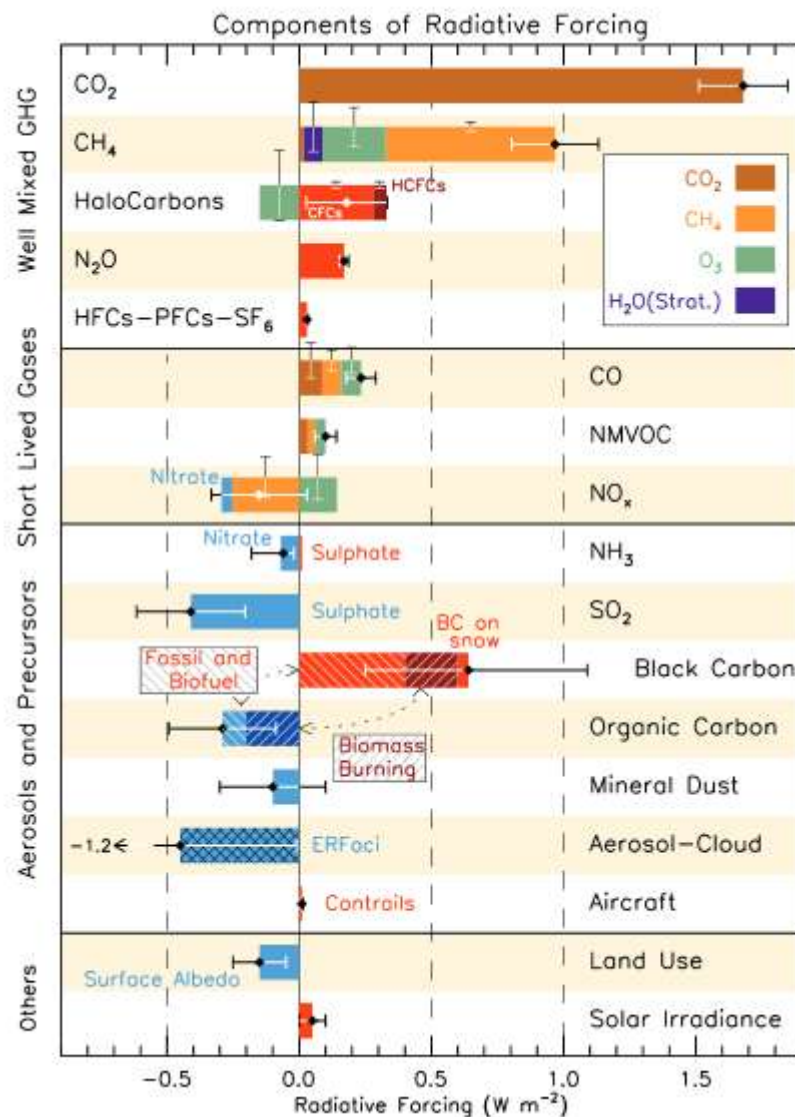


Figure 1.8 : Impact radiatif des principaux gaz à effet de serre et aérosols (GIEC, rapport 2014).

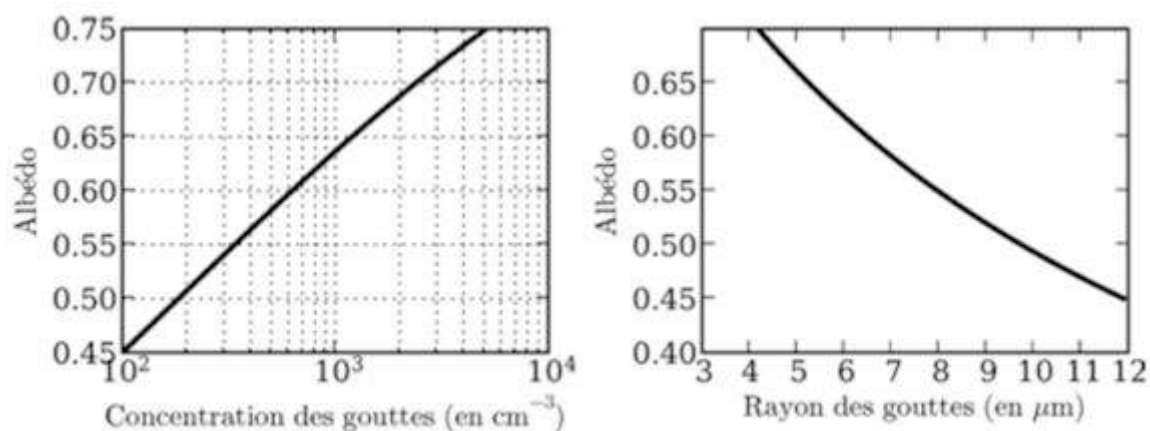


Figure 1.9 : Evolution de l'albédo d'un nuage en fonction de la densité en nombre et du rayon effectif des gouttes (distribution mono dispersée) (Sportisse, 2008).

I.4.2. Impact sur l'environnement

Les dépôts acides (humides et secs), principalement des aérosols sulfatés et nitrés ainsi que des acides organiques (acétique, formique, oxalique), peuvent avoir de nombreux effets nuisibles sur les écosystèmes, notamment lorsque le sol dans une région ne peut pas neutraliser l'acide. Ces dépôts peuvent ralentir la croissance des végétaux en acidifiant le sol à partir duquel les racines obtiennent leurs éléments nutritifs. Ils peuvent aussi acidifier les lacs, les rivières et cours d'eau fragiles et ainsi nuire à l'écosystème aquatique en fragilisant la diversité des espèces. En outre, les dépôts acides peuvent aussi détériorer les matériaux d'immeubles *et* altérer le bâti. Concernant les dépôts d'éléments en trace de type ferreux, ils peuvent contribuer à l'eutrophisation du milieu aquatique lorsqu'ils apportent, de manière excessive, les nutriments essentiels au développement de la flore marine. Une autre conséquence de l'impact des aérosols sur l'environnement est la profonde modification du cycle de l'eau qu'il pourrait entraîner en influençant la durée de vie des nuages. En effet, l'augmentation du nombre de noyaux de condensation (aérosols) tend à diminuer des précipitations (Rosenfeld *et al.*, 2000).

I.4.3. Impact sur la santé humaine

Les aérosols sont considérés comme étant la composante la plus dangereuse pour la santé humaine, les particules les plus fines étant les plus mises en cause. En effet, la toxicité des aérosols est fonction non seulement de la quantité présente dans l'air et de la composition chimique (Dolumbia, 2012 ; Val *et al.*, 2013), mais aussi de la taille, les plus grossiers étant retenus au niveau du nez et des voies respiratoires supérieures et les plus fins étant déposés plus loin dans le système respiratoire. A court terme, ces aérosols sont à l'origine des maladies telles que la toux, les maux de gorge, les crises d'asthme et à plus ou moins long terme en fonction de la sensibilité de chaque individu, ils conduisent au développement des maladies respiratoires chroniques (diminution des capacités respiratoires, bronchites chroniques, cancer des poumons), cardio-vasculaires et aux maladies de la peau. Des études récentes montrent même l'implication des particules atmosphériques dans la survenue de maladies ou d'accidents cardiovasculaires tels que thromboses et infarctus (Dockery et Stone, 2007). Le récapitulatif des maladies engendrées à court et à long terme par l'inhalation des particules est présenté dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Conséquences de l'exposition aux particules sur la santé (WHO, 2006).

Conséquences à court terme	Conséquences à long terme
1-réactions inflammatoires pulmonaires 2-symptômes respiratoires 3-effets négatifs sur le système cardiovasculaire 4-augmentation de l'utilisation des médicaments 5-augmentation des admissions hospitalières 6-augmentation de la mortalité	1-augmentation des symptômes des voies respiratoires inférieures. 2-réduction de la fonction pulmonaire chez les enfants. 3-augmentation des broncho-pneumopathies obstructives 4-réduction de la fonction pulmonaire chez les adultes. 5-réduction de l'espérance de vie due essentiellement à la mortalité cardio-pulmonaire et probablement aux cancers

L'effet sanitaire des PM s'évalue de deux manières : les études épidémiologiques qui traitent d'un lien statistique entre l'exposition aux PM et leurs effets sur certains critères de santé (par exemple la mortalité pour causes respiratoires ou la survenue de crises d'asthme) à partir du témoignage de personnes ou à partir de registres d'hôpitaux par exemple ; les études toxicologiques qui consistent à exposer des humains, animaux ou cellules en culture aux PM et à déterminer leurs effets biologiques.

I.4.3.1. Etudes épidémiologiques

I.4.3.1.1. Les effets à court terme des PM

Les effets à court terme des PM ont été évalués principalement sur la mortalité et les événements d'admission à l'hôpital associés aux pics de pollution atmosphérique. Les études épidémiologiques révèlent les liens entre les niveaux ambiants de pollution atmosphérique particulaire et de nombreux événements sanitaires. La Figure 1.10 présente la gradation dans la gravité, les effets allant des limitations d'activité aux décès. Les proportions des sujets affectés par ces effets diminuent avec leur gravité.

L'étude de Pope *et al.* (1992) s'est intéressée à l'effet de PM₁₀ sur la mortalité d'habitants de l'Utah aux Etats-Unis suite à des pics de pollution entre 1985 et 1989. Elle a montré une association entre les pics de pollution particulaire et la mortalité journalière qui subit une

hausse de 16 % lorsqu'il y a une augmentation de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10 sur 5 jours d'affilée. Une méta-analyse réalisée deux ans plus tard sur des cas américains a confirmé cet effet de la pollution particulaire mais avec les TSP (Schwartz, 1994). Pour une augmentation de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de TSP, ils ont observé un excès de risque de mortalité de 1,06. De même, une étude évaluant l'effet de la pollution particulaire de 6 villes différentes de ce pays a conclu à une augmentation de la mortalité de 1,26 attribuée aux PM10 pour la ville la plus polluée, Steubenville en Ohio ayant une moyenne de $46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Dockery *et al.*, 1993).

I.4.3.1.2. Effets à long terme des particules atmosphériques

Les études à long terme sont basées sur l'effet d'une exposition constante aux PM pendant une durée déterminée sur les fonctions pulmonaires, la survenue de bronchites chroniques, le risque de cancer du poumon et la mortalité pour des problèmes cardio-respiratoires. L'étude de Pope *et al.* (2002) fait référence en évaluant pour la première fois l'effet à long terme de PM2.5 et les PM fines, sur le cancer pulmonaire et la mortalité cardio-pulmonaire aux Etats-Unis. Une augmentation de PM2.5 de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a été associée à l'augmentation de mortalité de : 4 % toutes causes confondues, 6 % pour des causes cardio-pulmonaires et 8 % par cancer du poumon. Il n'a pas pu être montré d'association entre les PM grossières ou les TSP sur la mortalité de ces cas. L'implication des PM10 et PM2.5 dans l'aggravation de pathologies chroniques obstructives a été mise en évidence plusieurs fois (Zanobetti *et al.*, 2008 ; Pope *et al.*, 2009). Ces effets semblent être plus importants lors d'une exposition à long terme à une pollution de fond plutôt qu'une exposition forte lors d'un pic de pollution (Pope *et al.*, 2007). D'autres travaux ont mis en évidence l'excès de risque de cancer pulmonaire associé à l'exposition a long terme aux PM2.5 (Harrison *et al.*, 2004 ; Ostro *et al.*, 2009 ; Katanoda *et al.*, 2011).

La contribution des PM issues du trafic automobile a été soulignée avec une étude réalisée en Autriche, France et Suisse (Kunzli et Tager, 2000). La pollution de l'air globale a été associée a 6 % de mortalité totale dont 50 % des cas sont attribués aux émissions de véhicules ; ainsi qu'à de nouveaux cas de bronchites chroniques, la survenue d'épisodes de bronchite et des crises d'asthme. Le type de source émettant les PM est donc important dans leurs effets, de même que leur taille.

I.4.3.1.3. Rôle des PM dans leurs effets

La taille des particules détermine leurs effets sur la santé (Figure 1.11) : plusieurs études montrent des effets sur la mortalité et la morbidité cardiorespiratoires supérieurs avec les PM_{2.5} comparativement aux PM₁₀ (Belleudi *et al.*, 2010 ; Dockery *et al.*, 1993). Une étude réalisée récemment sur des cas hospitalisés à Pékin en Chine a pris en compte la distribution granulométrique des aérosols (Leitte *et al.*, 2011). Les appels d'urgence de personnes hospitalisées pour problèmes respiratoires ont été analysés et mis en relation avec la pollution particulaire entre 2004 et 2006. Une association entre les visites d'urgence pour causes respiratoires et la concentration de PM d'un diamètre compris entre 100 et 1000 nm et leur surface a été mise en évidence, celle-ci étant plus importante pour les PM de 50 à 100 nm. De même, en Allemagne l'augmentation de la mortalité journalière toutes causes confondues et cardiorespiratoires ainsi que l'augmentation de crises d'asthme sont associés à l'augmentation du nombre de PM 0.01-0.5 et à la masse des PM 0.1-2.5 sans qu'il y ait d'association avec les PM 2.5-10 (Peters *et al.*, 1997 ; Wichmann *et al.*, 2000). Néanmoins, certains travaux associent les effets sanitaires des PM aux particules grossières plutôt qu'aux plus fines (Lippmann *et al.*, 2000 ; Brunekreef et Fosberg, 2005).

Les études épidémiologiques évaluent les effets de l'exposition humaine aux particules par rapport à des relevés de pollution atmosphérique, ce qui n'est pas représentatif de l'exposition réelle. De plus, les mécanismes induisant ces effets ne sont pas identifiables avec ce type d'étude. Pour approfondir ces questions, les études toxicologiques permettent de contrôler les expositions de modèles d'études humains, animaux ou in vitro sur des cultures cellulaires.

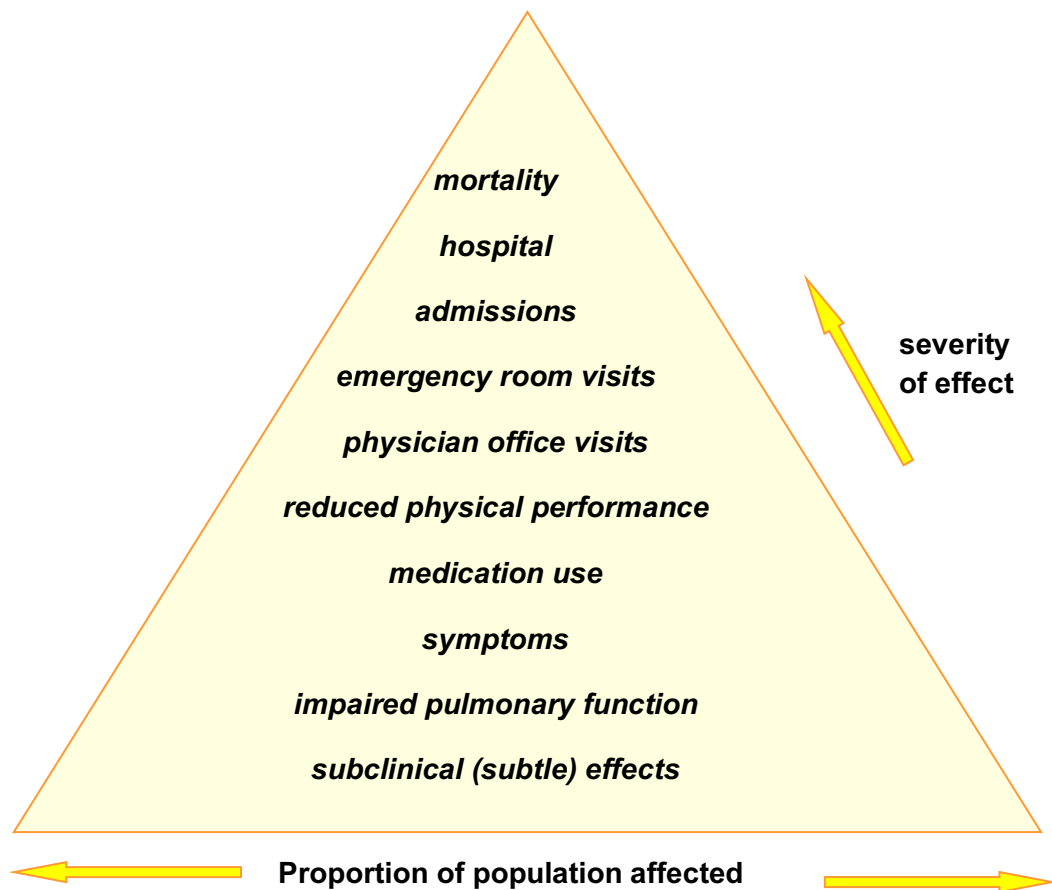


Figure 1.10 : Pyramide de la santé des populations affectées par la pollution due aux particules (OMS, 2000).

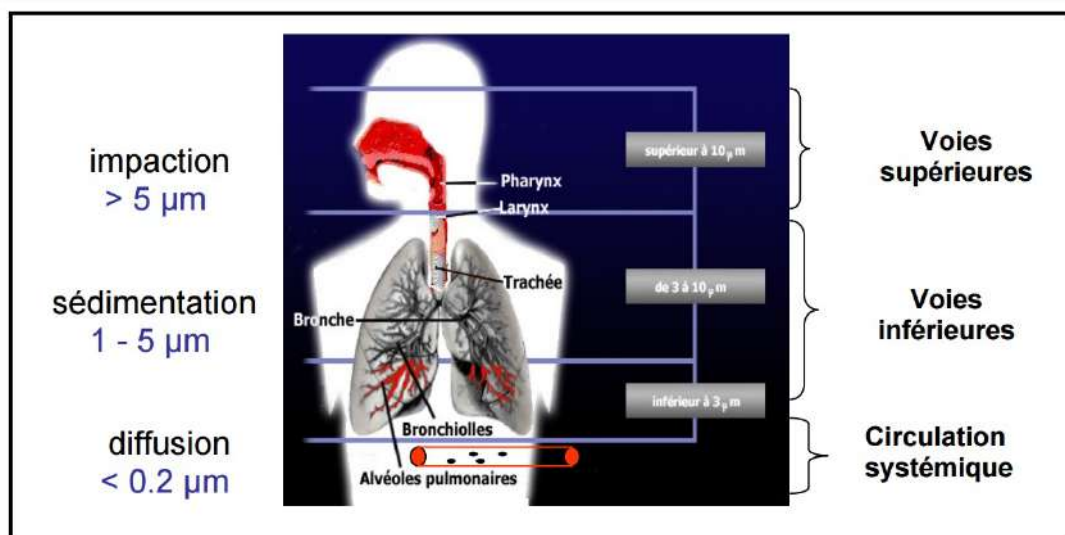


Figure 1.11 : Dispersion des particules dans le système respiratoire humain (Internet).

I.4.3.2. Etudes toxicologiques

I.4.3.2.1. Les biomarqueurs de la réponse pro-inflammatoire : les cytokines pro-inflammatoires

Des études réalisées en laboratoire ont mis en évidence l'induction d'expression et de sécrétion de diverses cytokines pro-inflammatoires telles que le GM-CSF, le TNF- α , l'IL-6, l'IL-8 en réponse à l'exposition aux PM sur des cellules épithéliales bronchiques humaines cultivées in vitro. L'IL-6 et l'IL-8 ont été choisies pour étudier la réponse pro-inflammatoire des cellules exposées aux particules de Yaoundé, leurs sécrétions ayant été mises en évidence in vivo et in vitro dans plusieurs études après exposition à des PM ambiantes ou une catégorie spécifique de PM (Carter *et al.*, 1997 ; Boland *et al.*, 1999 ; Ishii *et al.*, 2004).

- l'interleukine 6 (l'IL-6)

L'IL-6 est une cytokine pro-inflammatoire pleiotropique et immunomodulatrice sécrétée par les cellules épithéliales et endothéliales de l'appareil respiratoire, macrophages alvéolaires, lymphocytes B. Elle joue un rôle essentiel dans la différenciation finale des lymphocytes B, la croissance des cellules hématopoïétiques et la différenciation des cellules T. L'importance de l'IL-6 dans la pathogenèse de la broncho-pneumopathie chronique obstructive (BPCO) a été mise en évidence par des études montrant chez ces malades de fortes concentrations d'IL-6 dans le sérum et les crachats, associées au déclin des fonctions pulmonaires (Donaldson *et al.*, 2005 ; Walston *et al.*, 2007). L'IL-6 a été liée à la faiblesse des muscles squelettiques pulmonaires chez les patients atteints de BPCO ainsi que l'exacerbation des infections pulmonaires chez ces personnes (Wedzicha *et al.*, 2000 ; Yende *et al.*, 2005 ; Yende *et al.*, 2006).

- l'interleukine 8 (l'IL-8)

L'IL-8 est la chimiokine principale attirant les neutrophiles (Kobayashi *et al.*, 2008) qui est produite majoritairement par les cellules épithéliales de l'appareil respiratoire mais aussi par les macrophages et les cellules endothéliales. L'IL-8 est présente à forte dose chez des patients atteints de mucoviscidose et de BPCO (Sly *et al.*, 2009 ; De Diego Damia *et al.*, 2011). La baisse de production d'IL-8 seule ou associée à celle d'autres cytokines pro-inflammatoires supprime l'attraction et l'activation des neutrophiles (Richman-Eisenstat *et al.*, 1993).

I.4.3.2.2. Les biomarqueurs du métabolisme des xénobiotiques

- Le cytochrome P 450 1A1 (CYP1A1)

Cette enzyme qui fait partie de la famille des cytochromes P450 est localisée dans la membrane du réticulum endoplasmique. Le CYP1A1 est exprimé de manière constitutive de manière quasiment indétectable dans les tissus extra pulmonaires (Bieche *et al.*, 2007) et est inductible par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des hydrocarbures aromatiques halogènes (Whitlock *et al.*, 1999). Son activation transcriptionnelle est sous le contrôle d'un récepteur intracellulaire, l'arylhydrocarbon receptor AhR, dont les HAP sont les ligands directs.

Les études toxicologiques ont montré que des PM et leurs extraits organiques induisent l'expression et l'activité du CYP1A1 dans des cellules épithéliales bronchiques humaines in vitro (Bonvallot *et al.*, 2001 ; Billet *et al.*, 2007 ; Lauer *et al.*, 2009 ; Baulig *et al.*, 2009 ; Abbas *et al.*, 2009). La métabolisation des HAP par le CYP1A1 aboutit généralement à la production d'oxyde de HAP pouvant produire des mutations de l'ADN. L'activité métabolique du CYP1A1 est donc associée à l'apparition de cancers, notamment de cancer pulmonaire chez les fumeurs car la fumée de cigarette est riche en HAP (Whitlock *et al.*, 1999).

- La NADPH quinone oxydoréductase 1 (NQO-1)

Les particules atmosphériques via leur effet oxydatif et leur contenu en composés organiques pourraient activer des facteurs de transcription se liant aux Anti-oxydant Response Element (ARE) et Xenobiotic Response Element (XRE), ceci permettant d'induire la transcription de NQO-1. Plusieurs études montrent en effet que des cellules épithéliales bronchiques induisent l'expression de NQO-1 en réponse à l'exposition à des PM_{2.5} ou leurs extraits organiques (Billet *et al.*, 2007 ; Abbas *et al.*, 2009 ; Lauer *et al.*, 2009 ; Baulig *et al.*, 2009).

I.4.3.2.3. Gènes du métabolisme des enzymes anti-oxydantes

- La superoxyde dismutase (SOD)

Cette enzyme catalyse la dismutation de l' O_2^- en H_2O_2 . La SOD existe sous trois isoformes qui se différencient par leur localisation cellulaire et par leur cofacteur métallique : une forme cytosolique et nucléaire associée aux ions cuivre et zinc (Cu/Zn-SOD appelée SOD-1), une forme mitochondriale associée au manganèse (Mn-SOD appelée SOD-2) et une forme

extracellulaire (EC-SOD appelée SOD-3). La distribution de ces différentes isoformes varie selon le tissu. L'isoforme majoritaire dans le poumon est la SOD-2 dont l'ARNm est prédominant dans les cellules de la barrière pulmonaire et les conduits alvéolaires (Rahman *et al.*, 2006). La Mn-SOD est induite par un stress oxydant mais aussi par des cytokines pro-inflammatoires (Masuda *et al.*, 1988 ; Wong *et al.*, 1988).

Une surexpression de la Mn-SOD a été observée dans l'épithélium bronchique et alvéolaire de fumeurs malades de BPCO comparativement aux individus sains (Harju *et al.*, 2004) ainsi que chez des sujets atteints de cancer pulmonaire alors que la catalase montrait de faibles niveaux d'expression (Chung-man Ho *et al.*, 2001). Il a été émis l'hypothèse que l'inflammation pulmonaire contribuant aux forts taux de Mn-SOD et faibles taux de catalase, aboutirait à une augmentation du H₂O₂ intracellulaire, créant un environnement intracellulaire favorable aux dommages de l'ADN et des structures cellulaires.

- L'hème oxygénase HO-1

HO-1 est une enzyme catalysant la conversion de l'hème en biliverdine, réduite enzymatiquement par la bilirubine. L'hème est potentiellement oxydant et la bilirubine anti-oxydante, raison pour laquelle on classe HO-1 dans les enzymes anti-oxydantes. HO-1 est l'isoforme des hème oxygénases fortement inductible par des agents chimiques induisant une augmentation des espèces activées de l'oxygène dans la cellule car elle contient dans son promoteur plusieurs éléments de réponse aux antioxydants (Prester *et al.*, 1995), sa transcription est donc activée par des facteurs de transcription sensibles au stress oxydant.

HO-1 est surexprimée chez les fumeurs, les patients atteints d'asthme et le polymorphisme de HO-1 est associé à la susceptibilité à la BPCO alors que dans le cas du cancer du poumon HO-1 est suspectée d'accroître les cellules tumorales (Fredenburgh *et al.*, 2006).

I.5. ETUDES ANTERIEURES FAITES EN AFRIQUE DE L'OUEST ET CENTRALE

L'étude de les aérosols atmosphériques a débuté en Afrique tropicale dans les années 70 avec les travaux de Crozat *et al.*, (1978) et Crozat (1979) qui ont montré respectivement l'influence des feux de brousse sur la composition chimique de cet aérosol en Afrique de l'Ouest et celle de la végétation en saison humide comme source biogénique des aérosols en zone de forêt ivoirienne. Les premières mesures effectuées sur les feux de savane ont été publiées par Delmas (1982). En 1984, Pelassy a étudié la composition chimique saisonnière

des aérosols et ses sources en zone urbaine au Cameroun. Ensuite les études se sont multipliées à partir des années 90 au travers de campagnes de mesures internationales. Ces programmes se sont surtout intéressés à l'étude des aérosols issu des feux de biomasse sur des expériences à court ou à moyen terme. Il s'agit du programme FOS/DECAFE (Fire Of Savannas/Dynamique Et Chimie Atmosphérique en Forêt Equatoriale) qui s'est déroulé à Lamto et à Bouaké en Côte d'Ivoire en janvier 1991 dans le but de paramétrer les émissions des feux de savane en fonction des caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'écosystème de savane africaine (Lacaux *et al.*, 1995 ; Lioussé *et al.*, 1995 ; Gaudichet *et al.*, 1995 ; Cachier *et al.*, 1995). Ensuite des études ont été menées dans le cadre du programme EXPRESSO (Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants) entre 1994 et 1996 (Delmas *et al.*, 1999 ; Ruellan *et al.*, 1999) avec pour objectif de déterminer les processus contrôlant la composition chimique de l'atmosphère tropicale au dessus de l'Afrique Centrale en zones de savane et de forêt. En marge de ces programmes d'autres études ont été menées dans cette région, à l'instar de celles faites par Crutzen et Andreae (1990), Cachier et Ducret (1991), Levine (1991), Cachier (1992), Andreae *et al.* (1992), et qui ont souligné le potentiel des gaz et particules issus des feux de biomasse à perturber l'atmosphère tropicale. Lacaux *et al.* (1993) ont estimé la contribution des feux de savane aux émissions globales des gaz traces et des aérosols à 30 % du total des émissions des feux de biomasse. Lioussé *et al.* (1996) ont montré que les feux de savane contribuent approximativement à 25 % aux émissions du carbone particulaire à l'échelle globale. Ludwig *et al.* (2003) ont quant à eux défini le sol, les feux de biomasse et les feux de savane comme étant les sources majeures des aérosols atmosphériques en Afrique. En exemple, Maenhaut et Akilimali (1987) ont trouvé que les poussières minérales et les feux de biomasse étaient d'importantes sources d'aérosols à Kinshasa en République Démocratique du Congo (ex Zaïre) et à Butare au Rwanda.

Plus récemment, dans le cadre de AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine), l'un des programmes majeurs investiguant en zones rurales Ouest africaine, différents auteurs ont travaillé sur les émissions des aérosols (Marticoréna *et al.*, 2010 ; Lioussé *et al.*, 2010), leurs propriétés optiques (Mallet *et al.*, 2008 ; Pelon *et al.*, 2008 ; Solmon *et al.*, 2008) afin d'étudier le transport, la distribution verticale et la variabilité spatiale des poussières minérales et du carbone particulaire. Ces études incluaient celle des impacts des aérosols basés sur les mesures de surface, par satellites et modèles (Haywood *et*

al, 2008 ; Liousse *et al.*, 2010 ; Reeves *et al.*, 2010 ; Marticorena *et al.*, 2010 ; Crumeyrolle *et al.*, 2011 ; Formenti *et al.*, 2011).

Toutes ces études sur les propriétés chimiques, physiques et optiques des aérosols atmosphériques en Afrique Centrale et de l'Ouest ont été faites sur des périodes courtes à moyennes et ont été centrées en général sur les saisons de feux. Pourtant au regard de l'influence des aérosols sur la dynamique photochimique et autres processus (formation et acidification des nuages et des précipitations, radiations solaires) de l'atmosphère africaine, et de leurs impacts sur le climat et la santé, il est important et primordial d'étudier les variations spatio-temporelles et saisonnières sur le long terme afin de déterminer leur contribution quantitative à ces phénomènes aux échelles locale et régionale. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les programmes INDAAF, POLCA et aujourd'hui DACCWA qui ont été mis sur pied respectivement pour étudier la composition chimique de cet aérosol en milieux ruraux africains et pour étudier ses impacts sur la santé dans les capitales africaines.

CHAPITRE II : CADRE EXPERIMENTAL DE L'ETUDE

INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de présenter tout d'abord le cadre scientifique de l'étude (programmes INDAAF et POLCA), ensuite de localiser géographiquement et décrire les sites de mesures. Puis nous présenterons les protocoles d'échantillonnages des aérosols et les différentes techniques analytiques mises en œuvre dans ce travail.

II.1. PRESENTATION ET OBJECTIFS DES PROGRAMMES INDAAF (EX-IDAF) ET POLCA

II.1.1. Programme INDAAF

Le service d'observation **INDAAF** (International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in **AF**rica), proposé comme une évolution du SO IDAF en mars 2015, a été labellisé par l'INSU pour la période 2016-2020 et a aussi obtenu le label sud IRD. INDAAF constitue le regroupement des activités du SO IDAF (labellisé par l'INSU depuis 1994) coordonné par le laboratoire d'Aérologie (LA) et de l'observatoire SDT (Sahelian Dust Transect) coordonné par le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA).

Le réseau INDAAF comprend 8 stations représentatives des grands écosystèmes africains (Figure 2.1) : savane sèche - savane humide - forêt, chacune sous la responsabilité d'un Principal Investigateur (PI) scientifique africain en Afrique de l'Ouest et Centrale (Mali, Niger, Côte d'Ivoire, Bénin, Cameroun, Congo, Sénégal). Parmi ces sites, Banizoumbou (Niger), Lamto (Côte d'Ivoire) et Bambey (Sénégal) ont été identifiés comme trois super sites multi-instrumentés. Cinq autres sites sont partenaires dont 4 en Afrique du Sud et 1 en Tunisie.

Les principaux objectifs scientifiques du réseau INDAAF sont :

- D'étudier la composition chimique de l'atmosphère tropicale africaine

L'objectif est de déterminer concentrations de gaz et concentrations et composition chimique des aérosols et de documenter leur évolution temporelle et spatiale.

- **D'étudier les dépôts secs et humides** (1) en quantifiant les dépôts secs et humides des principaux composés atmosphériques gazeux et particulaires aux échelles régionales et globales et échelles de temps annuelles à pluri-décennales (2) en recherchant les facteurs et les mécanismes physiques et chimiques clés qui régulent ces dépôts (interaction gaz/aérosol/pluie, relation source/transport/dépôt, ...).
- **De contribuer à l'évaluation des impacts sur l'environnement** : Impact radiatif et climatique des aérosols et Impacts sur les ressources naturelles : eau, végétation et sol.

Les mesures réalisées sont :

- La collecte des précipitations afin de déterminer leur composition chimique (flux de dépôt humide par espèce) et le flux de dépôt humide massique d'aérosol.
- La collecte des aérosols afin de déterminer la masse totale, la composition chimique minérale et carbonée, le flux de dépôt total massique d'aérosols insolubles.
- La mesure des concentrations par capteurs passifs de 5 gaz atmosphériques.

Le service d'observation INDAAF et son programme de recherche sont intégrés dans plusieurs structures internationales (IGAC-DEBITS (**DE**position of **BI**ogeochemically **TR**ace **S**pecies), GAW/WMO (World Meteorological Organization/Global Atmospheric Watch) et SDS-WAS/WMO) et nationales (SOERE ATMOS). INDAAF repose sur des collaborations très fortes, matures et pérennes avec des partenaires du Sud et des collaborations étroites avec d'autres SO (AERONET, BVET, CATCH). Ainsi, il est important de noter que le SO INDAAF possède plusieurs labels : le label INSU OA, le label « Sud » de l'IRD et il est un réseau contributeur officiel au programme international d'observation GAW (Global Atmospheric Watch) de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM/WMO).

Les mesures INDAAF à long terme de qualité contrôlée (label WMO) sont uniques et nécessaires pour fermer les bilans et les cycles en Chimie atmosphérique. Elles permettent de déterminer les variations spatio-temporelles des concentrations atmosphériques de gaz et des aérosols, et de la composition chimique des aérosols et des pluies à l'échelle locale et régionale. Elles permettent également de définir les mécanismes des dépôts atmosphériques secs et humides, d'améliorer nos connaissances sur les cycles biogéochimiques

atmosphériques, d'évaluer leur impact sur le climat, l'environnement et la santé, et de fournir des paramètres d'entrée à d'autres disciplines telles que l'hydrologie, l'agronomie et l'écologie.

Ainsi, le réseau INDAAF est intégré dans le consortium international des réseaux de mesure de dépôt atmosphérique (Figure 2.2). En 2014, une synthèse WMO sur les dépôts atmosphériques a été publiée dans *Atmospheric Environment* par Vet *et al.* Dans le cadre du groupe de travail du SAG TAD (Scientific Advisory Group, Total Atmospheric Deposition). Les experts ont souligné qu'il était important dans ce nouvel effort de synthèse de prendre en considération à la fois les processus de dépôts humides et ceux de dépôts secs et aussi d'assurer une meilleure couverture spatiale des mesures notamment dans les régions tropicales. INDAAF a largement contribué à ce travail et fourni l'ensemble des données validées qui constitue la synthèse proposée à l'échelle du continent africain.

La base de données aérosols INDAAF utilisé dans ce travail est disponible à l'adresse suivante : idaf.sedoo.fr.

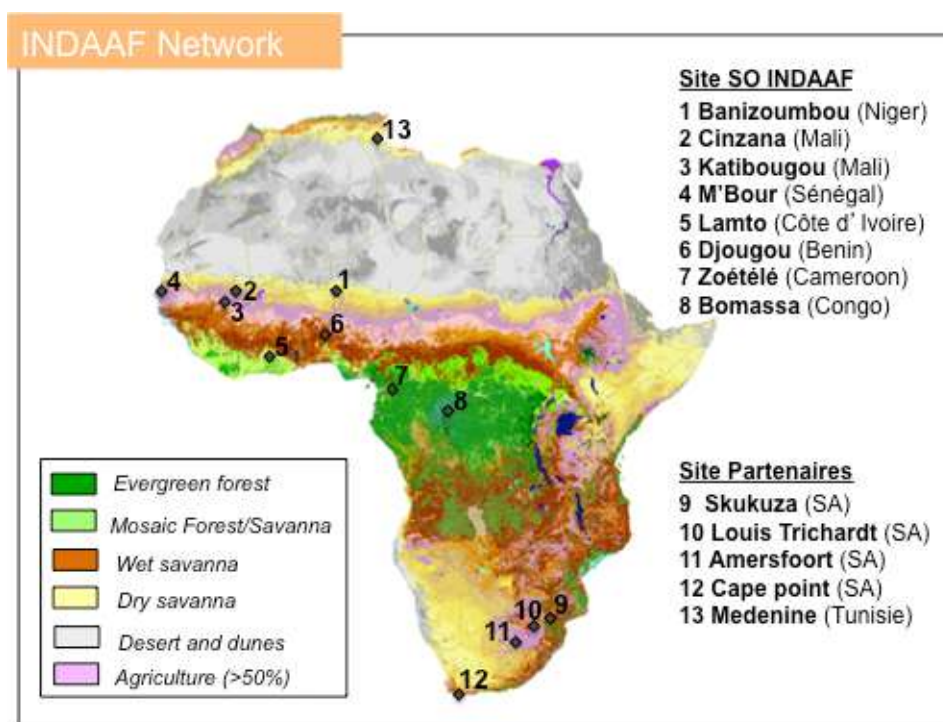


Figure 2.1 : Sites de mesures du réseau INDAAF et sites partenaires.

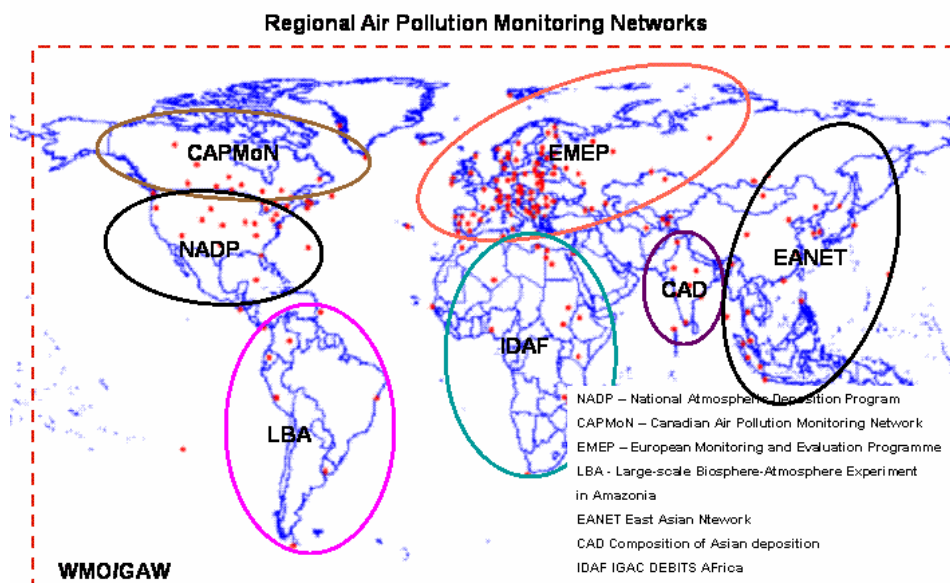


Figure 2.2 : Réseaux sol de suivi long terme de la composition chimique de l’atmosphère– Contribution au programme Global Atmospheric Watch/ WMO- Mesures standardiséesnormes internationales (Adon, 2011).

Des années 1996, date de création d’IDAF jusqu’en 2003, IDAF possède une base de données hebdomadaire des aérosols minéral. IDAF en 2005 a été labélisé ORE (Observatoire de Recherche en Environnement) par le ministère et un des objectifs poursuivis dans cette nouvelle labélisation a été d’implémenter de nouvelles mesures aérosols. De plus, à la même période, le programme international AMMA a débuté en 2005 et a aussi permis de renforcer les mesures d’aérosols sur 3 sites INDAAF en forêt tropicale au Cameroun (station de Nsimi/Zoétéélé), en savane humide au Bénin (Nangatchori/Djouguou) et en savane sèche au Niger (Banizoumbou). INDAAF et AMMA constituent une nouvelle base de données d’aérosols à exploiter, représentative de sites non perturbés des principaux écosystèmes africains : forêt, savane humide et savane sèche.

II.1.2. Programme POLCA

Le programme POLCA entendu POLLution des Capitales Africaines a été initié en 2007 et a pour objectif majeur l’étude de la pollution atmosphérique urbaine tant gazeuse que particulaire pour faire le lien avec la santé des populations de quelques villes d’Afrique de l’Ouest et Centrale (Bamako et Dakar) (Lioussé et Galy-Lacaux, 2010). A la suite des études dans ces deux villes, une étude pilote a été initiée à Yaoundé de décembre 2012 à juillet

2013 afin d'y caractériser la pollution particulaire atmosphérique et d'en déterminer l'impact toxicologique en fonction de la taille et de la composition chimique des particules sur une période plus longue que celle documentée par les campagnes de mesures intensives menées à Bamako et Dakar. La Figure 2.3 illustre la situation géographique des différents sites.

POLCA est un programme CORUS portant sur la caractérisation physicochimique de la qualité de l'air des capitales Dakar et Bamako et de l'impact de ces pollutions sur la santé humaine, particulièrement l'impact de la pollution de l'air sur l'appareil respiratoire (inhalation). Le projet POLCA a pour objectif d'apporter des premières réponses aux questions scientifiques suivantes :

- quels sont les niveaux d'exposition annuels, saisonniers (particules, gaz) des populations ?
- quelles sont les caractéristiques physico-chimiques de cette pollution et des mélanges associés (organiques, inorganiques et métaux, ...) ?
- quels sont les effets biologiques/toxicologiques de cette exposition en termes de mécanismes et processus (stress oxydant, réactions immunologiques et inflammatoires, ...) ?
- quels sont les liens entre les données d'exposition et les affections respiratoires (asthme, BPCO, ...) relevées dans les centres de santé (études épidémiologiques) ?



Figure 2.3 : Différents sites de mesures du programme POLCA (Dombia *et al.*, 2012).

II.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE DES SITES DE MESURES

Par son étendue géographique, 30 300 000 km² entre les latitudes 35°N et 35°S et les longitudes 15°O et 50°E, l'Afrique est dotée d'une diversité climatique et de différents types d'écosystèmes. Nos sites d'étude en zone rurale s'étendent de la station de Nsimi, située au Sud du Cameroun, en zone de forêt dense et soumise au climat équatorial très humide à quatre saisons, à la station de Djougou au Nord-ouest du Bénin, caractérisée par un écosystème de savane humide et un climat soudano-sahélien à deux saisons. Le troisième site d'étude localisé à Yaoundé, la capitale du Cameroun, est représentatif d'une zone urbaine africaine.

Le découpage climatique et le type de végétation propre à chaque écosystème sont étroitement liés à la circulation météorologique générale au-dessus du continent.

II.2.1. Circulation atmosphérique générale au-dessus du continent africain

La circulation atmosphérique générale au-dessus du continent africain est illustrée par la Figure 2.4. En hiver boréal l'anticyclone saharien, et en particulier le noyau libyen, acquiert son plus grand dynamisme dirigeant sur la région située au Nord du 5° parallèle Nord, un vent d'Est ou nord-est régulier et constant : l'alizé. Ce vent de terre, appelé harmattan, est un élément essentiel des climats de l'Afrique de l'Ouest. En moyenne sur l'année, l'harmattan souffle durant plus de cinq mois sur la zone soudano-sahélienne, mais il n'atteint le littoral que pendant deux à quatre semaines entre décembre et janvier. Parfois, l'anticyclone saharien se scinde en noyaux de hautes pressions laissant s'engouffrer de l'air polaire venu des hautes couches et crée des périodes d'alizé renforcé. En été boréal, les hautes pressions sahariennes s'affaiblissent et sont remplacées dans les basses couches par une dépression thermique. Parallèlement l'anticyclone de Ste-Hélène se rapproche de l'équateur géographique poussant devant lui un alizé actif (direction sud-est Nord-Ouest) qui franchit l'équateur. Il prend une direction sud-ouest nord-est et progresse sur le continent en se glissant sous l'alizé boréal, comme aspiré par la dépression thermique saharienne :

c'est le phénomène de mousson. Les masses d'air, qui se sont chargées d'humidité lors de leur passage sur l'Océan Atlantique, apportent les pluies sur le continent.

La surface de séparation entre l'air humide qui provient de l'atlantique et l'air continental, qui a traversé le continent, est appelée Front Intertropical (FIT). La trace au sol de ce front varie de 5°N en janvier à 20°N en juillet. Le mouvement pendulaire annuel entre les deux positions extrêmes rythme les saisons de l'Afrique Intertropicale.

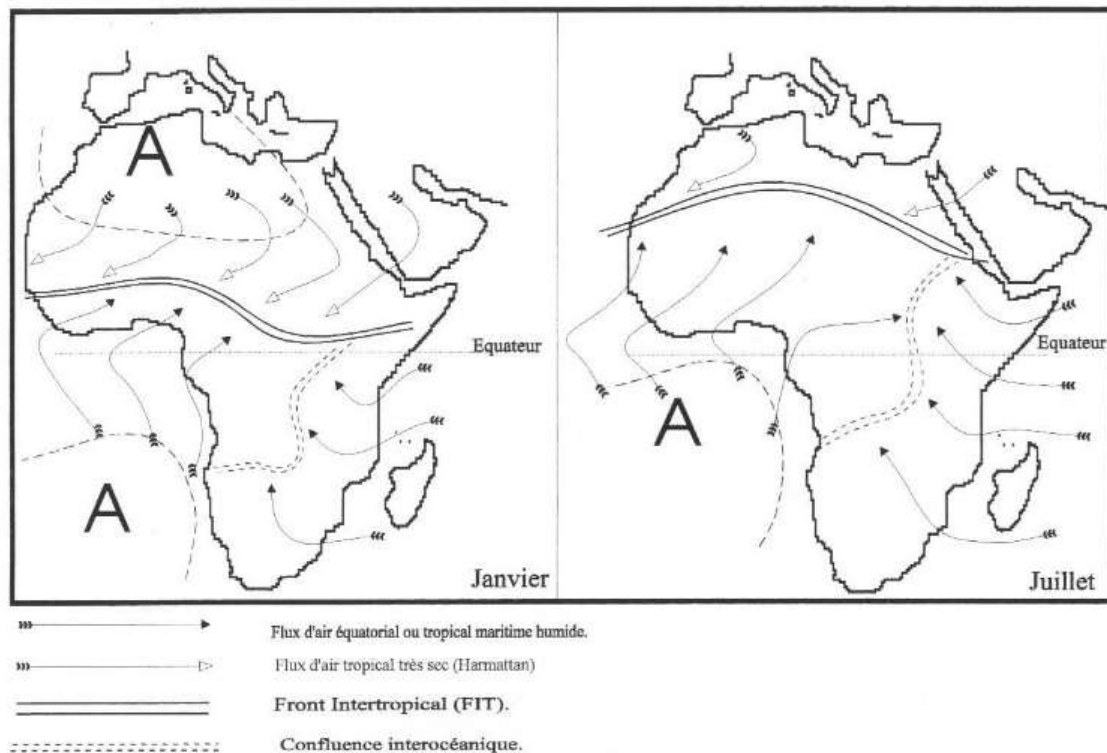


Figure 2.4 : Circulation générale au dessus de l'Afrique en fonction de la position du FIT et de la Convergence Inter-Océanique (Freydier, 1997).

II.2.2. Description des différents sites d'échantillonnage

Les sites de Nsimi et de Yaoundé sont localisés dans le sud du Cameroun, ils sont caractérisés par un écosystème de forêt respectivement peu et très anthropisé et sont sous l'influence d'un climat de type équatorial à quatre saisons. Ils appartiennent sur le plan géologique au plateau sud camerounais dont les caractéristiques lithologiques, les évolutions tectonique et structurale ainsi que les différents faciès pédologiques sont présentés à la suite de la situation géographique des sites.

II.2.2.1. Site de Djougou (Bénin)

Djougou est situé au nord-ouest du Bénin à 9°41' de latitude N et de 1°39' longitude E, à environ 400 km de l'océan atlantique et de Cotonou (capitale du Bénin) dans le sud et de la zone sahélienne dans le nord (Figure 2.5). Son socle de nature granito-gneissique est dominé par les quartzites de Tanéka dans le nord-ouest du Bénin. Djougou a un relief de plateau relativement accidenté, qui est ponctué des affleurements des monts Tanéka (654 m) au nord - ouest, Kouffè et Sabarao (658 m) au sud-est, il se trouve sur un interfluve de 450 m d'altitude qui sépare deux bassins-versants (L'Ouémé et la Donga). Les sols de Djougou sont des sesquioxydes de fer et de manganèse. Ce sont des sols ferralitiques et ferrugineux (Faure, 1977), dont la faible perméabilité favorise l'érosion. Ils sont favorables à l'agriculture qui représente environ 70 % des activités économiques de la population (Commune de Djougou, 2009). Djougou est caractérisé par un écosystème de savane humide arborée assez dense parsemée d'importantes étendues forestières qui ne cessent de reculer sous la forte pression démographique. Le climat qui y prévaut est de type soudano-guinéen avec une saison sèche allant de novembre à avril et une saison humide allant de mai à octobre. Cette région connaît l'une des plus fortes pluviométries du Bénin grâce à l'influence orographique de la chaîne de l'Atacora (située au nord-ouest de Djougou et culminant à 658 m). La hauteur moyenne annuelle des précipitations oscille autour de 1350 mm.

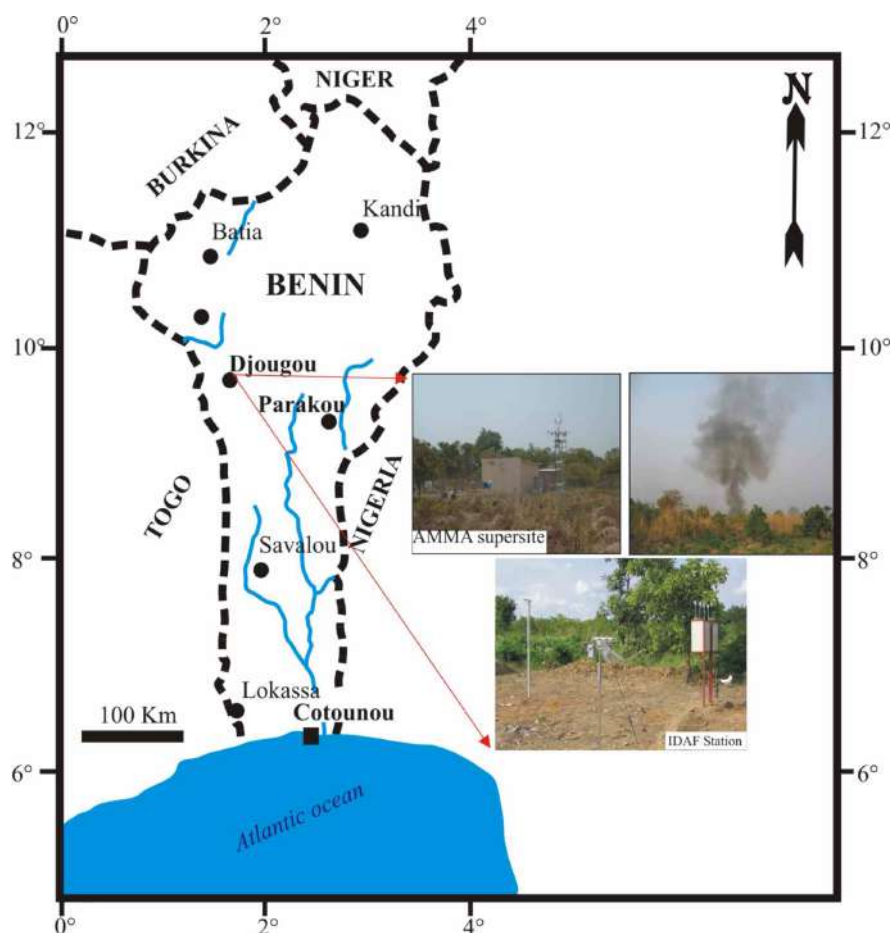


Figure 2.5 : Carte de localisation du site de Djougou au Bénin (cette étude).

II.2.2.2. Site de Nsimi/ Zoétélé (Cameroun)

Nsimi se situe à 3°10' de latitude N et 11°50' de longitude E, à environ 250 km de l'océan Atlantique et à 120 km au sud-est de Yaoundé (Figure 2.6). Il appartient au Plateau sud camerounais qui fait partie intégrante de la vaste surface d'érosion africaine (Segalen, 1967, Santoir et Bopda, 1995). A l'échelle régionale, le Plateau sud camerounais est constitué par un ensemble de collines mollement ondulées dérivant d'un relief en demi-orange (Bilong *et al.*, 1992). Sur le Bassin Versant Expérimental (BVE) de Nsimi, les altitudes sont comprises entre 669 et 703 mètres. En contrebas des versants concavo-convexes, la zone de bas fond marécageux occupe environ 20 % de la superficie du bassin. Ce dernier est drainé par le Mengong, ruisseau tributaire du So'o, principal affluent en rive gauche du fleuve Nyong. La végétation naturelle est essentiellement constituée d'une forêt tropicale humide dense, mais dégradée par endroits par l'agriculture. Les populations exploitent en effet de façon

rudimentaire la forêt pour la recherche du bois de construction ou de chauffage, utilisent les feux de brousse pour les cultures et l'extension des plantations agricoles. Sur le plan climatique, Nsimi appartient au domaine équatorial. D'après SUCHEL (1987), le sud forestier camerounais est rarement atteint par le FIT et se trouve ainsi exempt d'une véritable saison sèche. Néanmoins, toutes les thèses convergent autour d'une répartition de l'année en quatre saisons : deux saisons de pluies dont une grande de septembre à novembre et une petite d'avril à juin, et deux saisons sèches dont une grande de décembre à mars et une petite de juillet à septembre.

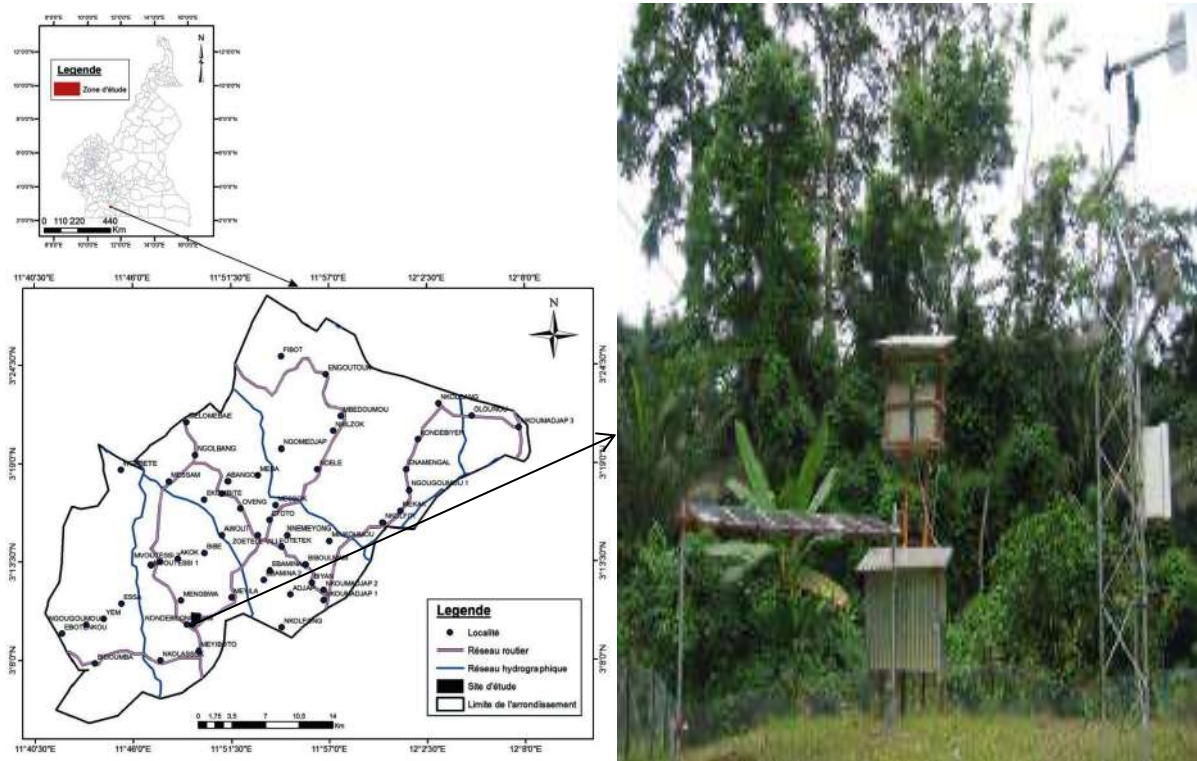


Figure 2.6 : Localisation et instruments d'échantillonnages du site INDAAF de Nsimi/Zoétéélé sous forêt au Cameroun (cette étude).

II.2.2.3. Site de Yaoundé (capitale du Cameroun)

Située à environ 250 km de la côte atlantique et à la bordure de la forêt congolaise entre les latitudes 03°45' N et 04°00' N et les longitudes 11°20' E et 11°40' E, la ville de Yaoundé couvre une superficie d'environ 256 Km² (Figure 2.7). Sa population, évaluée à 1.500.000 habitants en l'an 2000, connaît un taux de croissance compris entre 5 et 7 % par an, d'où une extension spatiale très rapide et difficilement contrôlable.

La ville de Yaoundé est caractérisée par un relief de collines avec des sommets à 1200 m pour une altitude moyenne de l'ordre de 700 m. La ville se situe en grande partie dans le haut bassin de la rivière Mfoundi, affluent du Nyong, mais une urbanisation récente se développe dans le secteur Nord-est de la ville sur le bassin du Foulou, affluent de la Sanaga. Comme Nsimi, la région de Yaoundé est caractérisée par un écosystème de forêt dense mais fortement anthropisé. Elle est également placée dans le domaine du climat équatorial à quatre saisons. La hauteur des précipitations annuelles oscille autour de 1600 mm, les plus fortes précipitations étant enregistrées au mois d'octobre (295 mm en moyenne).

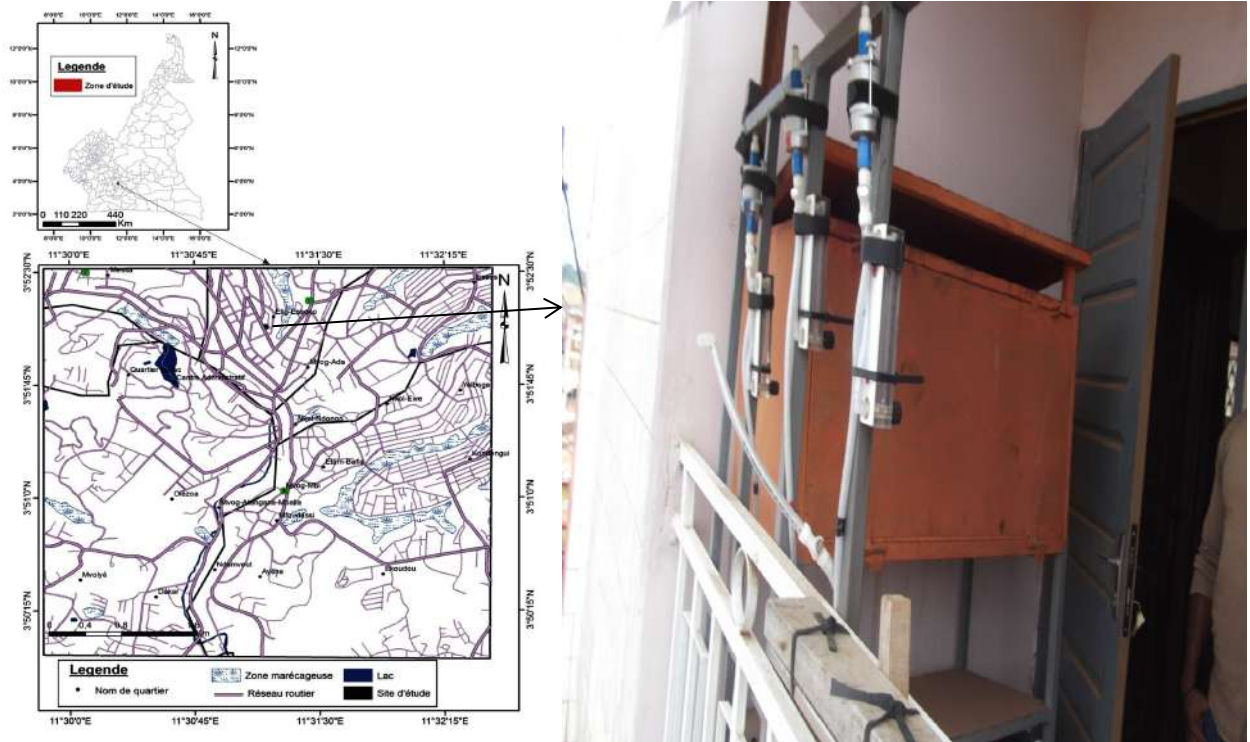


Figure 2.7 : Site de prélèvement à Yaoundé : Collecte d'aérosols à l'aide d'impacteur bas volume (SIOUTAS) sur une plateforme extérieure (balcon) d'un immeuble de Yaoundé (cette étude).

II.2.2.4. Caractéristiques géologiques du plateau sud-camerounais

Les études portant sur la pétrographie, la géologie structurale, la géochimie et la géochronologie des unités lithologiques du Sud Cameroun mettent en évidence un substratum constitué essentiellement par des roches métamorphiques et plutoniques appartenant au complexe de base daté du précambrien (Nedelec et Nsifa, 1987 ; Feybesse et

al., 1987 ; Nzenti *et al.*, 1988 ; Nedelec *et al.*, 1990 ; Nsifa *et al.*, 1993 ; Toteu *et al.*, 1994 ; Tchameni, 1997 ; Vicat, 1998 ; Shang, 2001 ; Shang *et al.*, 2004). Ce socle est subdivisé en deux grands groupes pétrostructuraux : le groupe du Ntem d'âge archéen à paléoprotérozoïque, et le groupe néoprotérozoïque de Yaoundé charrié sur le précédent.

II.2.2.4.1 Le groupe du Ntem

Le groupe du Ntem, encore appelé par certains auteurs « le complexe du Ntem » est la partie Nord du craton du Congo. Il est formé d'un complexe granulitique constitué de trois unités : l'unité du Ntem datée du Libérien (2900 Ma), l'unité du Bas-Nyong et de l'Ayna d'âge éburnéen (1800 à 2400 Ma).

- *L'unité du Ntem* comprend trois grands groupes lithologiques :

(a) les roches intrusives, qui constituent les trois-quarts des formations archéennes, présentent un caractère charnockitique dominant et sont de type tonalite-trondjemite-granodiorite, granodiorites, granites et parfois de syénite. Ces formations s'étendent essentiellement entre Ebolowa et Sangmelima ;

(b) la série rubanée est un ensemble gneissique granulitique (leptynites, gneiss variés et noyaux de charnockites peu déformées) ; l'essentiel de ces affleurements se trouvent dans la vallée du Ntem ;

(c) les formations ferrifères se caractérisent par l'association de roches basiques (orthoamphibolites avec ou sans grenat, gneiss amphibolitiques), de roches acides (gneiss alumineux et leptynites) et de quartzites. Cette unité porte les empreintes d'une phase de déformation SS1 en régime cisailant, associée à un métamorphisme du faciès granulites.

- *Les unités du Bas-Nyong et de l'Ayna* occupent respectivement les bordures Ouest et Est de l'unité du Ntem. Elles ont été mises en place suite à une importante orogénèse postlibérienne.

Cet événement se traduit par une réorientation des structures, une blastomylonitisation générale et une reprise métamorphique des faciès amphibolites et granulites. L'unité du Bas-Nyong, qui est la plus étudiée, présente de nombreuses similarités lithologiques et géochimiques avec l'unité du Ntem et n'en diffère que par la structure et le degré de métamorphisme. Cette structure est marquée par deux types de déformation :

(a) la déformation SS2a, ayant engendré une foliation S2, une linéation L2 et des plis P2 ;

(b) la SS2b-SS2c, responsable du développement de zones de cisaillement blastomylonitiques.

II.2.2.4.2 Le groupe de Yaoundé

Le groupe de Yaoundé, daté du Panafricain (500 - 600 Ma), est un ensemble très homogène issu du métamorphisme de haute pression d'un matériel d'origine volcanosédimentaire. Il est constitué des séries de Yaoundé et de Mbalmayo.

- *La série de Yaoundé* est une unité lithologique qui affleure essentiellement dans la région de Yaoundé. Elle est constituée de deux principales entités lithologiques plus ou moins migmatisées :

(a) les paragneiss constitués essentiellement d'un assemblage quartzo-feldspathique à grenat, biotite, disthène et accessoirement sillimanite ; on note en outre dans ces paragneiss des niveaux de quartzites à grenat et de roches calco-silicatées ;

(b) les orthogneiss granulitiques à plagioclase, grenat, biotite, pyroxène et quartz.

- *La série de Mbalmayo* longe sur environ 500 km la bordure Nord du groupe du Ntem, sur laquelle elle a été charriée pendant l'orogénèse panafricaine. Elle est composée essentiellement de chloritoschistes et de micaschistes à rares niveaux quartzitiques ; ses caractéristiques pétrographiques et chimiques sont celles d'une série sédimentaire détritique argilo-carbonatée.

Au plan structural, le groupe de Yaoundé est caractérisé par des structures planes et légèrement pentées vers le Nord. Ces déformations tangentielles sont syn-métamorphiques et s'accompagnent d'un déversement du compartiment supérieur vers le Sud ou le Sud-Ouest, ce qui indique que le groupe de Yaoundé a été charrié sur le groupe du Ntem. Le bassin du Nyong est partagé entre le groupe de Yaoundé dans sa partie amont, l'unité du Ntem vers le Sud et l'unité du Nyong dans sa partie aval. Ces unités occupent respectivement 65, 15 et 20 % de sa superficie.

II.2.2.5. Caractéristiques pédologiques du plateau sud-camerounais

La caractérisation des sols du plateau du Sud Cameroun a permis de les regrouper en trois grandes classes (Martin, 1967 ; Muller, 1987 ; Bitom, 1988 ; Nyeck, 1988 ; Vallerie, 1995) : les sols ferrallitiques, les sols hydromorphes et les sols peu évolués.

II.2.2.5.1. Les sols ferrallitiques (ou oxisols)

Ces sols, d'épaisseur souvent importante (jusqu'à 50 m), sont localisés au niveau des interfluves. Développés sur différents types de roches granitiques ou granitoïdiques, ces sols sont formés de matériaux constitués par un assemblage d'argile (kaolinite), d'oxyhydroxydes et d'oxydes de fer (goethite, hématite) et d'aluminium (gibbsite). Les profils du bassin amont du Nyong comportent fondamentalement cinq horizons. De la surface à la base, on distingue :

- L'horizon humifère (épaisseur moyenne : 15 cm) gris, argileux à structure grumeleuse et une forte porosité. Il est parcouru par un réseau important de racines fines et moyennes et recouvert par une épaisse couverture de litière qui varie de 2 cm au sommet des collines, ainsi que dans les zones de jachère et de culture, à 5 cm sous forêt. Cette litière est constituée de feuilles mortes entières ou dans un état de fragmentation et de décomposition assez avancées ; on y observe aussi des fragments de bois mort et de très nombreuses racines fines. La limite entre l'horizon humifère et l'horizon meuble sous-jacent est diffuse.
- L'horizon meuble est présent entre 15 et 450 cm de profondeur en sommet de versant, et entre 15 et 200 cm à mi-pente. Il passe progressivement du gris clair au brun jaunâtre vers sa limite inférieure. Dans sa partie supérieure, cet horizon est argileux, assez compact, de structure massive à tendance polyédrique et présente quelques débris de racines et de fibres en décomposition. Sa partie inférieure, argilo-sableuse, avec présence de petits grains de quartz et de nodules millimétriques plus ou moins arrondis, montre une structure massive, compacte et à faible porosité. A la base, la limite avec les horizons indurés ferrugineux est nette.
- La cuirasse ferrugineuse, d'une épaisseur de 3 à 5 m, présente dans sa partie supérieure des nodules rouge-sombre, fortement indurés, et une matrice sableuse brune jaune. La partie médiane est constituée d'une carapace massive indurée riche en quartz, à noyaux glébulaires rouge-ocre. La partie inférieure est quant à elle constituée d'une carapace massive tendre avec des nodules indurés rouge-ocre associés à une matrice argileuse à

argilo-limoneuse brun-jaune. A l'échelle du versant, on observe une désagrégation de ces horizons ferrugineux dans la partie supérieure ainsi que dans la partie inférieure des versants.

- L'horizon bariolé brun sombre, argileux à argilo-sableux, épais de 3 mètres en moyenne. On note la présence de nodules riches en quartz, tendres ou légèrement indurés, de structure massive et compacts. Cet horizon est limoneux à sa base avec quelques grains de quartz résiduels grossiers et des traînées filamenteuses jaunâtres à brunâtres.

- En-dessous, on observe un épais niveau saprolitique massif, blanchâtre, limono-argileux à traînées filamenteuses jaunes et brunes, dans lequel la structure de la roche mère sous-jacente apparaît assez bien conservée

II.2.2.5.2. Les sols hydromorphes et les sols peu évolués

Les sols hydromorphes se rencontrent dans les bas fonds et les vallées et correspondent à deux types principaux.

- *Les sols hydromorphes organiques*, localisés surtout à proximité des lits des principaux fleuves et dans certains bas fonds étendus. Leur épaisseur est de l'ordre du mètre. Ils sont caractérisés par une accumulation en surface de matière organique peu décomposée (souvent 20 % en masse de l'horizon de surface), riche en débris végétaux divers. A la base de cet horizon, on observe un niveau sablo-argileux gris, avec présence de cristaux de quartz bleutés. Le niveau de la nappe phréatique est souvent très élevé pendant toute l'année, le sol ne sèche presque jamais et la transformation des composés organiques est très lente.

- *Les sols hydromorphes minéraux* occupent les petites vallées. Ils présentent un horizon inférieur à gley, de couleur gris à blanc. Dans les situations exondées, cet horizon se transforme en pseudo-gley avec présence de tâches d'une couleur rouille. La teneur en matière organique dans l'horizon superficiel varie dans une large gamme de 2 à 20 %. Son épaisseur (20 cm au maximum) est toujours inférieure à celle des sols hydromorphes organiques. Ces sols présentent une texture relativement grossière, sableuse voire granuleuse. Les sols peu évolués ne sont pas assez répandus dans notre zone d'étude, ils se trouvent sur les massifs montagneux et les talwegs à pente forte.

II.2.2.5.3. Distribution des sols

Les sols hydromorphes et ferrallitiques sont les plus représentés dans le bassin du Nyong. Pour les formations latéritiques, la distribution spatiale entre sols jaunes et sols rouges est essentiellement liée à trois facteurs pédologiques (Nyeck, 2004).

- Le drainage interne : Les sols rouges se forment préférentiellement dans des zones où le drainage est vertical et libre ; lorsque les sols ne sont pas suffisamment drainés, on observe simultanément la formation de sols rouges et jaunes.
- La texture et la teneur de la roche mère en ferromagnésiens : la richesse de la roche en minéraux ferromagnésiens favorise la formation des oxydes de fer responsables de la couleur rouge des sols.
- le climat et le pédoclimat : Les sols en bas de versant sont généralement jaunes à cause d'une forte humidité, tandis que vers les sommets de versant où l'humidité est moins forte, on observe essentiellement des sols rouges.

Les sols du plateau forestier du Sud Cameroun ont été représentés sur des cartes de synthèse à l'échelle du 1/500 000. Les unités cartographiques des sols du Sud Cameroun ont été décrites par Santoir et Bopda (1995). Ces derniers distinguent (1) les hauts reliefs sur lesquels on rencontre essentiellement les sols peu évolués et les sols ferrallitiques fortement désaturés des faciès rouge rajeunis avec érosion et remaniement ; (2) Les collines largement ondulé et convexes à vallées larges, formées de sols ferrallitiques fortement désaturés typiques rouges sur les versants et de sols hydromorphes dans les bas fonds ; (3) collines et plateaux fortement ondulés et relativement accidentée formés de sols ferrallitiques moyennement désaturés des faciès ocre ; (4) Les plaines faiblement ondulées à larges bas fonds où on rencontre les sols ferrallitiques moyennement désaturés des faciès jaune, les sols faiblement désaturés, rajeunis, appauvris et hydromorphes de bas-fonds ; (5) les vallées formées de sols hydromorphes organiques. En outre, à cause de son accès assez difficile, il n'est pas encore possible de comprendre la distribution exacte des sols dans cet écosystème forestier, et encore moins d'élaborer des cartes plus détaillées à l'échelle du 1/50000.

II.2.2.5.4. Mise en place et caractéristiques de ces sols

Les travaux récents consacrés à la genèse, l'organisation, la chimie, l'évolution minéralogique et structurale des différentes couvertures latéritiques du Sud Cameroun, développées le plus fréquemment à partir d'un substratum granitique, continuent à mettre

en évidence leur complexité et leur caractère polycyclique (Kotto Same *et al.*, 1990 ; Bitom et Volkoff, 1993 ; Onguene Mala, 1993 ; Nguenkam, 1994 ; Etame, 1994). La description des profils et des toposéquences caractéristiques dans la zone de Nsimi ainsi que l'interprétation de la mise en place puis de l'évolution de cette couverture sont données par Nyeck *et al.* (1993). Pour Bitom et Volkoff (1993), l'existence d'horizon gravillonnaires associés aux cuirasses et aux carapaces témoigne d'une altération déferruginisante. On se trouverait donc actuellement dans une phase de démantèlement des cuirasses ferrugineuses formées précédemment au cours d'une période moins humide. Bilong *et al.* (1992) pensent que le paysage du Plateau sud-camerounais en collines séparées par des bas fonds souvent marécageux dériverait d'une morphologie primitive en demi-oranges. Une reprise de l'érosion sur ces reliefs serait responsable du paysage actuel mollement ondulé, avec de larges dépressions et un réseau hydrographique assez peu structuré.

Les sols de la zone de Nsimi ont des densités apparentes faibles (1,2 à 1,8) du fait de leurs porosités élevées (35 à 56 %) ; les densités les plus faibles sont observées dans les matériaux humifères et argileux meubles de la partie supérieure des profils. Les fortes porosités sont liées à l'intense activité biologique et à la structure fine, plus marquée dans les sols rouges. La perméabilité est très élevée en surface (100 à 1000 mm/h) et diminue rapidement vers le bas pour atteindre 10 mm/h vers 1m de profondeur. Ce ralentissement du drainage vertical est à l'origine d'engorgements, susceptibles d'entraîner des drainages latéraux hypodermiques (Humbel, 1976). Les sols latéritiques du secteur étudié apparaissent fortement à moyennement désaturés (pH acide compris entre 4 et 5,5 ; CEC (capacité d'échange cationique) de l'ordre de 10 méq/100 g).

La teneur en fer (Fe_2O_3) est faible des la roche mère (3,8 %). Elle augmente dans les matériaux d'altération et atteint jusqu'à 38,6 % dans la cuirasse avant de décroître dans les matériaux meubles. La proportion de silice (SiO_2) est plus importante dans la roche mère (67 %) que dans les matériaux d'altération. L'alumine (Al_2O_3) est presque conservative dans le profil des sols ferrallitique et présente un minimum de 18,7 % dans le saprolite et un maximum de 26,3 % dans la matrice internodulaire. Les teneurs en titane (TiO_2) sont faibles dans la roche mère et la saprolite (0,3 % en moyenne). Elle augmente légèrement vers la surface et atteint 1,27 % dans l'horizon meuble. Le phosphore (P_2O_5) présent des valeurs très faibles qui décroissent de la roche mère (0,18 %) vers le matériau meuble (0,15 %). Le manganèse (MnO), le calcium (CaO), le magnésium (MgO), le sodium (Na_2O) et le potassium

(K₂O), présentent la même variation avec des teneurs très faibles et largement inférieures à celle de la roche mère (Nyeck, 2004). Les sols de bas fond sont dominés par les teneurs en silice qui sont en moyenne de 76 %, tandis que les autres éléments majeurs diminuent considérablement. On enregistre ici 5 % de Fe₂O₃, entre 3 et 17,4 % de Al₂O₃, 0,4 à 1 % de TiO₂. Les autres éléments majeurs sont en très faibles proportions.

II.2.2.5. Végétation du plateau sud-camerounais

Pour sa cartographie phytogéographique de l'ensemble du territoire camerounais, Letouzey (1985) a distingué six domaines: congolais, congo-guinéen, soudanien et sahélien (en allant du Sud vers le Nord), ainsi que la façade atlantique et les zones d'altitude.

Le triangle Yaoundé-Sangmélima-Abong Mbang, compris entre les zones de savanes herbeuses et arbustives au Nord, la forêt atlantique sempervirente à l'Ouest et au Sud, et la forêt congolaise à l'Est, appartient au domaine de la forêt congo-guinéenne semi-décidue à Sterculiacées et Ulmées ; de celle-ci ne subsistent que des plages discontinues entourées par des zones à végétation souvent très dégradée. Parmi les espèces caractéristiques de ce milieu, on peut citer *Lophira alata* et *Pycnanthus angolensis*, ou *Gilbertiodendron dewervei* et *Bailonella toxisperma* à l'approche de la réserve du Dja, des groupements saxicoles apparaissant dans les secteurs de recrû forestier ; les dépressions marécageuses sont colonisées par *Raphia* cf *montbuttorum*. Dans la partie amont du bassin, les forêts marécageuses à *Sterculia subviolacea* passent vers l'aval à des prairies aquatiques à *Echinochloa pyramidalis*.

II.3. PROTOCOLES DE COLLECTE ET ANALYTIQUE

II.3.1. Echantillonnage des aérosols sur filtres

L'étude de la composition chimique des aérosols est principalement réalisée à partir de l'analyse en laboratoire d'échantillons collectés in situ sur filtres, par pompage de l'air ambiant. La collection des aérosols par classes de taille s'effectue à l'aide de deux techniques différentes : la filtration et l'impaction qui ont été utilisées respectivement en zones rurales et urbaine.

II.3.1.1. Echantillonnage par filtration sur les sites ruraux

L'échantillonnage des aérosols sur les sites en zone rurale s'est effectué à une hauteur de 1,5 m dans les écosystèmes de savane et à une hauteur de 3 m au-dessus du sol en zone de forêt. Cet échantillonnage hebdomadaire et en continu a été assuré à la fois par des observateurs permanents sur les sites et des étudiants, en l'occurrence moi pour le site de Nsimi.

Le collecteur utilisé pour l'échantillonnage des aérosols a été développé dans le cadre du programme INDAAF et a été assemblé au sein du laboratoire d'Aérologie. La Figure 2.8 présente un collecteur et ses différentes composantes. Les aérosols collectés sont discriminés suivant leur taille grâce à leurs propriétés aérodynamiques par deux séparateurs de types Rupprecht and Patashnick pour les PM_{2.5} (particules atmosphériques de diamètre inférieur à 2.5 µm) et les PM₁₀ (particules atmosphériques de diamètre inférieur à 10 µm) (Figure 2.9). Le collecteur possède deux entrées d'air indépendantes équipées chacune :

- d'une tête de coupure R et P : 5 l/min
- d'une pompe KNF débit 9l/min (N89 KNE-K version 220V ou NPK09DC version 12V)
- d'un débitmètre à bille avec vanne micrométrique Cole Palmer (gamme de débit réglable de 0 à 10 l/min, précision 5 %)
- un compteur à gaz GALLUS type G4 mesurant en sortie le volume d'air prélevé sur la durée totale hebdomadaire du prélèvement. (précision de 0,01 m³)
- chaque pompe est connectée à un porte-filtre online NILU (Figure 2.10).

Les sites sont équipés chacun de deux collecteurs pour l'échantillonnage sur deux types de filtres permettant différents types d'analyses :

- Les filtres en fibres de quartz (QMA, Whatman) de diamètre 47 mm et de porosité 0,5 µm sont utilisés pour la détermination de la fraction carbonée (carbone organique et carbone élémentaire ou carbone suie). Ce choix est fait en raison du caractère réfractaire de ce type de filtres, nécessaire pour la méthode thermo-optique utilisée pour l'analyse du carbone particulaire au laboratoire d'Aérologie. Les filtres utilisés sont brûlés pendant 24h dans un four à 650 °C (Figure 2.13a) avant échantillonnage de façon à réduire les teneurs en carbone sur le filtre vierge (blancs de filtre d'environ 0.8 µgC pour CO et 0.2 µgC pour CE).
- Les filtres à double couche en polytétrafluoroéthylène (PTFE) d'un diamètre de 47 mm et une porosité de 0,5 µm (ZefluorTM, Pall Company) sont utilisés pour les mesures

gravimétriques, les analyses des ions par chromatographie ionique et des éléments traces par Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Les filtres sont pesés avant et après exposition afin de faire le bilan en masse.



Figure 2.8 : Dispositif pour la collecte d'aérosols atmosphériques avec discrimination en taille et en composition chimique (cette étude).

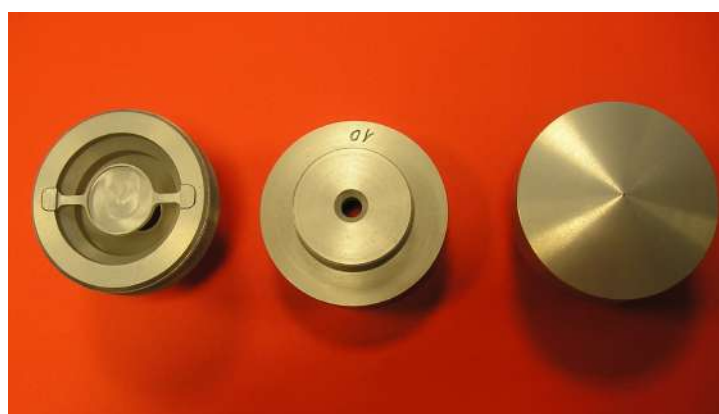


Figure 2.9 : Composantes de la tête de coupure destinée aux prélèvements de particules atmosphériques de diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$ (cette étude).

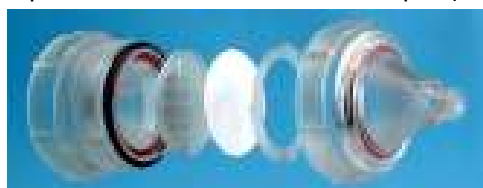


Figure 2.10 : Filtre en ligne

II.3.1.2. Echantillonnage par impaction sur le site de Yaoundé

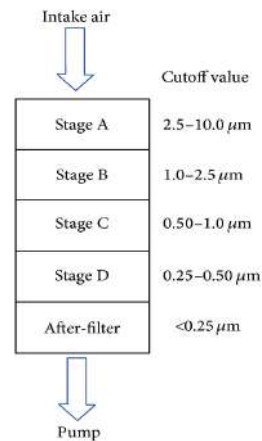
Les mesures des aérosols à Yaoundé ont été faites sur le balcon du premier étage d'un immeuble situé dans une zone administrative et commerciale à trafic moyen à dense. Les échantillonnages se sont faits une fois par mois pendant une semaine et ce de décembre 2012 à août 2013. Les particules ont été prélevées sur des filtres (diamètre variant de 25 à 37 mm) à l'aide d'impacteurs en cascade basse pression (Sioutas) à 5 étages et fonctionnant à 9 l.min^{-1} (Figure 2.11). Chaque étage, correspond une classe de taille du diamètre aérodynamique des particules. Sur notre site, trois impacteurs ont été utilisés en parallèle, l'un étant dédié aux mesures gravimétriques et à l'analyse des espèces solubles, le deuxième à la mesure de la fraction carbonée et le troisième à l'analyse toxicologique.

Comme pour l'échantillonnage par filtration, les aérosols sont collectés sur des filtres de nature différente en fonction du type d'analyse réalisée. Les échantillons dédiés aux mesures gravimétriques et à l'analyse des espèces solubles (ions) sont collectés sur des filtres en Téflon (ZefluorTM, Pall Compagny). Ceux dédiés à l'analyse de carbone sont collectés sur des filtres en fibre de quartz (QMA, Whatman) et les filtres en polycarbonate (Nucléopore) sont utilisés pour l'échantillonnage des aérosols destinés aux analyses toxicologiques. La Figure 2.12 présente les échantillons prélevés sur le site de Yaoundé.

Tous ces filtres ont une porosité de $0.4 \mu\text{m}$ et un diamètre de 25 mm pour les quatre premiers étages et un diamètre de 37 mm pour le dernier étage. Avant et après échantillonnage, ils sont conditionnés individuellement dans des boîtes de pétri et conservés à une température de 4°C .



a) Sioutas monté



c) Différents étages du sioutas et diamètre des particules correspondant



b) Pièces composant le sioutas

Figure 2.11 : Schéma du sioutas (a) monté, (b) démonté et de ses (c) différents étages et tailles de collecte.



Figure 2.12 : Echantillons prélevés sur le site de Yaoundé durant la période de mesure de décembre 2012 à juillet 2013 (cette étude).

II.3.2. Les différentes techniques analytiques

Différentes méthodes analytiques ont été utilisées en fonction des espèces chimiques à déterminer. Ces analyses ont été faites dans des laboratoires différents. Le Tableau 2.1 présente un récapitulatif des appareils utilisés, les espèces chimiques correspondantes et les laboratoires compétents pour chaque type d'analyse.

Tableau 2.1 : Zoom sur les différentes techniques analytiques, les espèces chimiques déterminées et les laboratoires impliqués.

Techniques d'analyses	Échantillons analysés	Résultats obtenus	Laboratoires
Thermo-optique	Filtres de quartz	CT, CE, CO	Laboratoire Aérologie Toulouse (LA)
Chromatographie ionique	Filtres téflon	Acides organiques, carbonates, ions majeurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)	
Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry (ICP-MS)	Filtres téflon	Al, Fe, Si, Ti, Ca, Mn, B, Cu, Ni, P, Cr, V, Co, Na, Pb, U, Th, ...	Géosciences, Environnement, Toulouse (GET)
Cultures sur cellules vivantes	Filtres nuclépores	Réponses pro-inflammatoires	Laboratoire de Cytophysiologie et de Toxicologie cellulaire

II.3.2.1. Analyse de la fraction carbonée

La mesure de la masse d'atomes decarbone est aujourd'hui la méthode la mieux adaptée pour quantifier la matière carbonée. Pour effectuer cette mesure, les propriétés thermiques et/ou optiques des aérosols carbonés sont utilisées. La masse totale de carbone présent dans l'aérosol est notée CT (Carbone Total). Par définition, cette fraction CT exclut les carbonates, sources minérales de carbone dans les aérosols.

Ce CT est divisé en deux fractions aux propriétés différentes :

- le carbone organique (CO) qui comprend toutes les espèces plus ou moins oxydées, polymérisées. Cette fraction est volatile à haute température et absorbe peu ou pas la lumière dans le visible ;

- le carbone suie constitué essentiellement d'enchaînement d'atomes de carbone sous une forme plus ou moins proche du graphite, donc noire, ce qui lui confère des propriétés importantes d'absorption de la lumière. Ce carbone suie est réfractaire et également chimiquement inerte et insoluble. On appelle alors CE (Carbone Élémentaire) le carbone suie analysé par méthodes thermiques et/ou thermo-optiques ; et on appelle BC (Black Carbon) le carbone suie analysé par méthode optique.

La distinction entre CO et CE se fait essentiellement sur leurs différentes propriétés thermiques et optiques.

Trois techniques sont employées au laboratoire d'Aérodologie (Laboratoire d'Aérodologie) pour leur détermination. Il s'agit des méthodes optique, thermique et thermo-optique. Elles offrent une vision d'ensemble de la matière carbonée.

Dans ce travail de thèse, la méthode thermo-optique a été employée pour l'analyse des échantillons prélevés sur les sites ruraux. Les échantillons de la zone urbaine quant à eux ont été analysés suivant la méthode thermique. La méthode optique avait été utilisée lors des expériences faites à Yaoundé en 2006 et en 2010 et elle a été détaillée dans les travaux de Doumbia *et al.*, (2012). Les méthodes thermo-optique et thermique sont présentées dans la suite de cet exposé.

II.3.2.1.1. La méthode thermo-optique

Pour la détermination de la fraction carbonée présente dans les particules, le laboratoire d'Aérodologie est équipé d'un instrument appelé DRI (Desert Research Institut) modèle 2001 (Figure 2.13b et c) (Atmoslytic Inc., Calabasas, CA) qui permet la mesure du carbone total (CT), du carbone organique (CO) et du carbone élémentaire ou carbone suie (CE) suivant la méthode thermo-optique par réflectance. Ce protocole a été développé par "the Interagency Monitoring of Protected Visual Environments" (IMPROVE). (Chow *et al.*, 1993, 2004, 2005 ; Fung *et al.*, 2002 ; Cao *et al.*, 2003). La méthode de détection du carbone particulaire repose sur la conversion successive de ce carbone en CO₂ gazeux (par chauffage), puis du CO₂ en CH₄, cette dernière étape permettant une mesure du carbone par un détecteur de type FID

(Flame Ionisation Detector), très sensible aux faibles concentrations. Le protocole d'analyse comprend différents plateaux de température et une analyse séquentielle en 2 étapes : une phase sous hélium pur pour la mesure de CO qui est obtenu suivant quatre paliers de température (CO1, CO2, CO3 et CO4 à 120 °C, 250 °C, 450 °C et 550 °C respectivement). Puis une phase sous hélium (98 %) et oxygène (2 %) pour la mesure de CE suivant trois paliers de température (CE1, CE2, CE3 à 550 °C, 700 °C et 800 °C respectivement). Néanmoins, CO n'est pas totalement brûlé lors de la première phase car une fraction pyrolysée ne peut être convertie en CO₂ sous atmosphère inerte. Cette fraction, brûlée lors de la deuxième phase, pourrait engendrer une surestimation de CE (et une sous-estimation du CO) sans correction de cet artefact. C'est ici qu'intervient la mesure optique. L'absorption d'un rayonnement lumineux, due aux particules présentes sur le filtre, est mesurée tout au long de l'analyse. La pyrolyse de CO lors de la première phase engendre une augmentation de cette absorption. Puis, au cours de la deuxième phase, l'absorption diminue progressivement en raison de la combustion des produits de pyrolyse et de CE. On considère que CO correspond à la quantité de carbone mesurée entre le début de l'analyse et l'instant où l'absorption revient à sa valeur initiale. La quantité de carbone mesurée après ce point correspond à CE. Un thermogramme (Figure 2.13d) sanctionne la fin de l'analyse de chaque échantillon de carbone particulaire au bout de 20 min environ.

Cette technique a été appliquée sur des punchs de 0,55 cm² prélevés sur les filtres de quartz de 47 mm de diamètre.

Le DRI permet de mesurer des valeurs de carbone allant de 0.05 à 750 µg C/cm² et ses limites de détection sont les suivantes : 0.41 ± 0.2 µg CO/cm² ; 0.03 ± 0.2 µg CE/cm² ; 0.44 ± 0.2 µg CT/cm².

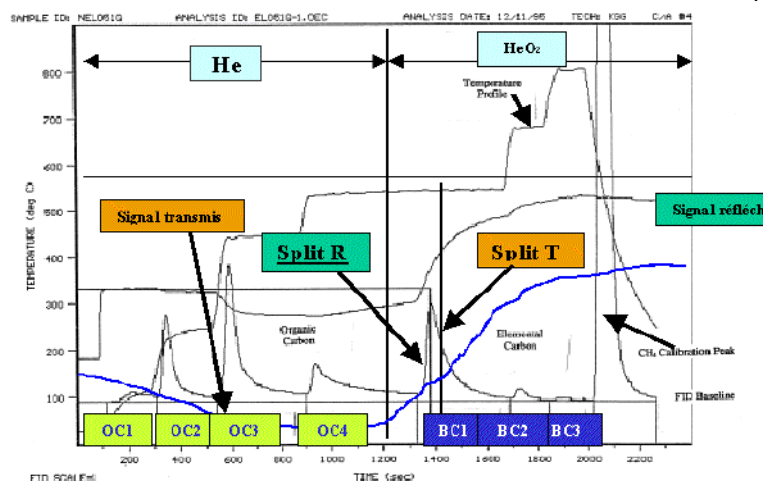
Pour son assurance qualité, le Laboratoire d'Aérologie a participé au programme d'intercomparaison organisé par le Laboratoire Central de la Qualité de l'Air (LCSQA) en décembre 2010, regroupant 5 laboratoires français. Ce projet s'intitule : Caractérisation chimique des particules « Essai de comparaison interlaboratoires sur l'analyse du carbone élémentaire et organique » (Verlhac *et al.*, 2010).



a) Four de brûlage du filtre de quartz

b) DRI

c) Plaque pour échantillon à analyser



d) Thermogramme issu de l'analyse d'un échantillon de carbone au DRI

Figure 2.13 : Schéma présentant (a) le four de brûlage du filtre de quartz avant échantillonnage du carbone particulaire ; (b) l'analyseur de carbone suivant la méthode thermo-optique (DRI) ; (c) le support de l'échantillon au cours de l'analyse et (d) le thermogramme issu de l'analyse d'un échantillon de carbone au DRI

II.3.2.1.2. La méthode thermique

Cette méthode consiste à analyser sur deux portions symétriques d'un même filtre d'une part le carbone total (CT) et d'autre part le carbone élémentaire (CE). Par différence on déduit le carbone organique (CO) : $CO = CT - CE$ (Cachier *et al.*, 1989). La mesure de carbone total se fait par analyse directe d'une des portions de filtre. Le CE est obtenu sur la deuxième portion de filtre qui subit, préalablement à l'analyse, une étape de précombustion à 340 °C pendant 2 heures sous flux d'oxygène (Figure 14a) permettant d'en retirer le carbone organique. Le filtre traité est ensuite analysé pour son contenu en carbone (supposé être uniquement du CE).

Ensuite, les analyses des deux portions sont faites au coulomètre G4 ICARUS de marque BRUKER (Figure 14b). Son principe de fonctionnement est de convertir le carbone en CO_2 par un chauffage à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous flux d'oxygène, puis de déterminer la quantité de carbone dégagée par mesure du pH d'une solution piégeant le CO_2 libéré. La limite de détection de cet instrument est de l'ordre de $3\text{ }\mu\text{gC}$, et l'incertitude totale sur la mesure est estimée à moins de 10 %. Cette incertitude tient compte notamment du blanc d'instrument voisin de $1\text{ }\mu\text{gC}$.



a) Four de précombustion des filtres quartz



b) Analyseur de carbone selon la méthode thermique

Figure 2.14 : Schéma montrant a) le four de précombustion des filtres quartz destinés à l'analyse de EC et (b) analyseur de carbone selon la méthode thermique.

II.3.2.2. Analyse de la fraction ionique

Les espèces solubles (ions) majeures des aérosols sont quantifiées par chromatographie ionique après extraction de la fraction hydrosoluble dans 10 ml d'eau purifiée (eau Milli-Q à la résistivité contrôlée de $18.2\text{ M}\Omega$). Au cours de ce protocole d'extraction, les filtres en téflon sont mis à tremper au bain sonore dans une fiole en Téflon pendant 15 min. Les filtres sont ensuite retirés de la fiole et les solutions obtenues sont analysées en chromatographie ionique.

L'analyse cationique permet la détermination des espèces suivantes : Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} . Elle est réalisée à l'aide d'un chromatographe DIONEX ICS 1000. L'analyse est effectuée en mode isocratique avec un éluant à 20 mM d'acide méthane sulfonique, à l'aide d'une boucle d'injection et d'une colonne (CS12A). L'analyse anionique permet la détermination des espèces anioniques majeures (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) et des acides organiques (acétique, formique et oxalique). Elle est réalisée à l'aide d'un chromatographe DIONEX DX 500. L'analyse est effectuée en mode gradient avec le NaOH comme éluant à l'aide d'une boucle d'injection et d'une colonne (AS11). Le Tableau 2.2 présente une synthèse des instruments, les espèces analysées ainsi que le mode d'analyse.

Le pilotage des chromatographes et le traitement des chromatogrammes obtenus (intégrations des pics) sont réalisés à l'aide du logiciel « Chromeleon 6.8 ». La calibration des systèmes anioniques/cationiques se fait à partir de standards dont les concentrations varient de 50 à 500 ppb pour les acides organiques et le Mg^{2+} , de 50 ppb à 1 ppm pour le Na^+ , K^+ et Cl^- , de 50 ppb à 2 ppm pour le Ca^{2+} et NO_3^- , de 50 ppb à 3 ppm pour le NH_4^+ et de 50 ppb à 4 ppm pour le SO_4^{2-} .

Tableau 2.2 : Procédures et paramètres analytiques en chromatographie ionique.

Appareils (Logiciel)	Espèces analysées	Colonnes (4mm) (Durée d'analyse)	Suppression	Composition de l'éluant (débit)
DIONEX ICS 1100 +Passeur d'échantillons AS 50 (Chromeleon 6.8)	Cations : Na^+ , NH_4^+ , K^+ Mg^{2+} , Ca^{2+}	Echange Ionique CG12A +CS12A (14 mn)	Autosuppression DIONEX CSRS 300	Mode Isocratique 20 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MSA) (1 mL/mn)
DIONEX DX 500 (GP 40/CD 20) +Passeur d'échantillons AS 50 (Chromeleon 6.8)	Acides et anions : Acétique, Propionique Formique et Oxalique, Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} ,	Echange Ionique AG11 +AS11 (19 mn)	Autosuppression DIONEX ASRS 300	Mode Gradient 90 % H_2O -10 % NaOH 5 mM (15 mn) 89 % H_2O -11 % NaOH 100 mM (4mn) (1 mL/mn)
DIONEX DX 500 (GP 40/CD 20) +Passeur d'échantillons AS 50 (Chromeleon 6.8)	Carbonates	Exclusion Ionique ICE-AS1 (15 mn)	Sans	Mode Isocratique 100 % H_2O (1 mL/mn)

Depuis 1996, le Laboratoire d'Aérodologie spécialisé en analyses chimiques participe au programme d'inter comparaison dans le contrôle de qualité de données, organisé deux fois par an par le programme WMO/GAW (World Meteorological Organisation/Global Atmospheric Watch). Tous les résultats du Laboratoire d'Aérodologie sous la référence 700106 sont accessibles à l'adresse <http://qasac-americas.org/>. Ces résultats permettent d'afficher une précision analytique de 12 paramètres avec une incertitude maximale de $\pm 5\%$ (Laouali *et al.*, 2012). La Figure 2.15 présente les résultats des cinq dernières participations (2005-2009) du laboratoire d'Aérodologie aux tests d'intercomparaison de l'OMM (Organisation Mondiale de la Météorologie). Selon la représentation du diagramme en anneau, ce résultat montre l'analyse des 3 échantillons aveugles analysés par le laboratoire d'Aérodologie et par rapport aux valeurs référencées de l'OMM.

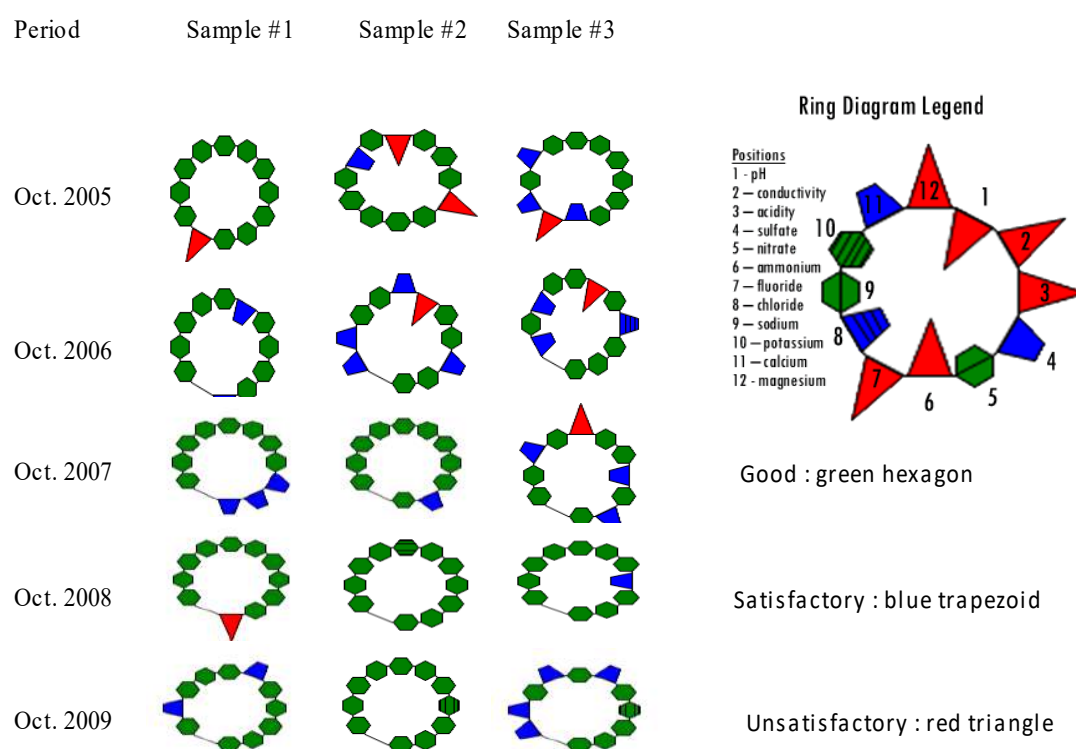


Figure 2.15 : Les cinq dernières participations (2005-2009) du laboratoire d'Aérodologie aux tests d'intercomparaison de OMM.

II.3.2.3. Analyse de la fraction métallique

Les éléments chimiques sont dits en traces lorsque leur concentration dans la croûte terrestre est inférieure à 1000 mg.kg^{-1} et sont dits métalliques lorsqu'ils sont des corps

simples caractérisés par un éclat particulier et ont la propriété de conduire la chaleur et l'électricité. Deux ensembles de techniques permettent leur analyse dans les aérosols : les techniques d'analyses physiques sous forme solide (la spectrométrie de Fluorescence X (XRF) et la spectrométrie d'Emission X Induite par Protons (PIXE)) et les techniques d'analyses par voie humide telles que la Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma (ICP-AES) et la Spectrométrie de Masse Induite par Couplage Plasma (ICP-MS).

Dans cette étude, l'ICP-MS a été utilisée comme technique d'analyse. Elle est actuellement l'une des meilleures méthodes de mesure des éléments traces au sein des particules. En effet, elle permet l'analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments avec des limites de détection de l'ordre du ng/l. D'après Salomon *et al.* (2002), c'est une technique sensible et précise pour la détection d'éléments traces et ultra traces. Cependant, des problèmes d'interférences peuvent survenir en fonction des solutions de minéralisation utilisées et des éléments à analyser. Nos analyses ont été faites au laboratoire de Géosciences de l'Environnement de Toulouse (GET) en salle blanche lors de la phase de minéralisation (mise en solution) et en salle d'analyses à l'ICP-MS pour la détermination de la composition chimique.

Dans le but de modifier la méthode de mise en solution des particules qui utilisait un mélange d'acide et d'alcool qui pouvait être explosif, un nouveau protocole de minéralisation des échantillons a été développé et réalisé par moi et Doumbia Thierno qui avait également besoin de cette mesure dans sa thèse, avec la contribution de l'équipe de la salle blanche du laboratoire de Géosciences de l'Environnement de Toulouse. A cet effet, plusieurs tests dont les descriptifs sont présentés en annexe 2, ont été effectués et celui retenu et appliqué à nos échantillons est brièvement décrit ici. Ainsi, le quart de l'échantillon prélevé sur filtre téflon est minéralisé (mis en solution) dans un liner de 100 ml de volume (Figure 2.16a) par digestion dans un bain acide de 10 ml de HNO₃ (acide nitrique) concentré et de 0,5 ml HF (acide fluorhydrique). La digestion est faite par chauffage au micro-onde de marque MARS 5, CEM Corporation (Figure 2.16c) en milieu fermé et en haute pression (700 psi) (Celo *et al.*, 2010). Elle est réalisée en deux étapes : une montée en température à 160 °C en 15 min, suivi d'un maintien à cette température pendant 10 minutes. Puis une deuxième montée jusqu'à 180 °C en 10 min avec un maintien ensuite à ce palier pendant 30 minutes. Après une période de refroidissement de 12 heures, les solutions

sont évaporées à 75 °C pendant 48 heures, puis re-concentrées dans 10 ml de HNO₃ à 0.37 N avant l'analyse par ICP-MS. L'analyse multi élémentaire a été effectuée par le Q-ICP-MS Agilent Technologies 7500 CE du GET. La calibration interne a été réalisée par dopage d'In et Re à hauteur de 2 ppb. La qualité de la digestion et la justesse de l'analyse ont été vérifiées à l'aide du matériel de référence NIST SRM 1648 « Urban Particulate Matter ».

La limite de détection est inférieure à 10 ppm. Pour tous les échantillons, les valeurs de blancs et le seuil de détection sur les filtres sont pris en compte pour les calculs des concentrations finales.

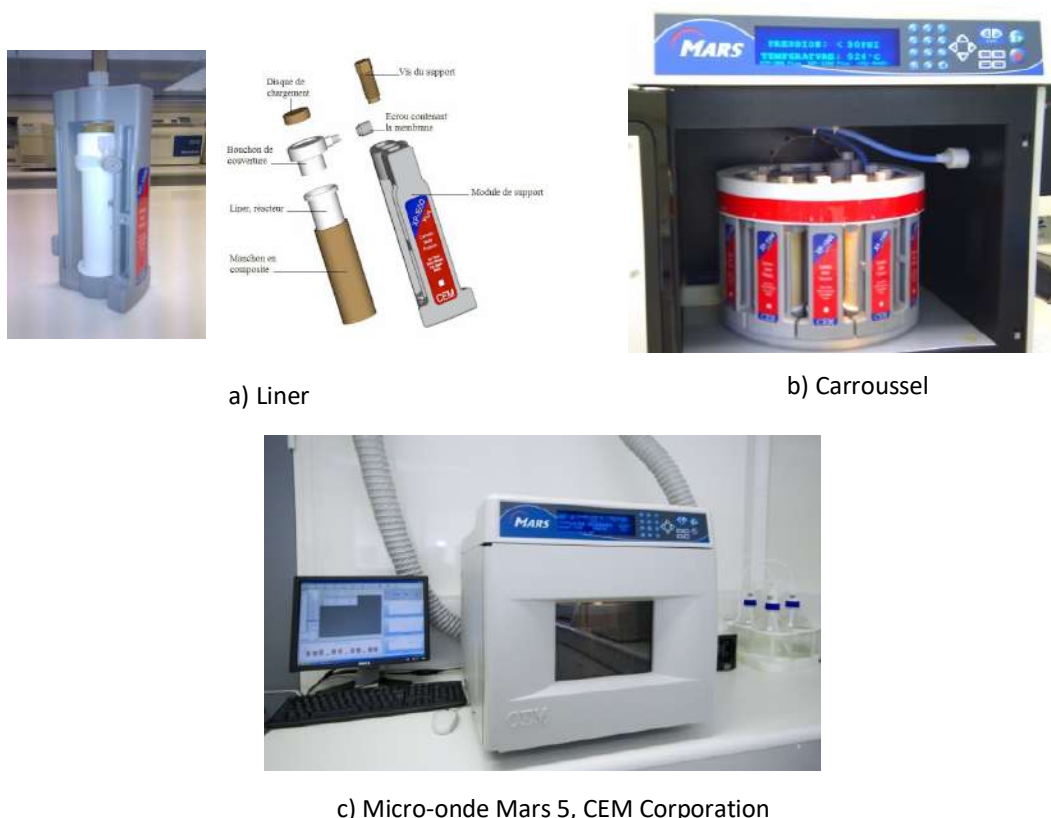


Figure 2.16 : Instruments et appareil utilisés pour la minéralisation des échantillons destinés à l'ICP-MS ; (a) liner de 100 ml monté (gauche) et ses différentes parties (droite), contenant l'échantillon et le mélange acide ; (b) carroussel contenant 12 liners de 100 ml ; (c) micor-onde de marque Mars 5, de CEM Corporation pour le chauffage des échantillons.

II.3.2.4. Analyse toxicologique

Les analyses toxicologiques ont été réalisées au laboratoire de Cytophysiologie et de Toxicologie cellulaire de l'Université de Paris Diderot 7.

Comme dans le cas de l'analyse des métaux traces, l'analyse toxicologique se fait en 2 phases : une première étape de mise en solution des particules et une seconde étape de mise en culture. Je me suis occupée de la mise en solution des particules de la totalité des échantillons prélevés à Yaoundé. Le protocole utilisé est détaillé dans l'annexe 2. En résumé, avant leur traitement, les filtres ont été au préalable regroupés en trois classes selon le diamètre des particules ainsi qu'il suit :

- les particules grossières ($1 < \phi < 2.5 \mu\text{m}$)
- les particules fines ($0.25 < \phi < 1 \mu\text{m}$)
- les particules ultrafines ($< 0.25 \mu\text{m}$)

Les particules de Yaoundé ont été resuspendues dans du milieu DMEM sans rouge de phénol (Invitrogen), en présence de 1 % (GlutamaxInvitrogen, $0.292 \mu\text{g/mL}$), 1 % de Pénicilline Streptomycine (Invitrogen, $100 \mu\text{g/mL}$), et 0,5 % de fongizone (Sigma, $1 \mu\text{g/mL}$). Les particules ont été récupérées des filtres par une série de deux sonications de 10 secondes de 60 watts par sonication indirecte. Les solutions ont été récupérées dans des tubes et conservées à une température de -80°C dans l'attente de la mise en culture.

Après leur mise en solution, les particules prélevées à Yaoundé ont été mises en culture sur des cellules vivantes afin d'en déterminer la toxicité. Les cellules utilisées étaient des cellules épithéliales bronchiques humaines NCI-H292, provenant d'une femme de 32 ans présentant un carcinome pulmonaire mucoépidermoïde et disponibles auprès de l'ATCC. Ces cellules ont été cultivées en milieu RPMI 1640 (Invitrogen) en présence de 10 % de Sérum de Veau Fœtal (SVF ; Invitrogen) et de 2 mM de GlutaMAX (Ci : 200 mM ; Invitrogen), et conservées à 37°C , sous 5 % de CO_2 , en atmosphère humide constante. Pour leurs traitements, les cellules ont étéensemencées à une confluence de 30 % (soit $20\,000 \text{ cellules/cm}^2$ en plaque de 12 puits). Après 48h, les cellules sont à environ 60/70 % de confluence. Les cellules sont mises en contact avec différentes concentrations de particules durant 24h : 1, 5 et $10 \mu\text{g/cm}^2$ correspondant respectivement à 10, 50 et $100 \mu\text{g/mL}$. A la fin du traitement, le surnageant, exempté des cellules mortes et des particules par une centrifugation à 500 g pendant 3 min, est utilisé pour les techniques d'ELISA (Enzyme Linked Immuno-Sorbent Assay). Le tapis cellulaire est utilisé pour les techniques de RT-qPCR (retro-transcription- Polymerase Chain Reaction).

Toutes les expériences ont été effectuées in vitro en triplicates, c'est-à-dire avec trois puits (de plaque P12) différents, de la même culture, traités le même jour.

CHAPITRE III : COMPOSITION CHIMIQUE DE L'AEROSOL ATMOSPHERIQUE A NSIMI (ZOETELE AU CAMEROUN)

INTRODUCTION

Le site de Nsimi appartient à l'arrondissement de Zoétélé, une commune camerounaise qui se situe dans la région du Sud, dans le département du Dja-et-Lobo, à 120 km de Yaoundé. En 1994, il a été créé sur ce site un bassin versant expérimental sur lequel des programmes internationaux tels que les services d'observations (SO) INDAAF (International Network to study Deposition and Atmospheric Chemistry in Africa) et BVET (Bassins Versants Expérimentaux Tropicaux) font des études depuis cette date. Précisément dans le cadre du programme INDAAF, Nsimi a été choisi comme site représentatif de l'écosystème de forêt peu anthropisé dans le but : (1) d'analyser les tendances d'évolution de la composition chimique de l'atmosphère (précipitations, aérosols et gaz) ; (2) d'identifier l'influence des sources saisonnières contrôlant ces dépôts ; et (3) de paramétrer les processus majeurs des dépôts en vue de leur modélisation.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la composition chimique des aérosols prélevés entre avril 2004 et novembre 2009 à Nsimi. Il y est présenté tour à tour les variations saisonnières des concentrations des espèces carbonées, des espèces ioniques et les concentrations des métaux traces analysés partiellement et uniquement pour la taille PM₁₀. Dans chaque volet, il est fait une analyse des sources et des paramètres influençant les émissions. Ensuite, une extrapolation faite sur la base des éléments traces disponibles va permettre d'établir la spéciation chimique des aérosols de Nsimi et de déterminer ainsi la contribution de chaque espèce dans la fraction PM₁₀.

III.1. PARAMETRES CLIMATIQUES

Le site de Nsimi se rattache au domaine du climat équatorial. D'après SUCHEL (1987), le sud forestier camerounais est rarement atteint par le Front Inter-Tropical (FIT), limite entre les masses d'air maritime (Mousson) et continentale (Harmattan) et se trouve exempt d'une véritable saison sèche. Néanmoins, toutes les thèses convergent autour d'une répartition de l'année en quatre saisons :

- Deux saisons de pluies dont une grande de septembre à novembre et une petite d'avril à juin ;
- Deux saisons sèches dont une grande de décembre à mars et une petite de juillet à août.

Ce climat est assez caractéristique dans la zone du fait de l'influence que joue la forêt dans la dynamique de l'atmosphère et des mouvements des masses d'air qui s'y produisent et qui génèrent des pluies toute l'année y créant ainsi un microclimat. La Figure 3.1 illustre bien la variation bimodale des hauteurs des précipitations enregistrées sur le site de Nsimi de décembre 2003 à novembre 2009 malgré l'enregistrement des pluies sur les périodes dites sèches. Le Tableau 3.1 nous renseigne également sur les valeurs moyennes saisonnières et extrêmes de température, d'humidité relative et des vitesses et directions des vents mesurées sur la zone d'intérêt entre 2004 et 2007. Dans l'ensemble, les variations saisonnières des paramètres climatiques sont peu ou pas existantes, traduisant la protection apportée par la couverture végétale contre l'influence extérieure sur les dépôts. Mais tout de même, en ce qui concerne les précipitations dont la moyenne annuelle est de 1666 ± 137 mm, durant les périodes de pluies, le site en reçoit 3 à 4 fois plus que durant les périodes dites sèches. L'humidité relative y est très importante, elle oscille entre 70,4 et 92,4 %. Les vents par contre y sont quasi-inexistants, leur vitesse étant très faible, elle varie entre 0,0 et 0,3 m/s. Pour nos calculs, nous nous sommes conformés au découpage climatique des saisons. Ainsi, nous avons désigné respectivement par SS1 et SS2 les grande et petite saisons sèches et par SH1 et SH2 les grande et petite saisons des pluies.

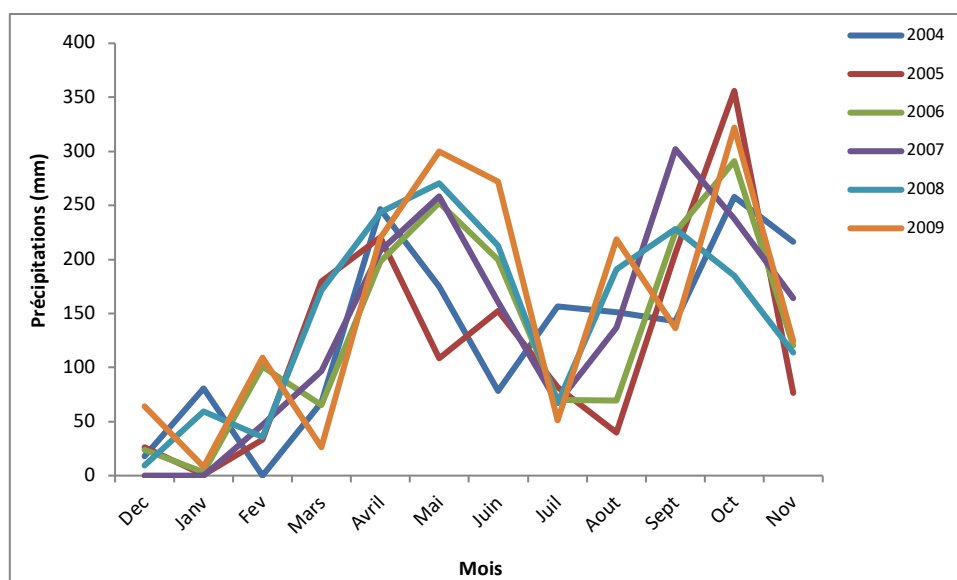


Figure 3.1 : Variations saisonnières des hauteurs des précipitations (mm) enregistrées sur le site de Nsimi de 2004 à 2009.

Tableau 3.1 : Hauteur des précipitations (mm), températures moyennes (°C), humidité relative (%), vitesse (m.s⁻¹) et direction (°) des vents enregistrées à Nsimi de 2004 à 2007.

	2004					2005					2006					2007				
	Tm (°C)	Hm (%)	VV (m/s)	DV (°)	P (mm)	Tm (°C)	Hm (%)	VV (m/s)	DV (°)	P (mm)	Tm (°C)	Hm (%)	VV (m/s)	DV (°)	P (mm)	Tm (°C)	Hm (%)	VV (m/s)	DV (°)	P (mm)
SS1						23,3	84,9	0,1	131,1	240,6	23,0	85,7	0,1	132,6	151,0	23,2	74,6	0,2	173,3	123,8
SH2	22,6	90,2	0,1	128,4	480,2	23,0	88,1	0,1	144,7	402,2	22,4	88,6	0,0	151,0	539,0	22,6	85,1	0,2	248,3	503,6
SS2	21,6	92,1	0,1	149,1	421,8	21,7	90,0	0,0	113,1	79,6	22,2	92,1	0,0			21,5	88,1	0,2	238,6	152,8
SH1	21,9	90,6	0,1	124,8	567,0	22,3	89,3	0,1	146,3	482,6	22,4	85,0	0,1	183,5		21,9	87,2	0,1	240,8	

III.2. VARIATIONS SAISONNIERES DES CONCENTRATIONS DES DIFFERENTES ESPECES

Les espèces chimiques mesurées sur les deux classes de taille (PM_{2.5} et PM₁₀) des aérosols prélevés à Nsimi d'avril 2004 à novembre 2009 étaient le carbone particulaire (CO et CE), les ions inorganiques dont 3 anions (NO₃⁻, Cl⁻ et SO₄²⁻) et 5 cations (NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺), les acides organiques (CH₃CO₂⁻ (acétique), HCO₂⁻ (formique) et C₂O₄²⁻ (oxalique)). Les métaux ont également été analysés sur les aérosols de taille PM₁₀ échantillonnés entre mai et octobre 2004. Les constituants présentant les concentrations chimiques les plus abondantes étaient les espèces carbonées et principalement CO dans toutes les tailles et en toute saison. Les concentrations saisonnières moyennes et extrêmes par fraction des espèces carbonées et ioniques sont portées dans le Tableau 3.2, tandis que celles des espèces métalliques sont consignées dans le Tableau 3.6.

III.2.1. Espèces carbonées

III.2.1.1. Niveaux de concentration hebdomadaires de CO et CE

Les variations temporelles des concentrations hebdomadaires de CO et CE et du rapport CO/CE pour les deux fractions (PM_{2.5} et PM₁₀) étudiées sur le site de Nsimi sont illustrées par la Figure 3.2. CO et CE présentent des fluctuations notables d'une semaine à l'autre. Les concentrations hebdomadaires de CO varient de 0,1 à 12,7 µg/m³ et de 0,5 à 22,5 µg/m³ pour PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement avec des moyennes sur la période d'étude (mai 2004-novembre 2009) correspondantes de 2,7±2,1 µg/m³ et de 4,9±3,4 µg/m³. Dans le cas de EC, ces concentrations oscillent respectivement entre 0,1 et 4,6 µg/m³ et entre 0,2 et 8,5 µg/m³ avec des moyennes de 1,0±0,8 µg/m³ et de 1,7±1,2 µg/m³. Des résultats comparables ont

été obtenus en zone forestière du Congo dans le cadre de la campagne de mesures EXPRESSO (Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants) en novembre 1996. Une moyenne de $4,7 \pm 1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avait alors été obtenue pour CO et $1,7 \pm 0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour EC (Ruellan *et al.*, 1999).

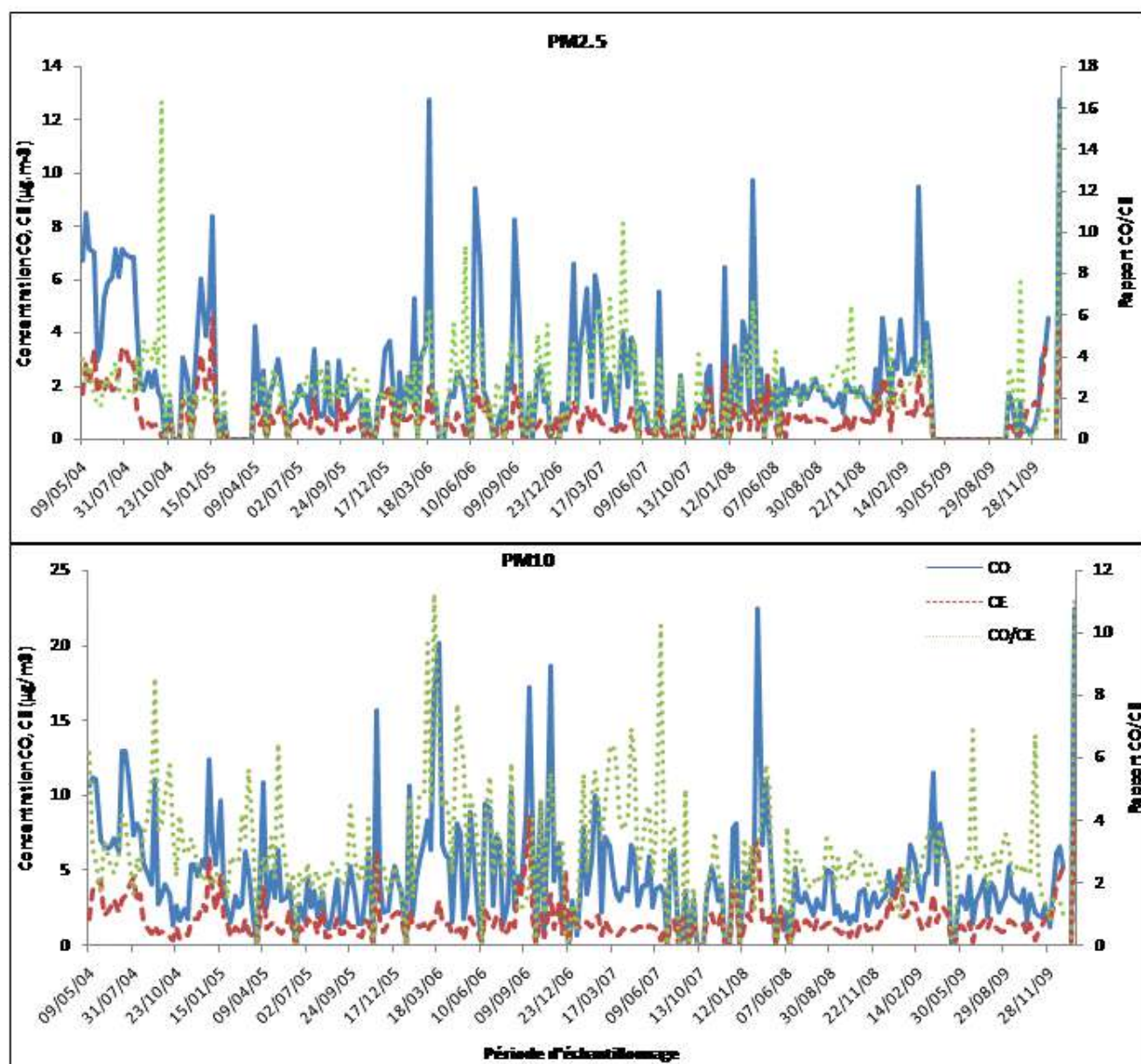


Figure 3.2 : Concentrations chimiques ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) hebdomadaires de CO, CE et le rapport CO/CE enregistrées à Nsimi dans les fractions PM2.5 et PM10.

III.2.1.2. Modèles saisonniers des espèces carbonées

Les concentrations de CO et CE dans les fractions PM2.5 et PM10 présentent des fluctuations saisonnières comparables d'une année à une autre. Les valeurs les plus élevées

sont en général enregistrées durant la grande saison sèche (SS1) tandis que les différences entre la petite saison sèche (SS2) et les deux saisons des pluies ne sont pas toujours remarquables comme l'illustre la Figure 3.3. En effet, pendant la SS2, comme l'indique le taux plus élevé d'humidité (Tableau 3.1) le sol et l'atmosphère restent humides malgré les faibles précipitations car la couverture végétale limite l'évaporation des eaux qui se sont accumulées dans le sol au cours de la petite saison des pluies (SH2).

Pendant la grande saison sèche (SS1), dans le cas de CO, les concentrations de PM_{2.5} varient de $3,1 \pm 2,0$ à $4,0 \pm 2,5$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne sur la période d'étude de $3,3 \pm 2,4$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les concentrations de PM₁₀ quant à elles varient de $4,9 \pm 2,1$ à $8,0 \pm 5,2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne sur la période d'étude de $5,9 \pm 3,8$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La moyenne obtenue dans la fraction fine à Nsimi est inférieure à celle mesurée de juillet à août 2010 dans la fraction submicronique de la forêt boréale finlandaise ($4,3 \pm 3,9$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Corrigan *et al.*, 2013). Cette moyenne est 3 fois inférieure à la concentration enregistrée ($10,1 \pm 9,4$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$) à Rondonia, zone de pâturage dans la forêt amazonienne (Artaxo *et al.*, 2002).

Dans le cas de CE, les concentrations de PM_{2.5} oscillent entre $0,8 \pm 0,3$ (2007) et $2,0 \pm 1,4$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2005) pour une moyenne de $1,2 \pm 0,8$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les concentrations de PM₁₀ fluctuent entre $1,3 \pm 0,5$ (2007) et $3,0 \pm 2,0$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2008) avec une moyenne de $2,0 \pm 1,3$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La concentration moyenne dans le mode fin obtenue à Nsimi est inférieure aux moyennes obtenues à Alta Floresta ($5,73 \pm 6,8$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et Cuiaba ($2,6 \pm 1,7$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$), deux sites de fond du bassin de l'Amazonie (Echalar *et al.*, 1998).

En ce qui concerne la petite saison sèche (SS2), CO varie entre $1,5 \pm 0,8$ (2006) et $5,9 \pm 1,8$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2004) avec une moyenne de $2,7 \pm 2,2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et entre $2,4 \pm 1,1$ (2005) et $8,8 \pm 3,1$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2004) pour une moyenne de $4,4 \pm 3,0$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les fractions fine et grossière respectivement.

Pour ce qui est de CE, les concentrations oscillent entre $0,6 \pm 0,4$ (2005, 2006) et $2,4 \pm 1,0$ (2004) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne de $1,1 \pm 0,9$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour PM_{2.5}. Ces valeurs fluctuent entre $1,2 \pm 0,3$ (2009) et $3,0 \pm 1,1$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2004) dans la fraction PM₁₀ avec une moyenne de $1,7 \pm 1,0$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

En général, la présence de carbone particulaire dans l'atmosphère en zone de forêt tropicale humide africaine au cours de la saison sèche est liée aux émissions des feux de biomasse, des feux domestiques, de la végétation et des sols (les particules qui y sont issues servent de noyaux de condensation pour la formation secondaire de CO). Ainsi CO et CE enregistrés durant SS1 à Nsimi pourraient être attribués d'une part aux émissions des feux de biomasse de la zone de forêt dégradée (Sigha *et al.*, 2003) qui y sont très utilisés pendant cette période de semis. Au Cameroun, comme à Djougou au Bénin, à Lamto en Côte d'Ivoire (Ruellan *et al.*, 1999) et dans la plupart des zones rurales africaines, les feux sont utilisés de façon traditionnelle, parfois comme moyen de défrichage avant la mise en culture pendant la saison sèche. Cette source est considérée comme étant la principale source émettrice de carbone organique primaire. Dans un récent inventaire, Bond *et al.* (2004) estiment cette source comme responsable de l'injection dans l'atmosphère de 34,6 Tg de carbone chaque année, confirmant ainsi l'estimation faite par Liousse *et al.* en 1996. D'autre part, les feux domestiques sont d'une contribution non négligeable puisque les biocombustibles tels que le bois, le charbon de bois, la bouse animale sont le plus souvent utilisés comme source d'énergie dans les pays en voie de développement (Liousse *et al.*, 1996). A côté de ces sources anthropiques, des sources naturelles émettent également du carbone dans l'atmosphère. D'après Liousse *et al.*, 1996, les émissions de carbone organique primaire naturelles représentent environ 7 Tg par an et sont essentiellement liées aux activités végétales. Il s'agit notamment de la respiration et de l'abrasion du vent sur les plantes, de la mise en suspension des spores, pollens et débris végétaux. Dans l'atmosphère de la forêt tropicale, la végétation joue un rôle majeur dans le contrôle des concentrations des particules aériennes (Artaxo *et al.*, 1994). La végétation de forêt est la principale source à l'échelle globale des particules organiques atmosphériques (Croizat *et al.*, 1978 ; Cachier *et al.*, 1985). Ces feux de biomasse et domestiques, ainsi que les émissions biogéniques ont également été identifiés dans les forêts congolaise (Ruellan *et al.*, 1999) et amazonienne (Artaxo *et al.*, 1994 ; 2002 ; Echalar *et al.*, 1998) comme sources dominantes des particules carbonées durant la saison sèche. Dans la forêt boréale finlandaise, les sources feux de biomasse et biogéniques et dans une moindre mesure les combustibles fossiles ont également été répertoriés (Corrigan *et al.*, 2013).

La présence de carbone élémentaire pourrait être également expliquée par les propriétés d'absorption de lumière des aérosols biogéniques (Echalar *et al.*, 1998), tandis que CO

pourrait aussi être dû à la présence de poussières dans l'atmosphère auquel cas ces dernières servent de noyau de formation de CO secondaire.

Durant la SS2, les sources dominantes de CE et CO sont probablement les émissions biogéniques ainsi que les feux domestiques qui y sont utilisés tout le long de l'année. Dans une moindre mesure, les émissions des feux de biomasse pourraient être indexés puisqu'à cette période, les activités des feux de savane dans l'hémisphère sud seraient à l'origine des composés gazeux, azotés et carbonés véhiculés par les alizés vers l'équateur (Lacaux *et al.*, 1992 ; Fontan, 1993 ; Lefeivre, 1993).

Une étude comparée des concentrations mesurées en SS1 et SS2 a été faite. Les valeurs moyennes du rapport SS1/SS2 obtenues dans la fraction PM_{2.5} étaient de 2 et 1,8 pour les carbones organique et élémentaire respectivement, tandis qu'elles étaient de 1,7 et 1,5 respectivement dans la fraction PM₁₀. Il ressort de ces résultats que les émissions pendant la grande saison sèche sont plus importantes surtout dans la fraction fine, car les feux de biomasse qui émettent surtout dans cette taille sont plus nombreux en SS1 qu'en SS2. De plus, l'humidité de l'air et du sol plus élevée pendant la SS2, est probablement un facteur y limitant les émissions.

Les écartypes interannuels trouvés pour PM_{2.5} et PM₁₀ pendant SS1 montrent que les sources d'émission du carbone particulaire y sont peu variables surtout dans le cas de CE. En effet, CE est issu des différents types de combustions qui évoluent peu dans le temps. CO quant à lui est émis tout aussi bien par ces combustions que par la végétation et ce prioritairement dans la fraction grossière. Entre les SS2, les écartypes sont plus importants surtout pour CO dans la fraction PM₁₀, car les émissions biogéniques y sont dominantes.

Pendant la grande saison des pluies (SH1), les concentrations de CO varient de $0,9 \pm 0,6$ (2009) à $2,8 \pm 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2006) avec une moyenne de $1,8 \pm 1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la taille fine. Les concentrations de CO dans PM₁₀ quant à elles varient de $2,4 \pm 0,8$ à $7,7 \pm 5,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ enregistrées respectivement en 2008 et en 2006 avec une moyenne de $4,0 \pm 3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dans le cas de CE, les concentrations de PM_{2.5} oscillent entre $0,6 \pm 0,2$ (2008) et $0,9 \pm 0,6$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2007) pour une moyenne de $0,7 \pm 0,4$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les concentrations de PM₁₀ fluctuent entre $0,9 \pm 0,4$ (2004) et $3,1 \pm 2,5$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2006) avec une moyenne de $1,5 \pm 1,4$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Pour ce qui est de la petite saison des pluies (SH2), CO varie entre $1,9 \pm 1,4$ (2007) et $5,9 \pm 1,8$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2004) avec une moyenne de $2,9 \pm 2,3$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et entre $2,8 \pm 1,5$ (2008) et $8,1 \pm 2,2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2004) pour une moyenne de $4,8 \pm 2,7$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les tailles fine et grossière respectivement. Les concentrations de CE oscillent entre $0,5 \pm 0,3$ (2007) et $2,2 \pm 0,6$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2004) avec une moyenne de $1,0 \pm 0,8$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour PM_{2.5}. Ces valeurs fluctuent entre $1,0 \pm 0,2$ (2007) et $2,9 \pm 1,0$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2004) dans la fraction PM₁₀ avec une moyenne de $1,5 \pm 0,9$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dans l'ensemble, les concentrations de CO et CE enregistrées au cours des deux saisons pluvieuses sont quasiment égales entre elles et à celles de la petite saison sèche. Par contre, elles sont inférieures aux moyennes de la grande saison sèche. En effet, la contribution interannuelle de SS1 représente à elle seule en moyenne $43,9 \pm 7,0$ et $42,8 \pm 6,3$ % dans les tailles PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement dans le cas du carbone organique. Pour ce qui est du carbone élémentaire, cette moyenne dans le même ordre est de $41,4 \pm 4,5$ et $40,3 \pm 8,3$ %. Comparée aux autres saisons, la contribution de SS1 est deux (SH1 et SH2) à trois (SS2) fois supérieure. Malgré cela, il est à noter que les mesures n'ayant débuté qu'en mai 2004, nous ne disposons pas des données sur la SS1 de 2004. Ce manque d'information pourrait avoir influencé à la baisse la moyenne de cette saison, car les concentrations les plus élevées de SS2 et SH2 ont été mesurées au cours de 2004.

En zone tropicale africaine et plus précisément au Cameroun, le début de la petite saison humide marque la fin de la préparation des sols pour la mise en culture et la fin des feux de biomasse, de sorte que l'aérosol biogénique naturel domine le Tableau. Ces émissions biogéniques, plus importantes en début des pluies du fait des sols et de la végétation nouvellement mouillés (Delon *et al.*, 2008) sont probablement à l'origine des concentrations encore élevées de OC pendant la SH2 dans les deux modes. Par contre, au cours de la SH1, les émissions sont réduites de moitié à cause des sols largement mouillés. Les émissions provenant de la combustion du bois peuvent alors expliquer les concentrations de CE observés pendant la saison humide puisqu'à cette période, les feux de biomasse sont inexistant.

Les concentrations de CE pendant la période de mesures, variaient peu d'une saison à l'autre et ce dans les deux modes. Elles induisent un faible impact des feux de brousse de la région subsaharienne africaine. Ainsi, la présence de CE pourrait tout d'abord être imputée à l'usage par la population des biocombustibles tout le long de l'année et aux propriétés absorbantes de lumière que posséderait la composante biogénique des aérosols (Artaxo *et al.*, 1990 ; Echalar *et al.*, 1998), ensuite à l'action des feux de biomasse.

III.2.1.3. Le rapport CO/CE

Les zones de forêt modifient les particules atmosphériques de plusieurs façons. La végétation émet des composés organiques volatils d'origine biologique (COV) qui peuvent être oxydés dans l'atmosphère pour former des produits ayant une pression de vapeur suffisamment basse pour se former sur les particules d'aérosol existant (poussières par exemple), formant ainsi des aérosols organiques secondaires (Corrigan *et al.*, 2013) tel que le carbone organique secondaire (COS).

La corrélation entre CO et CE peut refléter des sources communes aux deux éléments. En d'autres termes, la corrélation positive entre CO et CE leur indique une ou plusieurs sources communes (Turpin et Huntzicker, 1991). La régression linéaire entre CO et CE par taille et par saison est illustrée sur la Figure 3.4. Dans l'ensemble, les corrélations entre CO et CE sont faibles sauf pour la fraction fine pendant la petite saison sèche où le coefficient de corrélation est de 0,84. Ces résultats impliquent que CO et CE peuvent avoir des sources différentes les quelles seraient probablement reliées à l'influence des poussières venues du sahel et du Sahara et des hautes températures qui prévaut tout le long de l'année (Tableau 3.1), et qui favorisent la formation de COS (Turpin and Huntzicker, 1995).

D'après Turpin *et al.* (1990), si le rapport CO/CE > 2.0, COS sera formé. Les valeurs moyennes, minimales et maximales du rapport CO/CE obtenues sur le site de Nsimi en fonction des fractions et des saisons, sont consignées dans le Tableau 3.4. Les moyennes qui oscillent entre 2,5 et 3,5, indiquent qu'en plus des sources combustion et biogénique, CO est également dû à la formation secondaire. Afin d'estimer la contribution de COS dans les concentrations de CO mesurées, l'équation suivante a été utilisée :

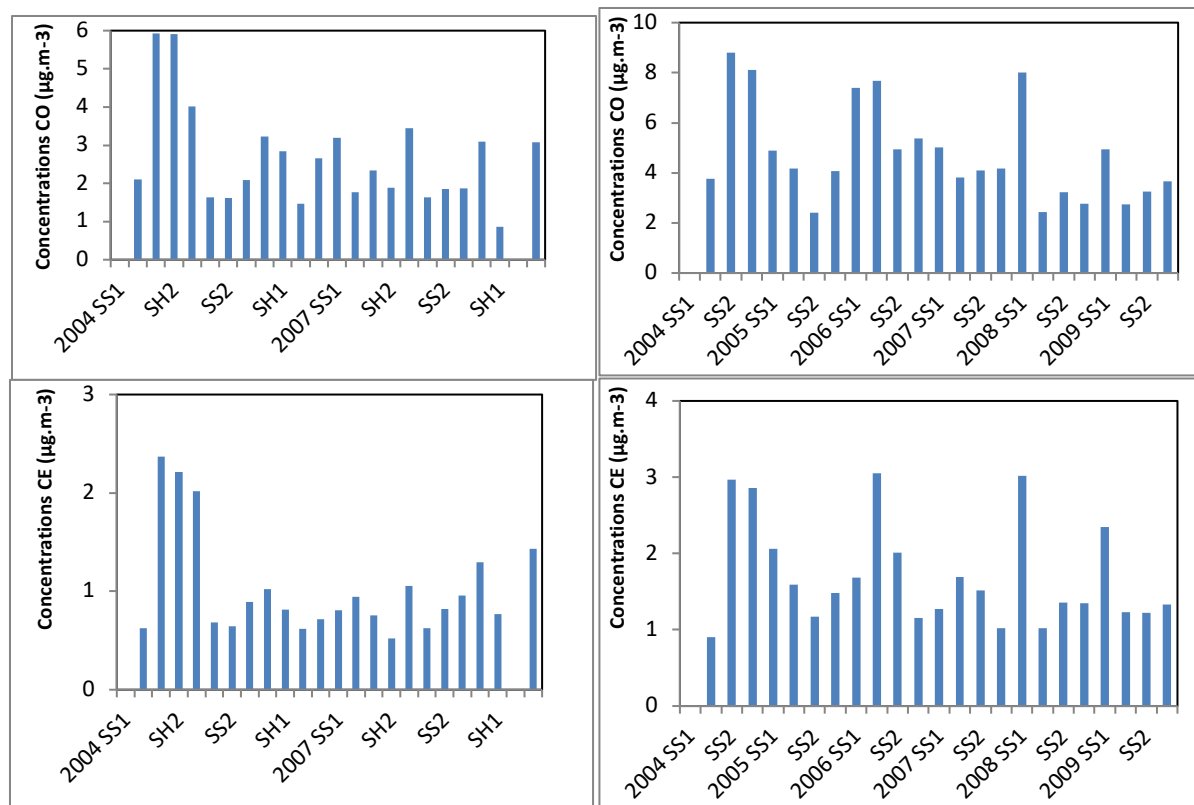
$$CO_{\text{secondaire}} = CO_{\text{total}} - CE * (CO/CE)_{\text{primaire}} \text{ où :}$$

En tenant compte de la méthode décrite par Strader *et al.*, 1999, 2,4 a été prise comme valeur de référence de (CO/CE) primaire. Cette valeur est applicable sur le site de Nsimi car,

la plus faible valeur du rapport CO/CE (2,5) obtenue se rapproche de celle proposée par Strader *et al.* Le Tableau 3.3 donne les pourcentages moyens de COS composant CO. Ces valeurs variaient peu d'une saison à l'autre et d'une taille à l'autre, sauf durant la SS2 où les plus faibles valeurs sont été obtenues dans les deux tailles. Les pourcentages élevés suggèrent que les COS sont un composant organique important des aérosols atmosphériques de Nsimi. De plus, ils mettent en exergue le rôle joué par la température dans les formations des COS. Dans le cas d'espèce, pendant la période d'étude dans notre zone d'intérêt, les températures en général élevées (range : 21,4 – 24,3) variaient peu et la moyenne minimale saisonnière avait été enregistrée au cours de la petite saison sèche (21,7) tout comme les faibles pourcentages de COS.

Tableau 3.2 : Concentrations moyennes saisonnières et valeurs extrêmes par taille (PM2.5 et PM10) des éléments chimiques composant les aérosols atmosphériques prélevé à Nsimi entre mai 2004 et novembre 2009. Les espèces carbonées sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et les espèces ioniques en ng/m^3 .

Espèces	PM2.5								PM10							
	SS1		SS2		SH1		SH2		SS1		SS2		SH1		SH2	
	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max
carbonées																
CT	4,8	1,4-13,0	4,3	1,1-10,8	2,6	1,0-8,1	4,8	1,4-11,4	7,4	2,0-29,3	6,0	1,6-16,1	4,8	1,7-21,7	6,2	1,7-15,2
CO	3,3	0,3-12,7	2,7	0,4-7,2	1,9	0,1-8,2	2,9	0,1-9,4	5,9	0,7-22,5	4,4	0,5-13,0	4,1	0,6-18,6	4,8	1,0-11,2
CE	1,2	0,3-4,6	1,1	0,2-3,5	0,8	0,1-3,5	1,0	0,1-3,4	2,0	0,5-6,9	1,7	0,5-4,5	1,7	0,3-8,5	1,5	0,2-4,3
ioniques																
Cl-	3,1	0,2-19,2	2,2	0,3-6,3	2,8	0,2-18,5	4,7	0,3-29,8	23,8	0,4-706,5	11,2	0,2-85,5	8,1	0,2-42,2	12,5	0,9-52,5
NO3-	115,2	0,6-1698,2	40,9	1,0-231,4	41,1	0,3-221,7	221,4	1,5-2543,0	478,0	12,2-4685,5	203,1	4,5-2072,4	194,4	5,9-2251,2	783,0	11,6-9981,9
SO4 ²⁻	90,6	2,6-1212,0	58,4	3,9-593,8	76,5	3,1-1379,7	149,4	3,2-5010,6	351,5	14,7-4359,3	201,7	10,5-1458,6	194,6	7,4-3077,4	525,3	5,6-6172,4
CO3 ²⁻	311,7	56,2-1368,0	463,2	120,4-2003,8	304,7	122,7-676,7	426,1	48,9-1496,4	670,7	154,4-9099,1	902,8	39,1-5198,5	806,2	222,5-2933,0	582,7	171,7-4565,7
CH3CO2-	5,0	0,8-24,6	5,2	0,3-16,9	3,8	0,1-14,2	6,7	0,1-21,0	23,4	0,4-222,7	7,8	0,9-35,9	11,1	0,1-195,7	10,6	0,4-29,9
C2O4 ²⁻	23,0	1,1-245,2	5,6	0,3-29,6	13,9	0,5-266,6	9,1	0,7-78,9	85,6	4,1-856,8	22,0	1,2-148,4	33,7	1,7-548,1	32,4	1,3-229,4
HCO2-	13,8	0,7-39,9	10,5	2,5-30,9	11,2	0,8-57,7	12,7	2,2-47,0	31,6	1,2-512,8	20,3	3,2-73,9	23,5	1,1-364,4	24,0	5,4-79,1
Na+	10,1	0,8-123,6	4,5	0,4-19,0	7,5	0,2-88,6	7,1	0,2-64,2	50,8	3,7-354,6	30,2	0,4-294,2	17,2	0,2-163,3	28,5	1,9-246,9
K+	54,0	2,5-547,7	30,8	4,0-180,1	34,6	3,9-407,6	80,9	2,6-1677,1	199,5	0,5-5351,7	74,5	3,4-396,9	79,1	6,2-952,0	102,4	2,4-543,0
NH4+	31,7	0,6-364,5	14,2	0,4-124,0	29,2	0,5-498,3	23,5	0,6-295,4	143,3	12,7-1329,9	213,8	8,2-5690,0	90,0	5,4-914,1	267,1	5,1-2541,5
Mg ²⁺	3,7	0,3-70,1	0,9	0,3-2,3	2,2	0,4-20,6	2,2	0,5-22,4	28,1	0,5-385,7	6,5	0,9-39,1	5,6	0,7-43,2	11,9	0,4-201,5
Ca ²⁺	30,0	1,0-368,1	5,2	0,5-12,8	13,5	0,6-85,7	14,7	0,5-68,3	158,5	5,0-1206,5	22,4	0,4-103,4	37,1	1,1-207,7	64,7	2,7-861,4



a) PM2.5

b) PM10

Figure 3.3 : Variations saisonnières de CO et CE dans les fractions a) PM2.5 et b) PM10 entre 2004 et 2009 à Nsimi.

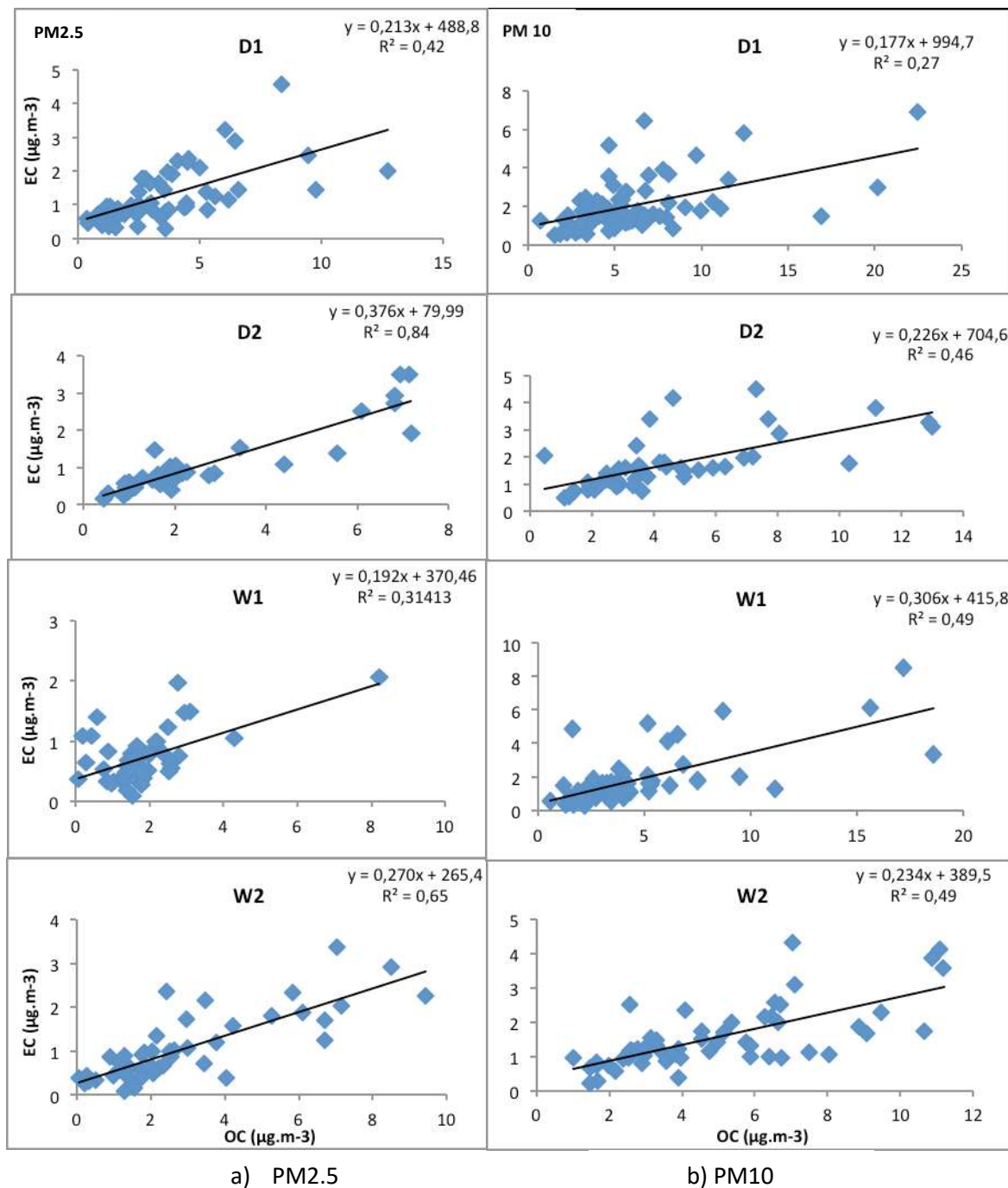


Figure 3.4 : Régression linéaire saisonnière entre CO et CE pour les fractions a) PM2.5 et b) PM10 sur le site de Nsimi

Tableau 3.3 : Valeurs minimales, moyennes, maximales saisonnières du rapport CO/CE et pourcentages moyens saisonniers du carbone organique secondaire (COS) enregistrés sur le site de Nsimid'avril 2004 à novembre 2009 dans les tailles PM2.5 et PM10.

Saisons	PM2.5			PM10		
	CO/CE		COS	CO/CE		COS
	Moy	Min-Max	Moy	Moy	Min-Max	Moy
SS1	3,1	0,6-13,5	36,3	3,3	0,5-11,3	37,6
SH1	3,1	0,2-16,4	32,9	2,9	0,3-8,6	28,6
SS2	2,5	1,1-4,7	19,8	2,7	0,2-5,8	27,1
SH2	3,2	0,2-14,1	34,1	3,5	1,0-10,2	33,4

III.2.2. Espèces ioniques

III.2.2.1. Niveaux de concentrations

Le Tableau 3.2 reporte les concentrations moyennes saisonnières et par taille (PM2.5 et PM10) des espèces ioniques composant l'aérosol de Nsimi. Ces concentrations étaient largement inférieures à celles des espèces carbonées (à noter que dans le Tableau 3.2, l'unité utilisée pour CO, CE et CT est le $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tandis que c'est le ng/m^3 pour les espèces ioniques). Comme les résultats obtenus de l'étude de la composition chimique des précipitations et dépôts humides sur notre zone d'intérêt (Sigha *et al.*, 2003), les concentrations des espèces ioniques les plus importantes étaient en général enregistrées durant la grande saison sèche, exception faite des ions nitrate et sulfate. Les concentrations obtenues dans les deux études présentaient des valeurs relativement faibles comme dans l'étude de la chimie des précipitations en Afrique intertropicale menée sur le même site par Freydier en 1998. Dans l'ensemble, les éléments dominants étaient CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} et K^+ pour la fraction fine, CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , et NH_4^+ pour la fraction PM10 avec des pourcentages variant en fonction des saisons.

En zone de forêt, les espèces ioniques dans l'aérosol en fonction de la taille des particules et des saisons, peuvent avoir une ou plusieurs origines telles que les combustions, la végétation, l'océan, la croûte, la formation secondaire. Sur le site de Nsimi, ces différentes sources ont été identifiées en plus de celle volcanique comme contribuant aux émissions des espèces ioniques contenues dans les précipitations (Sigha *et al.*, 2003).

III.2.2.2. Etude des sources d'émission des espèces ioniques

III.2.2.2.1. Source marine

Le sodium est en général utilisé comme traceur de la source marine (Sciare *et al.*, 2005). Sa faible abondance dans les aérosols atmosphériques de Nsimi, laisse transparaître une contribution très limitée de cette source. Ce faible apport s'expliquerait par la distance (200 km) comprise entre le site et l'océan Atlantique, puisqu'au-delà de 50 km, sa contribution est négligeable (Putaud *et al.*, 2004 ; Duan *et al.*, 2006). Le suivi de la composition chimique des précipitations depuis l'océan Atlantique (Kribi) vers la frontière camerouno-centrafricaine dans le Sud-Cameroun indique une décroissance des teneurs en Cl^- et Na^+ en fonction de l'éloignement de la mer (Sigha *et al.*, 1998). Par ailleurs, l'existence de deux sommets (Ngoazik et Nkongnam situés respectivement à environ 110 et 150 km) entre l'océan et le site jouerait un rôle de barrière orographique aux flux de mousson et retiendrait ainsi les produits émis par l'océan. Les ratios obtenus entre le sodium et les principaux ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- et SO_4^{2-}) composant l'eau de mer (Tableau 3.4) sont très largement supérieurs à ceux trouvés dans la littérature (Seinfeld and Pandis, 1998), indiquant ainsi une ou plusieurs origines autres que marine pour ces éléments.

III.2.2.2.2. Source terrigène

La contribution marine étant très faible sur notre zone d'étude, la présence de Ca^{2+} dans les dépôts secs sont surtout imputables à la source crustale dont il peut être le traceur en l'absence d'information sur les éléments tels que l'aluminium ou le fer. Les proportions très faibles à faibles de Ca^{2+} impliquent une contribution moindre de cette source dans les émissions des aérosols de Nsimi surtout durant les saisons SS2, SH1 et SH2. Cependant, durant la grande saison sèche, cette contribution est probablement plus importante, puisque Ca^{2+} y présente sa proportion maximale. L'influence de cette source sur la présence de certains éléments qui peuvent également lui être associés a été déterminée à travers l'étude de la corrélation entre ces éléments (K^+ , Mg^{2+} , NO_3^- et SO_4^{2-}) et son traceur Ca^{2+} . Les résultats sont consignés dans le Tableau 3.5.

Le fort coefficient de corrélation trouvé entre Mg^{2+} et Ca^{2+} ($r^2=0,96$) lui indique une source terrigène. Bohn *et al.* (1985) et Loye-Pilot *et al.* (1986) ont montré que l'érosion éolienne des sols des régions sahélienne et saharienne enrichis en gypse (CaSO_4), calcite (CaCO_3) et dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) était une source importante de ces éléments. SO_4^{2-} présente une

corrélation moyenne à bonne surtout dans la fraction PM10 en SS1 ($r^2 = 0,67$) indiquant une contribution terrigène dans cette taille.

III.2.2.2.3. Source biogénique

Sous atmosphère de forêt tropicale, la végétation joue un rôle majeur en contrôlant les émissions naturelles des particules aériennes. La végétation forestière est la source principale à l'échelle globale des particules organiques (Crozat *et al.*, 1978 ; Cachier *et al.*, 1985) comme CO et les acides organiques. Elle est également une source d'éléments ioniques tels que NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} et Cl^- (Ferry and Ward, 1959).

Les concentrations moyennes maximales du nitrate (NO_3^-) étaient atteintes au cours de la petite saison des pluies aussi bien pour PM2.5 (221,4 ng.m⁻³) que pour PM10 (783,0 ng.m⁻³), suggérant une origine biogénique majeure des composés azotés (NO_x) pendant ce début de saison des pluies. D'après Delon *et al.* (2003), les sols nouvellement mouillés sont une source importante d'émissions biogéniques de NO_x qui par oxydation aboutissent à la formation des nitrates.

L'ion ammonium NH_4^+ ne présente pas de grandes fluctuations au cours des saisons malgré un pic enregistré au cours de la saison sèche pour PM2.5 et PM10. D'après Sigha *et al.*, (2003), La présence de NH_4^+ dans l'atmosphère de Nsimi peuvent s'expliquer par l'existence des aires de reproduction animalière au nord du pays, des espaces de pâturage dans le sud, et la pratique de l'élevage de volailles et d'autres animaux domestiques autour du site. En accord avec Schlesinger et Hartley (1992), la décomposition bactérienne de l'urée dans les excréments des animaux et les émissions par les sols naturels ou fertilisés constituent les sources principales d'ammonium.

En zone de forêt, en plus de leurs diverses sources, les ions⁺, K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Cl^- ont une origine biogénique. Des études menées en zone de forêt ont montré que Cl^- (Nemeruyk, 1970), Mg^{2+} (Artaxo *et al.*, 1988, 1990 ; Kleeman *et al.*, 1999 ; Maenhaut *et al.*, 2002 ; Guyon *et al.*, 2003b), K^+ (Crozat, 1978 ; Graham *et al.*, 2003) sont émis dans l'atmosphère durant la transpiration et la guttation des plantes principalement pendant la saison des pluies (Crozat, 1978).

III.2.2.2.4. Formation secondaire

Les acides carboxyliques, spécialement l'acide formique résulte de l'oxydation du carbone organique volatile (COV) et de la dissolution de CO₂. L'acide acétique est principalement produit par des sources primaires végétale et terrigène tandis que l'acide formique provient des formations secondaires sous l'action des processus photochimiques. Le rapport acide acétique /acide formique (A/F) est utilisé pour évaluer l'importance relative des émissions primaires et secondaires. Les valeurs du rapport obtenues étaient relativement faibles pour les deux tailles (en moyenne 0,4 et 0,5 pour PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement), impliquant une contribution secondaire importante. Ce résultat est en contradiction avec celui trouvé par Talbot *et al.* (1990) qui donne une moyenne de 1,6 pour la zone de forêt tropicale. Par contre, des résultats similaires ont été obtenus à Beijing en Chine (Yang *et al.*, 2012).

Tableau 3.4 : Valeurs des rapports obtenus entre le sodium utilisé comme traceur de source marine et les principaux ions composant l'eau de mer et leurs valeurs standards.

Ions	PM2.5				PM10				Valeur standard
	SS1	SS2	SH1	SH2	SS1	SS2	SH1	SH2	
Mg/Na	1,0	0,5	0,6	0,6	1,0	0,3	0,5	1,5	0,12
K/Na	4,5	4,5	3,8	4,0	3,0	3,6	6,2	4,2	0,037
Ca/Na	6,8	1,3	6,0	5,1	5,2	1,5	3,5	7,4	0,038
SO ₄ /Na	12,5	23,8	14,3	21,2	6,9	11,7	10,6	12,7	0,252
Cl/Na	5,0	2,2	2,5	2,5	4,8	2,9	3,5	3,4	1,8

Tableau 3.5 : Coefficients de corrélation (r) entre le calcium utilisé comme traceur de source terrigène et les éléments pouvant être influencés par cette source.

Espèces	PM2.5				PM10			
	SS1	SS2	SH1	SH2	SS1	SS2	SH1	SH2
NO ₃ ⁻	<u>0,55</u>	0,00	0,20	<u>0,41</u>	<u>0,52</u>	0,32	<u>0,56</u>	0,33
SO ₄ ²⁻	0,33	<u>0,58</u>	<u>0,55</u>	0,18	<u>0,67</u>	<u>0,48</u>	<u>0,52</u>	-0,02
K ⁺	0,31	<u>0,62</u>	<u>0,69</u>	0,39	0,28	<u>0,52</u>	<u>0,66</u>	-0,03
Mg ²⁺	<u>0,96</u>	<u>0,40</u>	<u>0,70</u>	<u>0,84</u>	<u>0,60</u>	<u>0,45</u>	<u>0,74</u>	<u>0,96</u>

III.2.2.3. Balance ionique

Le calcul de la balance ionique est fréquemment utilisé dans le but d'investiguer l'équilibre acido-basique des ions contenus dans l'aérosol ou dans tout autre échantillon environnemental (Zhang *et al.*, 2011). Les équations ci-dessous sont utilisées pour calculer la balance entre les cations et les anions comme suit :

$$AE = \frac{[Cl-]}{35.5} + \frac{[NO3-]}{62} + \frac{[SO4^{2-}]}{48} + \frac{[CH3CO2-]}{59} + \frac{[HCO2-]}{45} + \frac{[C2O4^{2-}]}{44} + \frac{[CO3^{2-}]}{30}$$

$$CE = \frac{[Na +]}{23} + \frac{[K +]}{39} + \frac{[NH4 +]}{18} + \frac{[Ca^{2+}]}{20} + \frac{[Mg^{2+}]}{12}$$

La relation entre les anions et les cations est présentée graphiquement sur la Figure 3.5. Le coefficient de corrélation entre les concentrations anioniques et cationiques était 0,73 ; 0,18 ; 0,37 et 0,75 pour les saisons SS1, SS2, SH1 et SH2 respectivement dans la fraction PM2.5. Les pentes correspondantes étaient 1,29 ; 1,68 ; 1,55 et 1,49. Dans le même ordre, les coefficients trouvés dans la taille PM10 étaient 0,82 ; 0,21 ; 0,45 et 0,85 pour des pentes de 0,96 ; 1,69 ; 1,00 et 1,48. Une ou plusieurs origines communes pourraient être attribuées aux aérosols de la grande saison sèche et de la petite saison des pluies, puisque les corrélations bonnes à très bonnes ont été obtenues pour ces périodes et dans les deux fractions. Au contraire, ces corrélations étaient faibles à très faibles au cours des petite saison sèche et grande saison des pluies, indiquant des origines différentes des espèces anioniques et cationiques. Par ailleurs, les pentes des régressions linéaires obtenues entre les anions et les cations étaient supérieures à 1 (Figure 3.5), sauf durant la grande saison sèche pour PM10. Puisque les cations majeurs ont été déterminés exception faite de l'ion hydrogène (H⁺), le déficit cationique observé serait mieux expliqué par la présence de cet ion. Ce résultat implique que les aérosols atmosphériques prélevé à Nsimi est de nature acide (Kerminen *et al.*, 2001). Les dépôts humides mesurés sur ce site entre 1996 et 2000 étaient également de nature acide (Sigha *et al.*, 2003). Des résultats similaires ont été obtenus sur ce même site par Freydier (1997).

Dans une étude en 2003, Lacaux *et al.*, ont montré que pour l'Afrique tropicale, du fait de la contribution des feux de biomasse dans l'acidité minérale et organique, la charge critique

sera bientôt atteinte dans plusieurs régions de l'Afrique de l'Ouest. Toutes les forêts équatoriales d'Amérique du Sud, d'Afrique et d'Asie sont classées parmi les zones les plus sensibles. Pour les sols de l'Afrique Centrale, avec un dépôt minéral acide de 10-20 $\mu\text{eq.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ mesuré au Cameroun par exemple, les problèmes d'acidification pourraient s'accroître si le développement entraîne les modifications de l'écosystème et l'installation des activités industrielles dans ces régions (Dentener *et al*, 2006).

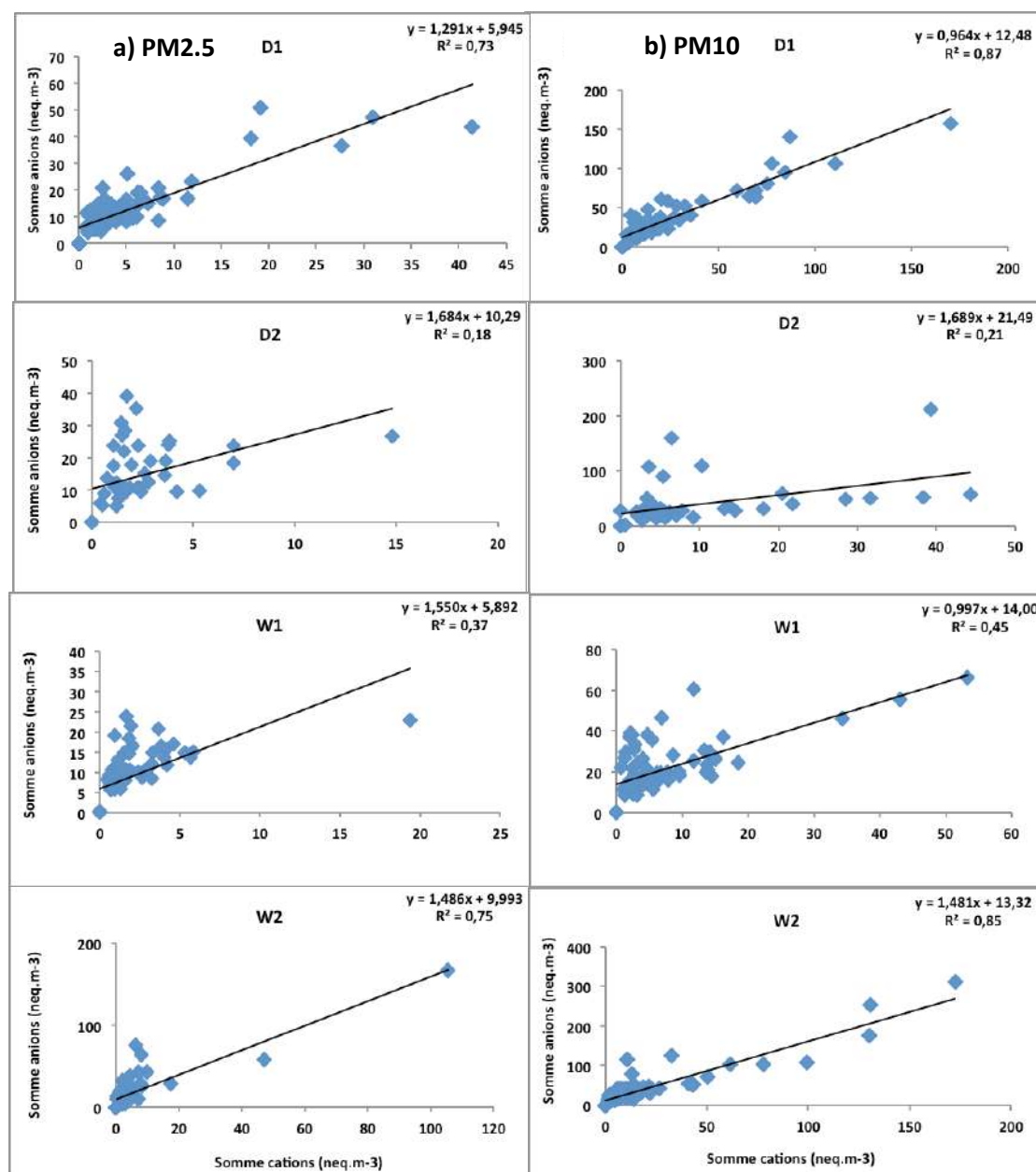


Figure 3.5 : Balances ioniques saisonnières de a) PM2.5 et b) PM10 de mai 2004 à novembre 2009 sur le site de Nsimi.

III.2.3. Métaux en traces

III.2.3.1. Niveaux de concentrations

Les analyses des métaux contenus dans la fraction PM10 des aérosols de Nsimi, prélevé entre le 09 mai 2004 et le 23 octobre 2004, ont été réalisées dans le cadre d'une étude expérimentale menée en collaboration par les programmes INDAAF (ex-IDAF) et ORE-BVET. Les concentrations moyennes et extrêmes des éléments mesurés pendant la petite saison sèche (SS2) et les grande (SH1) et petite saisons (SH2) des pluies 2004, sont consignées dans le Tableau 3.6. De manière générale, les concentrations annuelles les plus élevées sont rencontrées d'abord pour Fe ($560 \pm 1474 \text{ ng/m}^3$), ensuite pour les éléments P ($211 \pm 261 \text{ ng/m}^3$), Cr ($125 \pm 319 \text{ ng/m}^3$), Ni ($74 \pm 200 \text{ ng/m}^3$) et Al ($31 \pm 41 \text{ ng/m}^3$). Des résultats similaires ont été obtenus à Cuiba, région située dans le bassin de l'Amazonie (Echalar *et al.*, 1998) et à Douai, région située dans le Nord de la France (Lamaison, 2006) où le fer a été identifié comme étant l'élément le plus abondant. A Douai, il est dû à la fois à l'émission crustale et à l'usure des freins. Par contre, à Cuiba tout comme à Nsimi, il est émis par les feux de biomasse et par les poussières des sols. En effet, dans le plateau sud-camerounais auquel appartient Nsimi, les sols de nature ferrallitique, riches en oxydes et hydroxydes de fer, sous l'action de l'eau libèrent préférentiellement du fer qui est mis en suspension par le vent, les feux de combustion ou les premières précipitations. Nous pouvons signaler la concentration moyenne de Ni environ quatre fois supérieure à la norme fixée par l'Union Européenne (2004/107/CE).

D'un point de vue saisonnier la petite saison humide enregistrait les moyennes les plus importantes, ensuite venait SS2 et enfin SH2. Il est à noter que nous ne disposons pas de données de la grande saison sèche qui aurait pu présenter les concentrations majeures. En effet, les faibles précipitations, qui réduisent les dépôts humides et sont favorables à la resuspension des poussières terrigènes, couplées à la déforestation et aux feux culturels sont responsables d'émissions probablement plus importantes au cours de SS1. La distribution saisonnière laisse transparaître l'impact des paramètres climatiques, notamment celui des précipitations sur les émissions des métaux à Nsimi. Dans la région du sud Cameroun, SH2 correspond au début des pluies qui entraînent probablement avec elles les poussières contenues dans l'atmosphère dont les concentrations diminuent au fur et à

mesure qu'on avance dans la saison jusqu'à SH1. Puis le cycle recommence avec l'arrivée de SS1.

Tableau 3.6 : Concentrations moyennes et valeurs extrêmes saisonnières et annuelles (en ng/m³) des métaux de la fraction PM10 composant les aérosols atmosphériques prélevés à Nsimi entre mai 2004 et octobre 2004.

Eléments	SS2		SH1		SH2		Annuel	
	Moy	Min-Max	Moy	Max	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max
Al	44,9	2,2-161,5	12,3	1,1-29,0	49,5	18,4-86,9	31,5	1,1-161,5
P	241,4	9,2-682,0	60,0	4,2-190,2	374,8	55,4-799,1	211,3	4,2-799,1
Sc	2,2	2,2-2,2	0,2	0,0-0,4	1,3	0,2-2,4	1,0	0,0-2,4
Ti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
V	0,3	0,0-0,8	0,1	0,0-0,2	10,0	0,1-23,1	2,2	0,03-23,1
Cr	73,5	1,1-184,8	9,8	3,1-17,8	243,8	1,8-1258,3	124,7	1,1-1258,3
Mn	6,7	0,2-17,3	0,8	0,4-1,5	25,3	0,6-149,9	13,4	0,2-149,9
Fe	294,1	5,4-755,6	33,4	19,4-48,2	1049,9	52,0-6018,5	559,6	5,4-6018,5
Co	0,6	0,0-1,8	0,0	0,0-0,1	2,0	0,0-11,5	1,1	0,0-11,5
Ni	44,0	0,4-113,4	4,0	1,9-5,8	135,2	1,2-811,0	73,9	0,4-811,0
Cu	1,5	0,0-4,0	2,4	0,2-7,8	9,8	0,5-30,5	5,4	0,0-30,5
Zn	1,2	0,1-4,0	2,2	0,1-5,1	4,1	1,2-5,5	2,4	0,1-5,5
As	0,1	0,1-0,1	0,1	0,1-0,1	7,4	3,2-11,6	3,0	0,1-11,6
Rb	0,4	0,1-1,1	0,0	0,0-0,1	1,7	0,1-9,3	0,8	0,0-9,3
Sr	0,0	0,0	0,0	0,0-0,02	0,7	0,0-2,5	0,4	0,0-2,5
Zr	3,6	0,1-11,3	0,2	0,1-0,3	5,3	0,4-10,1	2,0	0,1-11,3
Mo	1,7	0,0-4,7	0,1	0,1-0,2	6,2	0,0-31,9	3,3	0,0-31,9
Ag	0,1	0,1-0,1	0,0	0,0	0,2	0,1-0,3	0,2	0,1-0,3
Sn	2,4	1,9-2,9	13,5	3,8-22,8	32,4	19,2-46,5	18,8	1,9-46,5
Ba	0,6	0,6-0,6	0,2	0,1-0,6	2,8	0,5-8,9	1,7	0,1-8,9

III.2.3.2. Contribution crustale

En général en zone peu anthropisée et non industrialisée, la présence dans l'atmosphère des métaux tel que Al peut être associée sans ambiguïté à la source terrigène. Al peut ainsi être utilisé comme traceur de source crustale (Gao *et al.*, 2002 ; Arditsoglouet *al.*, 2005 ; Güllüet *al.*, 2005). Dans cette étude, l'origine crustale des éléments a été mise en évidence en déterminant leur corrélation avec Al (Formenti *et al.*, 2011).

Les résultats des corrélations consignés dans le Tableau 3.7, peuvent être subdivisés en trois catégories :

- les éléments V, Fe, Mn, Zr, Co, Mo, Ni, Cr, et Ca dont les corrélations forte à très forte avec Al (r^2 compris entre 0,84 et 0,93) leurs suggéraient une origine à dominance crustale ;
- les éléments K, Sr, Mg et Ca dont les corrélations moyennes (r^2 : 0,41-0,70), leurs conféraient une ou plusieurs sources additionnelles ;
- les éléments P, Zn, Rb, Ba, Na et Sn présentant des corrélations faibles avaient probablement une origine différente de celle crustale.

Des études ont montré qu'en zone de forêt, les éléments tels que K, P, Zn, Rb peuvent avoir une source biogénique. Ils sont des constituants essentiels des plantes supérieures et sont donc présents dans les fluides circulant dans ces plantes. Ils sont émis dans l'atmosphère à travers les feuilles durant les phénomènes de guttation ou de transpiration (Nemeruyk, 1970 ; Crozat, 1979). Ces résultats ont été confirmés par Graham *et al.*, (2003) qui à partir des observations faites en zone de forêt tropicale, ont trouvé que P, K, Cu et Zn contenus dans la fraction grossière des aérosols étaient associés aux émissions biogéniques. Par ailleurs, d'après Artaxo and Hansson (1995), Roberts *et al.* (2001), Guyon *et al.* (2003a), ces émissions tendent à être plus élevées sous la canopée qu'au dessus.

Les combustions de biomasse sont également une source identifiée de K, Cl, Zn et P, mais d'importance moindre. D'après Echalar *et al.* (1995), la contribution pyrogénique aux émissions de K, Cl, Zn et P est fonction de l'intensité des feux ; plus ils sont intenses, plus ces éléments sont libérés dans l'atmosphère. Ainsi, si les feux de savane sont riches en éléments K et Cl du fait de leur forte intensité, il n'en est pas de même en zone de forêt où les feux sont à consommation plus lente et émettent moins ces éléments. Le K issu des feux de savane (3,2 à 4,4 %) est 10 fois supérieur aux émissions des feux de forêt ($0,3 \pm 0,1$ %).

En conclusion, Fe suivi de P, Cr, Ni et Al étaient les éléments métalliques les plus abondants parmi ceux mesurés dans la fraction PM₁₀ des aérosols de Nsimi entre mai et octobre 2004. Dans l'ensemble, les moyennes les plus élevées étaient obtenues sur la petite saison humide. Les premières pluies qui tombent à cette période, non seulement entraînent le lessivage des poussières émises au cours de la grande saison sèche encore présentes dans l'air, mais aussi mettent en suspension les particules sèches du sol et du couvert végétal. Le coefficient de corrélation entre Al pris comme traceur de source terrigène et les éléments métalliques a permis de définir trois groupes d'éléments à savoir : les éléments d'origine uniquement crustale (V, Fe, Mn, Zr, Co, Mo, Ni, Cr et Ca), les éléments ayant des sources additionnelles (K, Sr et Mg) et des éléments non terrigènes (P, Zn, Rb, Ba, Na et Sn). Les émissions biogéniques et pyrogéniques ont également été identifiées comme étant des sources de K, P, Zn, Rb.

III.2.4. Spéciation chimique et concentration ambiante de

PM₁₀

Dans le but de faire une reconstitution massique de la matière particulaire (PM) de Nsimi (Sciare *et al.*, 2005 ; Guinot *et al.*, 2007), les espèces chimiques ont été regroupées en quatre classes, à savoir le carbone élémentaire (CE), les matières organiques particulières (MOP), les poussières et les ions. Cette reconstruction massique a été faite suivant la formule : $[PM] = [CE] + [MOP] + [Poussières] + [Ions]$

Où :

[CE] est la concentration de CE mesurée suivant la méthode thermo-optique ;

[MOP] est obtenu à partir de la concentration de CO multipliée d'un facteur k afin de prendre en compte l'hydrogène et l'oxygène associés à CO. En zone rurale, une valeur de 1,8 est attribuée à k dans le cas d'un aérosol considéré jeune et dans le cas contraire, ce facteur prend une valeur de 2,1 (Turpin *et al.*, 2001). Un aérosol est dit âgé si son rapport CE/CT présente un pourcentage de $26 \pm 5 \%$ (Ruellan *et al.*, 1999) et pour un pourcentage inférieur, il est dit jeune ;

[Poussières] est obtenu suivant la formule : $2.20[Al] + 2.49[Si] + 1.94[Ca] + 2.42[Fe] + 1.94[Ti]$.

La silice a été déterminée à partir du ratio entre Si *et al* donné par Chiapello (1997) pour les

poussières sahéliennes $[Si] = 2.03[Al]$. Une corrélation établie entre les concentrations de Al et Fe disponibles et de Ca^{2+} considérée comme d'origine terrigène, nous a permis de constituer les données de Al et Fe sur toute la période d'étude dans la fraction PM₁₀. Il est à noter que les concentrations de Ti étaient toutes inférieures à la limite de détection ;

[Ions] est la somme des anions et des cations, exception faite de Ca^{2+} et des acides organiques (utilisés respectivement dans le calcul des poussières et des MOP).

La reconstruction a été faite uniquement pour la fraction PM₁₀, le calcul de dust n'ayant été possible que pour cette fraction.

Les résultats obtenus ont permis (1) d'étudier les variations saisonnières de chaque espèce d'une part et (2) de déterminer la représentativité des espèces par rapport aux concentrations totales par saison d'autre part. Dans l'ensemble, les espèces présentent le même modèle saisonnier, avec des concentrations maximales obtenues durant la grande saison sèche (SS1) et des minimas en grande saison des pluies (SH1). Ce résultat laisse transparaître indubitablement le rôle des paramètres climatiques et en particulier des précipitations sur les dépôts secs dans la zone forestière du sud-Cameroun.

L'analyse des variations saisonnières de chaque espèce montre que dans le cas de CE, $31,2 \pm 9,5$ % de ses émissions sont enregistrées en SS1 et $23,1 \pm 9,8$ % en SH1. L'écartype intersaison de 3,5, induit une stabilité de sources de CE. Les feux de forêt étant interdits au Cameroun, CE déposé sur notre zone d'intérêt provient tout d'abord des biocombustibles (bois, charbon de bois) utilisés par les populations riveraines tout le long de l'année. Cependant, au cours de la saison sèche, surtout la grande, CE peut également être influencé par les feux de biomasse.

MOP présente des pourcentages variants entre $25,3 \pm 8,2$ % (SH1) et $33,8 \pm 7,6$ % (SS1) avec un écart inter saisonnier de 5,1. Ce résultat montre la présence des émissions biogéniques tout le long de l'année.

Pour ce qui est des poussières, ils sont largement représentés durant la grande saison sèche avec un pourcentage de $60,6 \pm 9,3$ %. Les précipitations réduites, la resuspension des poussières terrigènes, la déforestation qui met les sols à nu et les feux cultureux sont responsables des émissions importantes. Par contre, dès la petite saison humide, les

premières pluies nettoient l'atmosphère qui au fur et à mesure qu'on avance dans la saison perd de son contenu, et les sols humidifiés et recouverts par la végétation herbacée ne sont plus décapés, ce qui réduit considérablement les émissions de poussières.

Les ions varient de $33,0 \pm 10,1$ % en SS1 à $16,2 \pm 7,2$ % en SH1. Tout comme les poussières, les concentrations diminuent au fur et à mesure que l'on avance dans les saisons, jusqu'à atteindre ses valeurs les plus faibles pendant la grande saison des pluies. Ceci permet de relever de nouveau l'impact des précipitations et de l'humidité relative d'une part, et le caractère hydrophile des ions d'autre part. Les ions présents à Nsimi ont plusieurs sources : terrigène, biogénique, formation secondaire, combustion en SS1 et surtout biogénique au cours des autres saisons.

La Figure 3.6 présente en pourcentage la contribution de chaque espèce aux masses totales saisonnières par année (de 2004 à 2009). En général, les MOP sont l'espèce dominante au cours de toutes les saisons, ils représentent 57,1 à 78,1 % de la masse d'aérosol sur l'année. La distribution par saison se présente comme suit :

En SS1, après les MOP, les poussières sont les composants les plus importants avec des pourcentages entre 10,0 et 25,4 %. Ce résultat confirme la prédominance dans cette zone des sources biogéniques et terrigènes durant la grande saison sèche et qui émettent surtout dans la fraction PM10.

En SS2 et SH2, les ions (5,7 à 25,5 % et 10,2 à 28,6 % respectivement) sont la deuxième espèce la plus abondante, indiquant la prédominance de la source biogénique dont sont issus l'essentiel des éléments ioniques.

En SH1, EC suit les MOP avec une contribution oscillant entre 10,2 et 16,1 %. Pendant la grande saison des pluies, l'atmosphère a déjà été lessivée par les pluies de la petite saison, les sols gorgés d'eau et recouvert d'une végétation herbacée freinent la mise en suspension des particules terrigènes. Les feux domestiques deviennent ainsi la source principale d'aérosol à Nsimi.

Comme à Cuiba, à Alta foresta et à Rondonia, trois sites localisés dans le bassin de l'Amazonie (Echalar *et al.*, 1998 ; Artaxo *et al.*, 2002), les sources principales des aérosols à Nsimi sont les feux de combustion de biomasse et domestiques, les poussières et les

émissions biogéniques durant la période sèche. Pendant la saison de pluies, dominent surtout les sources biogéniques et les feux domestiques.

Tableau 3.7 : Coefficients de corrélation (r) entre les espèces métalliques et l'aluminium mesurés sur les échantillons de Nsimi entre mai et octobre 2004.

Elément	Coef cor	Elément	Coef cor
V	0,93	Sr	0,57
Fe	0,92	Mg	0,44
Mn	0,91	Cu	0,41
Zr	0,90	P	0,36
Co	0,87	Zn	0,32
Mo	0,87	Rb	0,28
Ni	0,86	Ba	0,21
Cr	0,85	Na	0,16
Ca	0,84	Sn	-0,25
K	0,70		

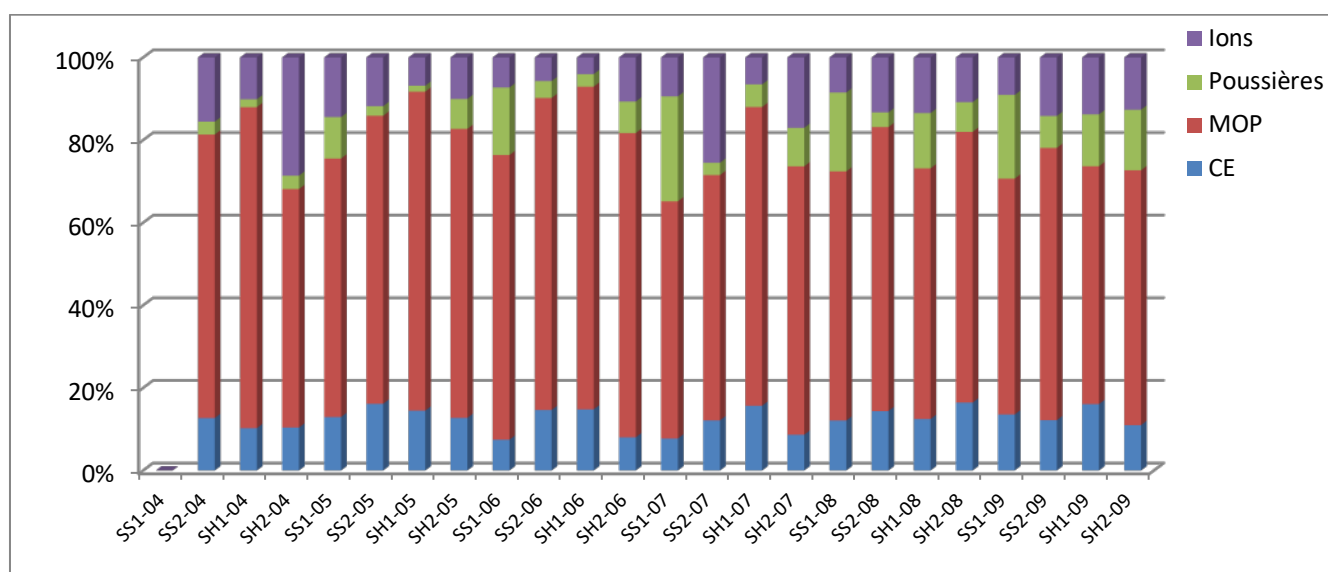


Figure 3.6 : Contribution saisonnière en pourcentage de chaque groupe d'éléments dans la fraction PM10 des aérosols de Nsimi.

CONCLUSION

La composition chimique des aérosols atmosphériques, les variations saisonnières de ses concentrations et les différentes sources d'émission des espèces le composant ont été investiguées sur des échantillons prélevés de mai 2004 à novembre 2009 sur le site de Nsimi (Zoétélé) qui est représentatif d'un écosystème de forêt peu anthropisé. Les différentes espèces déterminées sur les deux fractions étudiées (PM_{2.5} et PM₁₀) étaient le carbone particulaire (CO et CE), les ions inorganiques dont 3 anions (NO_3^- , Cl^- et SO_4^{2-}) et 5 cations (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}), les acides organiques (CH_3CO_2^- (acétique), HCO_2^- (formique) et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalique)) et les éléments métalliques. Les analyses ont été menées suivant la répartition en quatre saisons de l'année dont deux sèches et deux pluvieuses en conformité avec le climat de type équatorial qui prévaut dans la région. Les concentrations moyennes saisonnières des différentes espèces présentaient en général leur maximum durant la grande saison sèche.

Dans la fraction carbonée, CO présentait des concentrations plus importantes que CE. D'une année à l'autre, les moyennes saisonnières de CO présentaient des différences importantes surtout dans la taille PM₁₀, justifiées par la multiplicité des sources et les variations temporelles des paramètres climatiques régissant ses émissions. A contrario, les concentrations de CE présentaient très peu de fluctuations, induisant une stabilité de ses sources.

Le rapport CO/CE qui donne des informations sur la présence d'aérosol organique d'origine secondaire, a montré que CO secondaire contribue à hauteur de 20 à 36 % dans la fraction PM_{2.5} et de 31 à 38 % dans la taille PM₁₀ au carbone organique total. Cette contribution importante est liée à la végétation luxuriante en zone de forêt, qui émet des composés organiques volatils d'origine biologique pouvant être oxydés dans l'atmosphère pour former des produits avec une pression de vapeur suffisamment basse pour se condenser sur les particules d'aérosol existantes formant ainsi des aérosols organiques secondaires.

Les ions contenus dans l'aérosol de Nsimi en général avaient des concentrations faibles, et présentaient des pics soit dans la grande saison sèche (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_2^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$),

soit dans la petite saison des pluies (NO_3^- , SO_4^{2-} et K^+). Les éléments les plus abondants étaient CO_3^{2-} , NO_3^- et SO_4^{2-} pour les deux fractions.

Les concentrations importantes de CO_3^{2-} étaient obtenues pendant la grande saison sèche. Les poussières terrigènes issues de l'érosion éolienne des sols des régions sahélienne et saharienne enrichies en calcite (CaCO_3) et dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) étaient la source de cet élément durant cette période.

L'abondance de NO_3^- et SO_4^{2-} au cours de la petite saison des pluies montre que les émissions biogéniques dues aux sols nouvellement mouillés en cette saison sont la source majeure des oxydes d'azote et de soufre qui par oxydation aboutissent à la formation de nitrate et sulfate respectivement.

K^+ qui est habituellement utilisé comme traceur de combustion de biomasse, présentait son pic durant la saison humide, induisant l'apport plus important d'autres sources telle que la végétation comme c'est le cas en zone de forêt.

La détermination du rapport acide acétique/acide formique a permis de montrer qu'à Nsimi, la formation secondaire dominait sur les sources végétation, sol et feu identifiés comme étant des émetteurs d'acide carboxyliques.

Les valeurs des pentes des régressions linéaires obtenues entre les anions et les cations étaient supérieures à 1, montrant un excès d'anions comparés aux cations dans l'aérosol de Nsimi. Le déficit cationique observé impliquait que l'aérosol à Nsimi est de nature acide. Mais, il pouvait s'expliquer par la non prise en compte de l'ion hydrogène (H^+) dans les calculs.

Parmi les éléments métalliques analysés, Fe suivi de P, Cr, Ni et Al étaient les plus représentés. Les corrélations entre Al (désigné comme élément de traceur de source terrigène) et les éléments métalliques ont abouti à la ségrégation en trois groupes de ces éléments : les éléments à forte corrélation (V, Fe, Mn, Zr, Co, Mo, Ni, Cr et Ca) issus uniquement de la source crustale ; les éléments à corrélation moyenne (K, Sr et Mg) ayant une ou plusieurs sources additionnelles ; et les éléments à faible corrélation (P, Zn, Rb, Ba, Na et Sn) émis par des sources différentes.

Les espèces chimiques ont été regroupées en quatre classes : CE, MOP, poussières et ions afin de déterminer la contribution de chaque groupe à l'aérosol total, puis de faire une reconstitution massique de la matière particulaire (PM) de Nsimi dans la fraction PM10.

En général, les MOP étaient l'espèce dominante au cours de toutes les saisons, ils représentaient 57,1 à 78,1 % de la masse d'aérosol sur l'année. Pendant la grande saison sèche, après les MOP, les poussières étaient les composants les plus importants montrant la prédominance dans cette zone des sources biogéniques et terrigènes durant cette saison. Au cours de la petite saison sèche et la petite saison des pluies, les ions étaient la deuxième espèce la plus abondante, indiquant la prédominance de la source biogénique dont sont issus l'essentiel des éléments ioniques. Dans la grande saison des pluies, CE suivait les MOP mettant en exergue l'impact des feux domestiques, puisque la contribution des feux de combustion est nulle en cette saison.

CHAPITRE IV : COMPOSITION CHIMIQUE ET SOURCES DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES A DJOUGOU (BENIN)

INTRODUCTION

Cette étude a été initiée dans le but de décrire les caractéristiques chimiques, de définir les évolutions saisonnières et les sources d'émission des aérosols atmosphériques en zone de savane humide. Les échantillonnages ont été faits sur un pas de temps hebdomadaire avec une ségrégation en taille (PM_{2.5} et PM₁₀) sur le site de Djougou au Bénin de novembre 2005 à octobre 2009. La première section de ce chapitre présente les paramètres climatiques ayant prévalu sur le site sur la période d'étude. Ensuite il est présenté tour à tour comme sur le site de Nsimi, les variations saisonnières des concentrations des espèces carbonées, des espèces ioniques et des espèces métalliques. Dans chaque volet, il est fait une analyse des sources et des paramètres influençant les émissions. Ensuite, une extrapolation faite sur la base des éléments traces disponibles va permettre d'établir la spéciation chimique des aérosols de Djougou et de déterminer la contribution de chaque espèce. Enfin, une reconstitution de la masse hebdomadaire de PM_{2.5} et PM₁₀ est faite et les variations des concentrations obtenues sont validées avec les données d'AOT et de coefficient d'Angström. Ce chapitre fait l'objet d'une publication en préparation.

IV.1. PARAMETRES CLIMATIQUES

Le climat de Djougou est de type soudano-guinéen avec une saison sèche et une saison humide. Les deux saisons se distinguent par le passage de la zone de convergence inter-tropicale, avec les vents d'harmattan venus du nord de l'Afrique qui prédominent entre novembre et avril et la mousson sud-ouest africaine soufflant entre mai et octobre (<http://www.gouv.bj/spip.php?article165>).

Les paramètres météorologiques, à savoir les hauteurs des précipitations, les températures, l'humidité relative (HR), la direction (WD) et la vitesse des vents (WS), enregistrées à Djougou entre 2005-2009 sont présentées sur la Figure 4.1. Les données sont fournies par le programme AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine). L'analyse saisonnière de ces paramètres ne présente pas une grande disparité entre les quatre années d'études. La hauteur des précipitations oscille entre 1143 et 1537 mm avec le minimum et le maximum enregistrés respectivement en 2006 et 2009. La température ambiante et l'humidité relative varient de 23,5 à 27,3 °C (moyenne 25,1 °C) et 67,0 à 84,2 % (moyenne 77,3 %) au cours de la saison des pluies, alors qu'en saison sèche, ils varient de 24,1 à 30,0 °C

(moyenne 27,4 °C) et 17,2 - 64,3 % (moyenne 39,4 %), respectivement. Les directions majeures des vents sont classiquement Sud-Ouest en saison des pluies et Nord-Est pendant la saison sèche. Les vitesses des vents sont toujours faibles et varient de 0,6 à 1,3 m.s⁻¹ dans les deux saisons.

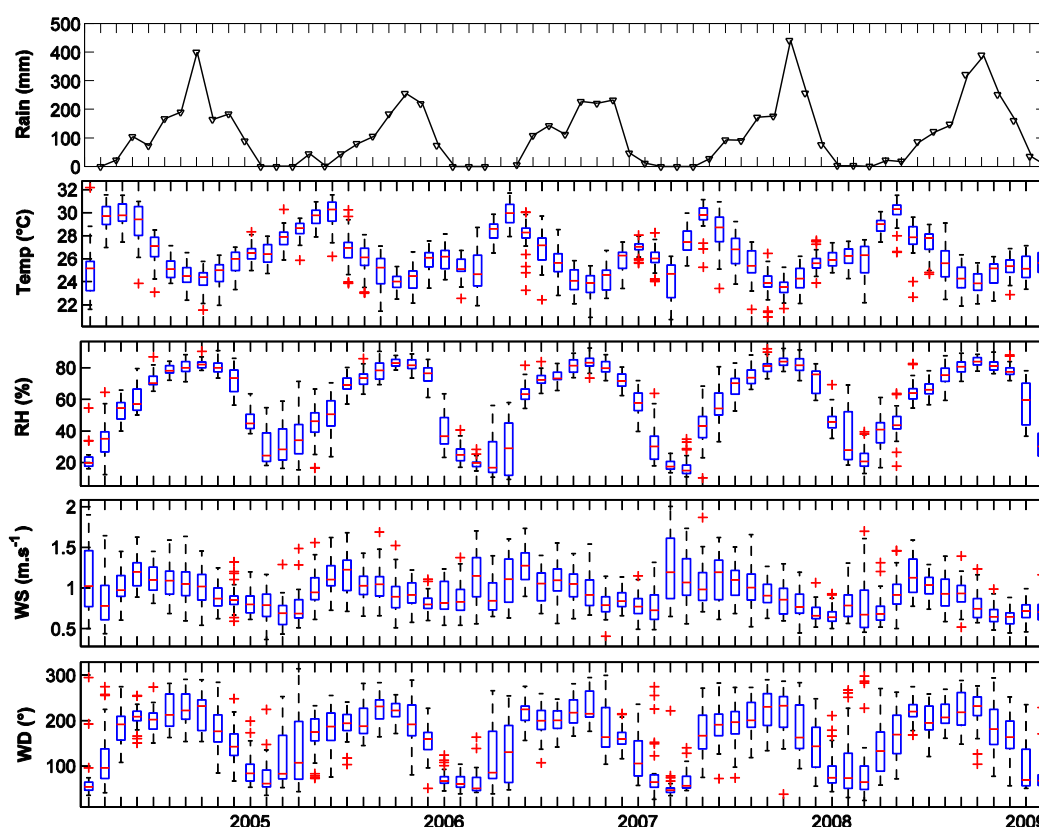


Figure 4.1 : Précipitations mensuelles (mm), températures moyennes (°C), humidité relative (%), vitesse (m.s⁻¹) et direction (°) des vents à Djougou de 2005 à 2009.

IV.2. VARIATIONS SAISONNIERES DES CONCENTRATIONS DES DIFFERENTES ESPECES

L'analyse des concentrations des différentes espèces composant l'aérosol de Djougou a été menée sur la base du régime de ses précipitations. Ainsi l'année a été séparée en saison humide allant de mai à octobre et la saison sèche allant de novembre à avril. Le Tableau 4.1 donne dans les fractions PM_{2.5} et PM₁₀ les concentrations moyennes saisonnières des espèces carbonées (CO, CE), minérales (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CH₃CO₂⁻, HCO₂⁻, C₂O₄²⁻, K⁺, Na⁺, NH₄⁺,

Mg²⁺ et Ca²⁺) et métalliques (Al, Fe et Ti) calculées sur les quatre années d'étude (Novembre 2005 à Octobre 2009).

IV.2.1. Espèces carbonées

IV.2.1.1. Niveaux de concentration hebdomadaires de CO et CE

Les variations temporelles des concentrations de CO et CE et des rapports CO/CE des particules PM_{2.5} et PM₁₀ sur le site Djougou sont présentées sur la Figure 4.2.

Les concentrations hebdomadaires de CO variaient de 0,5 à 9,2 µg/m³ pour les fractions PM_{2.5} et de 0,5 à 18,8 µg/m³ pour les PM₁₀, avec une valeur moyenne de 1,6±1,3 et 2,9±2,9 µg/m³ pour les PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement. Pour ce qui est des concentrations de CE, elles variaient entre 0,1 à 5,0 µg/m³ pour PM_{2.5} et de 0,3 à 9,2 µg/m³ pour PM₁₀. Les moyennes correspondantes étant de 0,7±0,6 et 1,2±1,3 µg/m³. PM_{2.5} présente des concentrations de CE du même ordre de grandeur que celles mesurées (0,01 à 9,7 µg/m³) entre 1994 et 2000 sur un site semi-aride du Zimbabwe (Nyanganyura *et al.*, 2007) où l'aérosol carboné provient essentiellement de la combustion de biomasse comme sur notre site d'étude.

Les variations des concentrations annuelles de CO et CE dans les deux fractions présentent une saisonnalité bien marquée. Pendant la saison sèche, les moyennes de CO dans la fraction PM_{2.5} étaient de 2,3±2,0, 1,8±1,2, 1,9±0,7 et 2,2±2,0 µg/m³ mesurées en 2006, 2007, 2008 et 2009 respectivement. Pour la taille PM₁₀, elles étaient de 4,1±2,8, 4,8±4,1, 4,1±3,6 et 4,1±4,2 µg/m³ respectivement. Les niveaux de concentration ne montrent pas une différence importante d'une année à l'autre dans les deux tailles. Pour ce qui est de CE, les concentrations obtenues pour les quatre années étaient de 1,0±0,9, 0,7±1,0, 1,0±0,6 et 1,1±1,0 µg/m³ respectivement pour les PM_{2.5} et 1,6±1,2, 1,4±1,6, 2,0±2,2 et 1,8±1,5 µg/m³ pour les PM₁₀. Les concentrations en PM₁₀ de CE sont comparables à celles reportées par Liousse *et al.* (2010) en utilisant des mesures d'aethalomètre effectuées pendant la saison sèche de 2006 et 2007 à Djougou (1,7 et 1,4 µg/m³ respectivement). Ces résultats sont également comparables à ceux obtenus à partir des mesures d'aethalomètre (1,9 µg/m³) lors de la campagne FOS-DECAFE menée en 1991 pendant la saison sèche à Lamto, un écosystème de savane humide en Côte-d'Ivoire (Liousse et Cachier, 1992).

Pendant la saison humide, les concentrations de CO et CE ne présentent pas de variabilité interannuelle significative tout comme pendant la saison sèche. Les concentrations de CO mesurées étaient $1,5 \pm 0,8$, $1,1 \pm 0,7$, $0,9 \pm 0,3$ et $0,9 \pm 0,4$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement pour les PM_{2.5} et $2,1 \pm 1,0$, $1,6 \pm 1,0$, $1,4 \pm 0,6$ et $1,8 \pm 1,8$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement pour les PM₁₀. Pour CE, les concentrations moyennes étaient de $0,5 \pm 0,3$, $0,4 \pm 0,2$, $0,5 \pm 0,2$ et $0,5 \pm 0,2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement en PM_{2.5} et $0,7 \pm 0,3$, $0,7 \pm 0,3$, $0,8 \pm 0,4$ et $1,0 \pm 0,7$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement PM₁₀.

La saisonnalité des concentrations d'aérosols carbonés est influencée par les variations saisonnières de leurs émissions et de leur formation, ainsi que par des facteurs météorologiques (hauteur des précipitations et d'humidité relative) enregistrés sur le site (Figure 4.1). En effet, les concentrations en CO et CE sont plus élevées pendant la saison sèche par rapport à la saison des pluies tout au long de la période d'échantillonnage. Ils présentent une faible variabilité dans chaque taille et à chaque saison. Ce résultat démontre de la répétitivité des tendances annuelles dans la région, indiquant la stabilité des sources d'émission des aérosols carbonés et les paramètres qui les régissent. Des valeurs comparables de CE dans les tailles PM_{2.5} et PM₁₀ ont été obtenues dans le site rural de Morogoro en Tanzanie (Mkoma *et al.*, 2013) au cours de la saison sèche 2005 et la saison des pluies 2006. Cependant, CO est deux à trois fois plus élevé à Morogoro qu'à Djougou, probablement en raison d'une forte influence des émissions de la combustion de biomasse et/ou des feux domestiques. A Djougou, les émissions de CE et CO sont principalement liées à la combustion de la biomasse pendant la saison sèche. En effet, l'agriculture représente 70 % des activités économiques de la population de Djougou (Commune de Djougou, 2009) qui pratique les cultures sur brûlis. Les cultures s'organisent autour des saisons ; la saison sèche correspond à la période de nettoyage et de brûlage des champs, alors que les semis et les récoltes sont faits pendant la saison des pluies. En outre, durant la saison sèche des incendies de biomasse se produisent parfois sans raisons particulières, juste pour la tradition (Liousse *et al.*, 1996). Notons que cette saisonnalité des concentrations de CE est bien capturée par le modèle montrant le lien entre les sources d'émission de combustion de biomasse, les facteurs météorologiques et les concentrations de CE (Liousse *et al.*, 2010).

Les aérosols carbonés sont également émis par les combustions de biocarburants qui sont très couramment utilisés pour la cuisson domestique dans le village Nangatchori et tous les

autres villages autour du site de mesure. La combustion des biocarburants est probablement la principale source de CE au cours de la saison des pluies. Une étude des sources d'émission de carbone suie réalisée sur la période 2000-2007 au Bénin montre que la combustion de biomasse est la principale source (61 ± 6 % des sources totales), suivie par les feux domestiques (25 %) (Lioussé *et al.*, 2010, 2014).

IV.2.1.2. Le rapport CO/CE

Le carbone élémentaire (CE) est émis directement par les sources primaires de combustion telles que la combustion de biomasse (Lioussé *et al.*, 1996 ; Andreae et Gelencser, 2006), la combustion du charbon (Han *et al.*, 2008) et le trafic (He *et al.*, 2008). Le carbone organique primaire (CO primaire) est également émis par les différentes formes de combustions et les sources biogéniques primaires, alors que le carbone organique secondaire est formé par oxydation des composés organiques volatiles (Lioussé *et al.*, 1996, 2005 ; Odum *et al.*, 1997 ; Seinfeld *et al.*, 1998). Les corrélations entre CO et CE et le rapport CO/CE peuvent être utilisés pour identifier les origines, les émissions et les caractéristiques de transformation des aérosols carbonés (Turpin et Huntzicker, 1991). Certaines études montrent que le rapport CO/CE supérieur à 2.0 indiquent la présence d'aérosols organiques secondaires (Turpin *et al.*, 1990 ; Hildermann *et al.*, 1991 ; Chow *et al.*, 1996). Les résultats hebdomadaires du calcul du rapport CO/CE pour les deux tailles sur la période d'étude à Djougou, sont présentés sur la Figure 4.2. Les ratios obtenus oscillaient entre 0,7 et 10,8 avec une moyenne de $2,3 \pm 1,1$, et entre 1,0 et 15,1 avec une moyenne de $2,6 \pm 1,7$ pour PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement. Ces valeurs élevées de CO/CE pourraient indiquer la présence de carbone organique secondaire. De plus, la large gamme du rapport suggère également que les aérosols carbonés mesurés à Djougou sont liés à un mélange de sources.

Le rapport moyen CO/CE en saison sèche étaient de 2,4, 2,8, 2,1 et 2,2 pour les PM_{2.5} (moyenne : 2,4) et 2,8, 4,4, 2,7 et 2,2 (moyenne : 3,0) pour les PM₁₀ en 2006, 2007, 2008 et 2009 respectivement. Pendant la saison humide, CO/CE était de 2,9, 2,5, 1,8 et 1,9 (moyenne : 2,3) pour les PM_{2.5} et 2,9, 2,3, 1,9 et 1,9 (moyenne : 2,3) pour les PM₁₀ en 2006, 2007, 2008 et 2009 respectivement.

La moyenne des ratios PM₁₀/PM_{2.5} pour CO et CE pendant la saison sèche étaient de 2,3 et 1,8 (intervalle : 1,0 à 11,9 et 1,0-6,0) respectivement. Pendant la saison humide, ces ratios

étaient de 1,9 et de 1,9 (intervalle : 1,0 à 9,5 et 1,0-10,0) respectivement pour CO et CE. Ainsi, CO et CE présentent des niveaux de concentration comparables dans les modes grossiers et fins, sauf pour la saison sèche 2007, où CO était plus élevé dans les PM₁₀ que dans PM_{2.5}.

Les rapports obtenus montrent qu'il existe une légère variation saisonnière de cette valeur avec un enrichissement relatif en carbone organique au cours de la saison sèche. Ces résultats confirment la prédominance des sources primaires, notamment la combustion de biomasse, les incendies domestiques, les feux de bois et des déchets animaux. Mais, pour la saison sèche de 2007, CO/CE était plus élevé dans la fraction PM₁₀, impliquant un mélange de sources et la formation de carbone organique secondaire (COS). Selon le calcul des émissions de feux de biomasse autour du site Djougou (de 1 à 4 degrés) au cours des saisons sèches 2006 et 2007 (Liousse, communication personnelle), en 2007, les feux de biomasse provenaient principalement de 4 degrés de Djougou. Le transport longue distance de ces feux aurait favorisé la condensation de CO sur les particules de poussières émises depuis le Sahara, formant le COS. En effet, le COS peut être formé pendant le transport à longue distance des régions sources aux sites d'échantillonnage (Renjian *et al.*, 2012).

Enfin, pendant la saison humide, la valeur du rapport obtenu en 2006 et 2007 était supérieure à 2, alors qu'elle était inférieure à 2 en 2008 et 2009 pour les deux fractions. Cette différence était peut-être due au caractère plus hydrophile de CO que CE (Cooke *et al.*, 1999), liée à des précipitations plus élevées en 2008 et 2009 (1372 et 1537 mm respectivement) qu'en 2006 et 2007 (1143 et 1200 mm respectivement).

Tableau 4.1 : Concentrations saisonnières moyennes, minimales et maximales des espèces carbonées ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), ioniques (ng/m^3) et métaux (ng/m^3) mesurés dans l'aérosol de Djougou.

Espèces	PM2.5				PM10			
	Saison sèche		Saison humide		Saison sèche		Saison humide	
	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max	Moy	Min-Max
Carbonées								
CT	3.1	0.6-14.0	1.5	0.5-3.7	5.9	1.0-26.7	2.5	0.8-11.5
CO	2.1	0.5-9.2	1.1	0.5-2.7	4.3	0.7-18.8	1.7	0.5-8.7
CE	0.9	0.2-5.0	0.5	0.1-1.0	1.7	0.3-9.2	0.8	0.3-3.1
ioniques								
Cl ⁻	14.7	2.6-70.9	5.1	2.7-20.9	36.3	2.9-290.2	12.0	2.3-64.7
NO ₃ ⁻	87.4	10.7-478.8	81.6	11.7-604.9	305.0	18.5-1760.9	152.2	8.9-2140.7
SO ₄ ²⁻	72.1	5.1-782.7	54.9	6.4-492.9	245.5	15.0-1765.7	167.7	8.9-1329.0
C ₂ O ₄ ²⁻	20.4	1.9-181.8	7.9	1.6-50.5	66.4	5.6-396.0	22.2	1.6-155.5
CH ₃ CO ₂ ⁻	11.7	3.5-53.8	5.1	3.2-12.0	20.9	3.2-90.4	9.5	3.0-41.6
HCO ₂ ⁻	10.9	3.6-50.5	7.4	3.6-12.6	18.4	3.4-88.9	14.0	3.2-341.1
Na ⁺	34.2	3.6-249.3	13.1	3.8-41.9	93.8	4.8-715.0	30.6	3.5-186.9
NH ₄ ⁺	21.6	3.4-210.2	29.3	3.3-175.3	59.0	6.4-453.1	133.9	3.0-6086.6
K ⁺	43.7	3.1-364.2	12.7	3.1-74.2	148.6	3.8-1768.4	27.5	2.6-206.3
Mg ²⁺	10.6	0.9-77.0	3.0	0.9-10.9	41.3	1.2-197.4	8.7	0.8-96.4
Ca ²⁺	131.1	11.7-835.8	36.0	12.3-101.6	507.7	15.6-3210.4	79.8	11.3-567.7
Traces								
Al	402.2	35.9-2563.9	110.3	37.8-311.7	1418.1	43.6-8967.6	222.8	31.6-1585.9
Fe	186.2	16.6-1187.3	51.1	17.5-144.3	696.4	21.4-4403.8	109.4	15.5-778.8
Ti	21.7	1.9-138.5	6.0	2.0-16.8	79.9	2.5-505.6	12.6	1.8-89.4

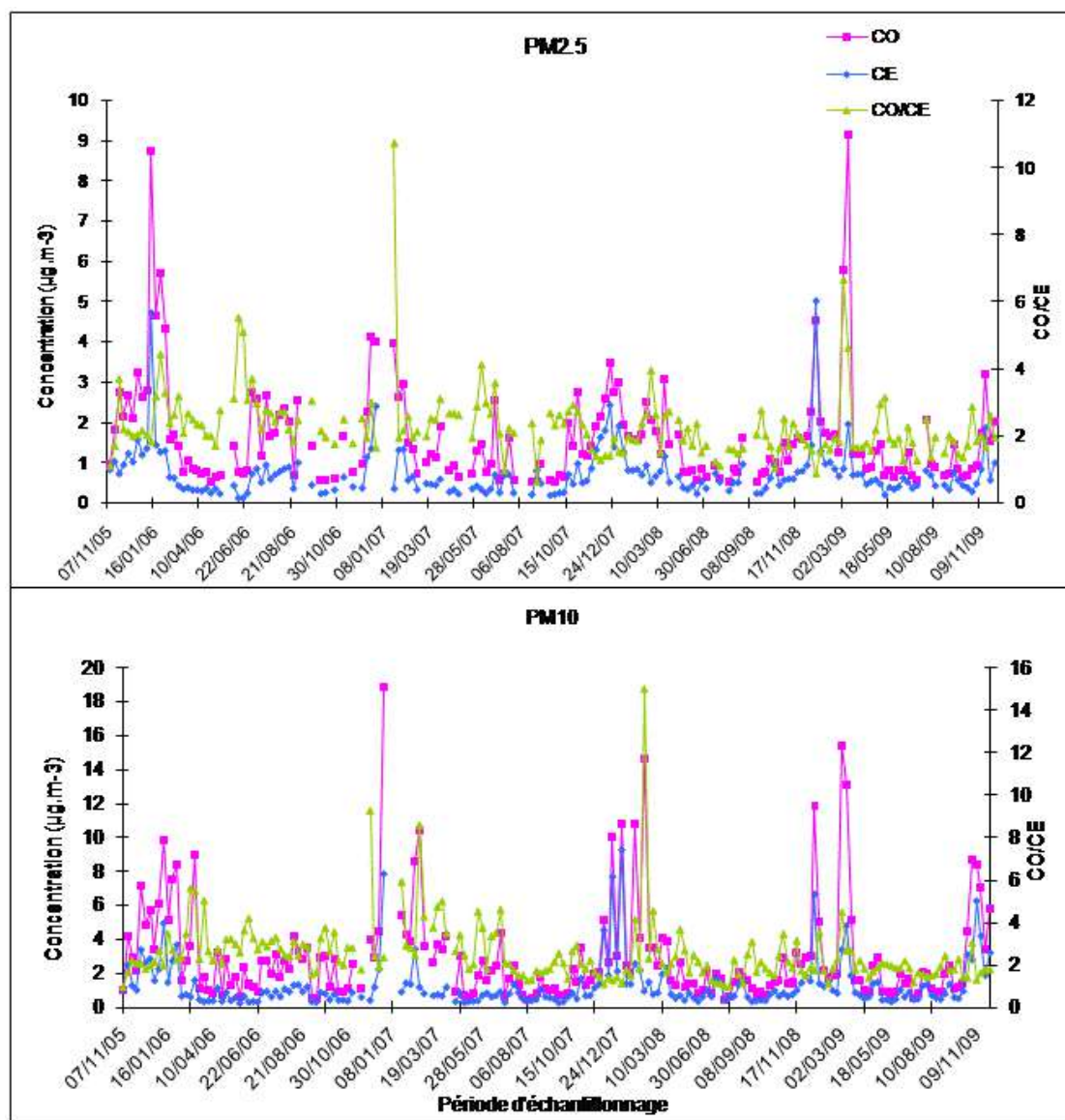


Figure 4.2 : Concentrations hebdomadaires de CO et CE et rapport CO/CE obtenus à Djougou pour les fractions PM2.5 et PM10 entre novembre 2005 et octobre 2009.

IV.2.2. Espèces ioniques

IV.2.2.1. Niveaux de concentrations

Les concentrations chimiques des ions contenus dans les particules PM_{2.5} et PM₁₀ prélevées au cours de la période d'échantillonnage sont présentées dans le Tableau 4. 1. Dans les deux tailles, les moyennes obtenues pour les anions Cl⁻, NO₃⁻, CH₃CO₂⁻, HCO₂⁻, C₂O₄²⁻ et SO₄²⁻ et les cations Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺ étaient généralement plus élevées pendant la saison sèche par rapport à la saison humide, sauf pour NH₄⁺ qui ne présentait pas de réelle saisonnalité comme indiqué sur la Figure 4.3. Cependant, certains composés (SO₄²⁻, NO₃⁻, C₂O₄²⁻ et NH₄⁺) présentaient un pic en saison humide de l'année 2006, comme observé pour OC. Ce pic pouvait être dû aux faibles précipitations enregistrées à cette période. En effet, 2006 est l'année la moins pluvieuse de la période d'étude avec environ 1143 mm qui représente le minimum enregistré sur la période 2005-2009 dont la pluviométrie interannuelle est de 1339 mm (Akpo *et al.*, 2015).

Dans les deux tailles, les ions les plus abondants étaient Ca²⁺, NO₃⁻ et SO₄²⁻ en saison sèche, et SO₄²⁻, NO₃⁻ et NH₄⁺ en saison des pluies. Année après année, les concentrations moyennes des espèces ioniques variaient de 6 à 8 % en saison sèche et de 31 à 32 % pendant la saison des pluies pour les PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement. La faible variation dans la saison sèche pourrait s'expliquer par la stabilité relative des sources d'émissions et des paramètres climatologiques. Au cours de cette saison, les faibles précipitations et la faible humidité relative (Figure 4.1), induisent la présence de peu de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Ainsi, en dépit du caractère hydrophile des espèces, très peu sont sous forme soluble. Au cours de la saison des pluies, la variation plus importante des concentrations moyennes est probablement due à la variation de la hauteur et le nombre de jours de précipitations comme expliqué pour l'année 2006. Ce dernier étant avec la vitesse et la direction des vents, les paramètres influençant la présence des particules ioniques dans l'atmosphère de Djougou en cette saison.

Dans la fraction PM₁₀, le Ca²⁺ était 10 fois plus élevé en saison sèche qu'en saison des pluies. En effet, au cours de la saison sèche, le site d'étude reçoit principalement des vents d'harmattan de direction nord-est chargés de grandes quantités de poussières sahélienne et saharienne (Tulet *et al.*, 2008 ; Liousse *et al.*, 2010 ; Marticorena *et al.*, 2010) riches en gypse

(CaSO₄), calcite (CaCO₃). Le site est également soumis aux activités de feux de biomasse qui peuvent être aussi une source de calcium par resuspension des particules de la surface du sol (Gaudichet *et al.*, 1995).

Le NO₃⁻ montre également une variation saisonnière distincte atteignant son pic en saison sèche. Le nitrate est formé dans l'atmosphère principalement par oxydation des composés azotés NO_x issus d'un certain nombre de sources sur le site étudié, incluant la combustion de biomasse, la combustion des biocarburants utilisés pour la cuisson et la source biogénique liée aux sols récemment mouillés (Delon *et al.*, 2008 ; Williams *et al.*, 2009). Le pic saisonnier NO₃⁻ indique que la source combustion de biomasse en saison sèche est plus importante que les émissions biogéniques qui eux prédominent durant la saison des pluies, les émissions issues de la combustion des biocarburants étant constantes tout au long de l'année (Delon *et al.*, 2010). Des résultats comparables ont été trouvés par Adon (2011) qui a montré que les concentrations de NO₂ étaient 2 et 4 fois plus importantes en saison sèche qu'en saison des pluies dans les savanes humides de Lamto et Djougou respectivement. Le NO₂ dans ces écosystèmes est principalement lié aux feux de savane (Adon, 2011).

La concentration de SO₄²⁻ montre également un cycle saisonnier avec des valeurs maximales en saison sèche. Cette tendance saisonnière est typique de sulfate, en raison de l'activité photochimique accrue et des concentrations plus élevées du radical hydroxyle, qui peut oxyder le SO₂ provenant des sols et de la biomasse (Arndt *et al.*, 1997) en SO₄²⁻ (Yi Li *et al.*, 2014). SO₄²⁻ est également émis directement à partir de la combustion de biomasse (Mkoma *et al.*, 2013). Durant la saison des pluies, SO₄²⁻ et NO₃⁻ sont les ions les plus abondants, démontrant l'ascendance des émissions biogéniques sur celles des feux de biomasse et de la poussière du Sahel sur le site étudié au cours de cette saison.

La concentration en NH₄⁺ ne présente pas un caractère saisonnier bien marqué à Djougou. Dans notre site, cet élément peut être attribué à deux sources principales. Nous pouvons indexer l'agriculture d'une part et la réaction chimique du gaz NH₃ en phase aqueuse principalement en saison humide, NH₃ étant issu des excréments d'animaux.

Cl⁻, Na⁺, K⁺ et Mg²⁺ sont habituellement trouvés comme des éléments majeurs des contributions marine et terrigène dans les aérosols. D'une part, notre site d'échantillonnage se trouve à environ 400 km de la mer et à cette distance, la contribution marine est

considérée comme négligeable, selon Putaud *et al.* (2004) ; et d'autre part, le sol et les particules de poussières en zone de savane sont généralement observés à contribuer à ces ions (Duan *et al.*, 2005). En effet, les sols de la région Djougou sont de nature ferralitique et ferrugineuse, et leurs principaux constituants minéraux sont les micas blancs et noirs (muscovite et biotite, respectivement), les feldspaths de potassium (orthose), et plagioclases sodiques et calciques (albite et anorthite respectivement). L'hydrolyse partielle ou totale de ces minéraux primaires conduit à la libération d'ions (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans la solution de lessivage. Outre cette source, K^+ , Cl^- , Ca^{2+} et $C_2O_4^{2-}$ peuvent être émis par les feux de savane (Gaudichet *et al.*, 1995).

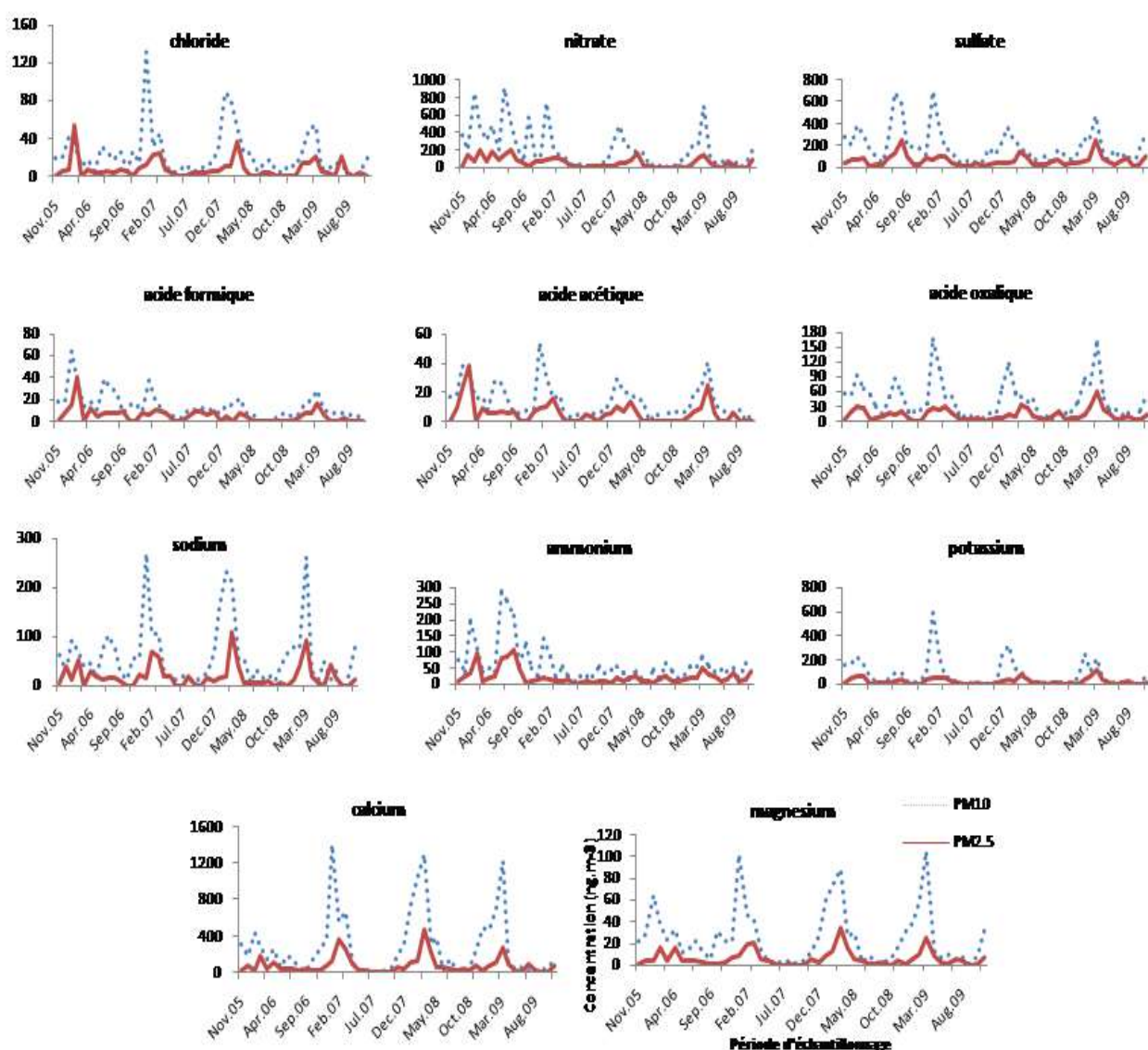


Figure 4.3 : Variations temporelles des concentrations des espèces ioniques mesurées à Djougou de novembre 2005 à octobre 2009 dans les tailles PM2.5 et PM10.

IV.2.2.2. Balance ionique

L'équilibre ionique peut être utilisé pour déterminer la contribution potentielle des espèces ioniques manquantes tel que CO_3^{2-} , qui n'auraient pas été mesurées par la chromatographie ionique (Theodosi *et al.*, 2011). A cet effet, la balance ionique correspondant au rapport équivalent entre les anions (EA) et les cations (EC), a été calculée à la fois pour les fractions fines (PM2.5) et grossières (différence entre PM10 et PM2.5) dans les deux saisons. Les tailles fines et grossières sont utilisées ici dans le but de caractériser l'impact réel des

particules grossières sur l'acidité des aérosols à Djougou. Dans notre étude, EA et EC sont calculées suivant les équations et à partir des espèces ioniques :

$$EA = \frac{[Cl-]}{35.5} + \frac{[NO_3-]}{62} + \frac{[SO_4^{2-}]}{48} + \frac{[CH_3CO_2-]}{59} + \frac{[HCO_2-]}{45} + \frac{[C_2O_4^{2-}]}{44}$$

$$EC = \frac{[Na^+]}{23} + \frac{[K^+]}{39} + \frac{[NH_4^+]}{18} + \frac{[Ca^{2+}]}{20} + \frac{[Mg^{2+}]}{12}$$

où [X] représente la concentration massique mesurée des différents éléments.

La charge équivalente (EA/EC) a été calculée pour chaque échantillon et a été trouvée inférieure à 1. Les valeurs moyennes de EA/EC étaient de 0,53 et 0,38 pour les particules fines et grossières, respectivement dans la saison sèche et 0,95 et 0,68 respectivement dans la saison des pluies. La différence entre les cations et anions peut être dû à l'existence de CO_3^{2-} dans ces fractions, mais qui ne sont pas inclus dans notre calcul parce que n'ayant pas été analysé. Si tel est le cas, CO_3^{2-} devrait être associé à Ca^{2+} , ce qui est tout à fait raisonnable, car les poussières sahariennes sont enrichies en calcite ($CaCO_3$) selon Mace *et al.* (2003). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé la régression linéaire entre le déficit anionique (cations moins anions) et les concentrations de Ca^{2+} . Pendant la saison sèche, une corrélation statistiquement significative ($R^2 = 0,99$) avec une pente d'environ 1 (pente = 1,10), a été trouvée pour les deux tailles, confirmant que CO_3^{2-} est réellement associé à Ca^{2+} et est probablement l'anion manquant au cours de cette saison. La corrélation obtenue au cours de la saison des pluies est de 0,76 et de 0,01 pour les particules fines et grossières, avec une pente de 1,04 et 0,35 respectivement. La valeur de la pente pour la fraction fine lui indique également la présence de $CaCO_3$. Mais, la corrélation inférieure à 1 peut indiquer des cations manquants dans l'équation comme l'ion H^+ . Ensuite, nous avons supposé ici que tout le Ca^{2+} est présent sous forme de $CaCO_3$ et recalculé l'équilibre ionique sans Ca^{2+} . Le nouveau ratio moyen EA/EC est de 1,32, ce qui implique que l'aérosol à Djougou est acide en saison humide dans la taille fine. Le modèle est complètement différent dans la taille grossière. Probablement, les poussières sahéniennes grossières sont lessivées avant d'atteindre le site de mesure, ce qui explique l'absence de $CaCO_3$ dans les aérosols. Donc, Ca^{2+} mesuré dans la taille grossière pendant la saison humide peut être émis par la végétation (Crozat, 1979). Le ratio moyen EA/EC (0,68) souligne le caractère basique des

aérosols dans ces tailles et saison, alors qu'il est neutre au cours de la saison sèche pour les deux tailles.

IV.2.3. Métaux en traces

IV.2.3.1. Niveaux de concentrations

Les résultats des analyses des éléments traces concernent la période de Février 2006 à Octobre 2009. Les concentrations annuelles étaient en moyenne de 0.5 et 1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement. L'Al et le Fe présentaient les concentrations les plus élevées pour les deux fractions, avec plus de 94 % de contribution sur toute la période (Al représentant environ 66 % en PM_{2.5} et 63 % en PM₁₀) à l'échelle saisonnière. Notons que la silice qui devrait être le principal constituant métallique des aérosols dans la région (le socle géologique est riche en aluminosilicates) n'est pas mentionné parce qu'il n'a pas été analysé.

Les éléments métalliques montrent également une évolution saisonnière bien marquée à Djougou. Les concentrations de métaux traces sont plus élevées en saison sèche qu'en saison des pluies (jusqu'à 2,0 et 8,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement). Les valeurs de concentration interannuelles moyennes pour la saison sèche sont 0,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{2.5} et 3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM₁₀ contre 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans PM_{2.5} et 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à PM₁₀ enregistrés au cours de la saison des pluies.

IV.2.3.2. Contribution crustale

En l'absence d'autres sources importantes telles que l'industrie, Al peut être utilisé sans ambiguïté comme traceur de la source terrigène (Mason, 1966). L'origine crustale des autres éléments (Fe, Ti, K, Na, Ca et Mg) est mise en évidence par le calcul de leurs régressions linéaires par rapport à Al (Formenti *et al.*, 2011). On notera que les concentrations de K, Na, Mg et Ca utilisés dans ce calcul sont ceux obtenus par chromatographie ionique tandis que Al, Fe, et Ti par ICP-MS. Pour nos calculs, nous avons utilisé les concentrations moyennes mensuelles des éléments métalliques d'Avril 2007. Au cours de la saison sèche et dans les deux tailles, les coefficients de régression de Pearson ont été compris entre 0,70 et 0,99 pour Fe, Ti, Na, Mg et Ca. Ces corrélations significatives montrent que l'émission de la croûte est la principale source de Fe, Ti, Na, Mg et Ca comme trouvé par Formenti *et al.*, (2011). Ceci est cohérent avec la coexistence, dans la poussière minérale, des espèces aluminosilicatées (tels que des argiles, de feldspaths) tracées par Al et les espèces riches en

carbonate de calcium (tels que la calcite, dolomite, le gypse) tracées par Ca (Rajot *et al*, 2008 ; Formentiet *al.*, 2008). Le K présente une corrélation élevée en PM10 (0,95) et moyenne dans la fraction PM2.5 (0,61) avec Al, montrant qu'elle est fortement influencée par une autre source telle que la combustion de biomasse dans cette fraction. Pendant la saison humide, Fe et Ti ont également été fortement corrélés avec Al dans les deux tailles (0,93 à 0,99), alors que Na, K et Mg présentait une corrélation moyenne à bonne ($0,95 \leq r \leq 0,57$ et $0,62 \leq r \leq 0,68$ dans PM10 et PM2.5 respectivement). Pendant la saison des pluies, les précipitations sont 10 fois plus élevées que pendant la saison sèche (en moyenne 1047 mm contre 117 mm durant la période d'étude). Ces précipitations importantes réduisent de manière significative la contribution du transport longue distance des poussières, entraînant une prédominance des sources locales sur les émissions régionales. Selon Crozat (1979), la végétation est également une source probable de ces éléments particulièrement pour K⁺ en saison humide.

Le facteur d'enrichissement est utilisé pour confirmer les résultats obtenus ci-dessus et de caractériser les émissions crustales ou anthropiques pour d'autres métaux traces mesurés. La formule utilisée pour le calcul de EF est la suivante :

$$EF_x = [C_x/C_r] \text{ aérosol} / [C_x/C_r] \text{ croûte}$$

Où C_x est la concentration de l'élément X et C_r est la concentration de l'élément de référence.

[C_x / C_r] aérosol et [C_x / C_r] croûte sont le rapport de concentration d'élément x et de l'élément de référence r respectivement dans l'échantillon d'aérosol et dans la croûte terrestre (Mason, 1966). Dans ce travail, Al a été considéré comme l'élément de référence de la croûte en supposant une faible contribution de la source anthropique et parce qu'il était l'élément métallique le plus abondant. En général, la valeur de EF inférieure ou proche de 1 indique la source crustale. EF supérieur à 10 suppose une contribution importante d'autres sources (Torfs et Van Grieken, 1997 ; Al-Moumni *et al.*, 1998 ; Calvo *et al*, 2008) et EF entre 1 et 10 indique la contribution de sources additionnelles en dehors de celle terrigène. Dans cette étude, EF représenté sur la Figure 4.4 est inférieur à 1 pour Fe, Na, Mg, Mn et Sr dans les deux fractions au cours des deux saisons. Pour Ca²⁺, il est inférieur à 1 en saison sèche et légèrement au-dessus de 1 en saison humide pour les deux tailles. De telles

valeurs de EF suggèrent la domination de la source terrigène de ces éléments. En saison sèche EF K est inférieure à 1 pour PM₁₀ (0,72) confirmant la domination de la contribution crustale (Formenti *et al.*, 2011). Dans la taille PM_{2.5}, la valeur (1,87) était supérieure à 1, indiquant ainsi la contribution d'une autre source probablement celle de la combustion de biomasse (Ruellan *et al.*, 1999), en cette saison. Pendant la saison humide, EF K est supérieur à 1 dans les deux tailles (2,17 et 1,16 en PM₁₀ et PM_{2.5} respectivement) et est probablement dû à des sources supplémentaires. En effet, selon Crozat (1979), de nombreux éléments peuvent être émis par la végétation pendant la saison des pluies et en particulier le potassium.

L'EF de Cl est largement supérieur à 10 dans les deux tailles et deux saisons, ce qui indique une source non-crustale. Cd et Zn ont également présenté un EF supérieur à 10, sauf en PM₁₀ en saison sèche (4,63 et 3,40 respectivement). L'EF de Ni, Cu, Ba, La, Cr et Th sont supérieurs à 1 et inférieurs à 10 indiquant d'autres sources de contribution de ces éléments en dehors de la source crustale dans la région. Mais, en PM₁₀ pendant la saison sèche, Cr et Cu ne sont fournis que par la poussière, leur EF étant alors inférieur à 1. Les éléments énumérés ci-dessus peuvent effectivement provenir de nombreuses sources. Comme cela est décrit, ils peuvent être émis à partir des processus biosynthétiques pour Zn, Pb, Cu, combustion du charbon et du fuel-oil (Pb, Ni, Cu), ainsi que de l'agriculture (Zn, Pb, Cd, Ni, Cu). Selon Morales *et al.*, (1996), la combustion de la biomasse pourrait également être une source importante d'éléments tels que Zn, Cu et Pb. En 1987, Maenhaut et Akilimali ont constaté que plusieurs éléments ont été fortement influencés par les émissions de feux de biomasse à Butare, au Rwanda. Gaudichet *et al.*, (1995), dans le cadre de l'expérience FOS / DECAFE ont également trouvé que Zn, Cl, K, Cu et Mn ont été émis par les feux de végétation à Lamto (site rural en Côte d'Ivoire) en fonction du type de combustion (flamme ou couvant).

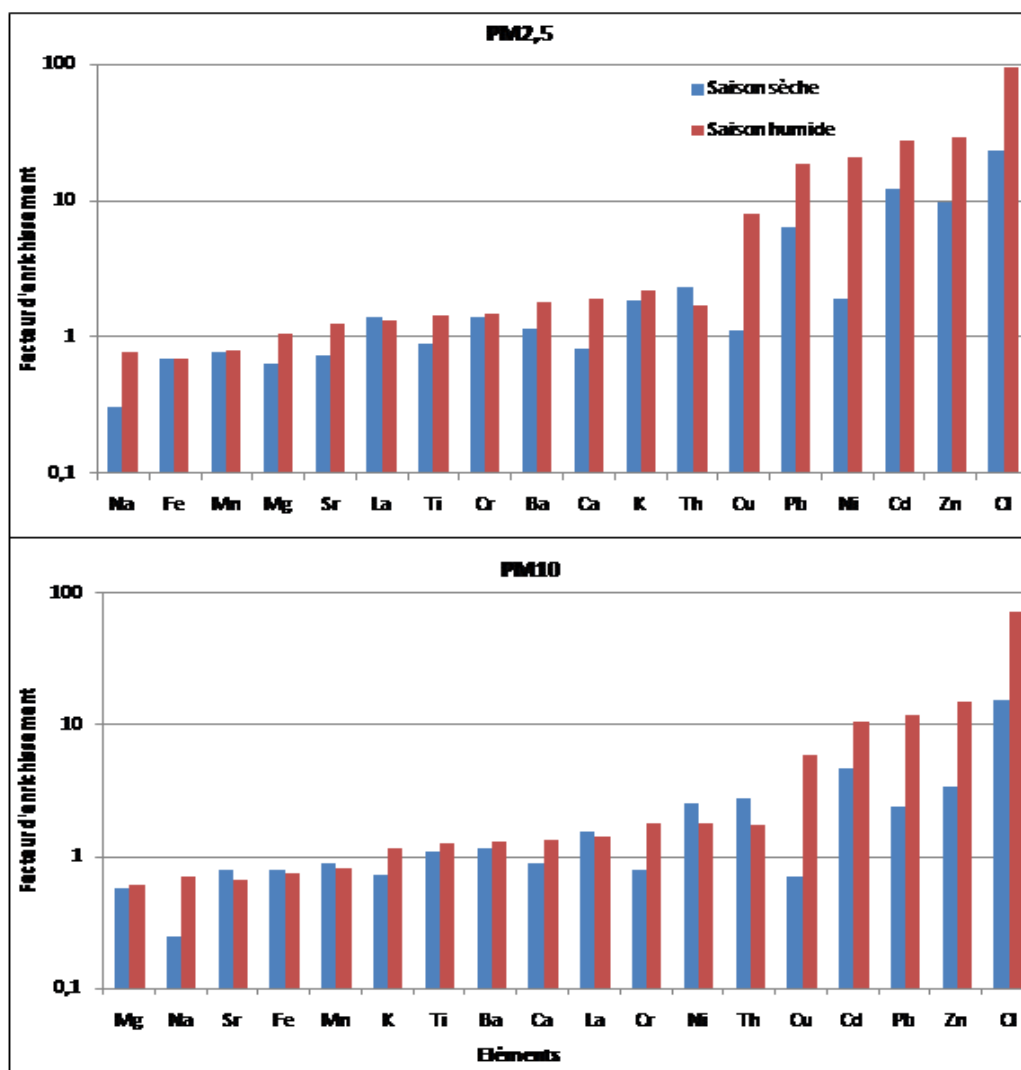


Figure 4.4 : Facteur d'enrichissement des éléments à Djougou (février 2006-octobre 2009).

Pour résumer, à Djougou, certains éléments tels que Fe, Na, Mg, Mn et Sr ont une source naturelle (crustale), tandis que les éléments tels que K, Ca, Ni, Cu, Ba, La et Cr sont à la fois d'origine naturelle (crustale et biogénique) et anthropique (combustion de biomasse, les feux domestiques). Et enfin, des éléments comme Cl, Cd et Zn sont fournis principalement par des sources anthropiques.

IV.2.4. Spéciation chimique et concentration ambiante de PM2.5 et PM10

Cette section vise à étudier les tendances temporelles et saisonnières de la spéciation chimique des aérosols. Afin de déterminer la concentration en masse d'aérosol mesurée chaque semaine, les espèces chimiques ont été regroupées en quatre grandes espèces : les

poussières, la matière organique particulaire (MOP), le carbone élémentaire (CE) et les ions. Les concentrations des espèces ainsi que la masse d'aérosol hebdomadaire ont été calculées suivant différentes méthodes décrites dans paragraphe III.2.4 du chapitre 3.

Les résultats sont illustrés sur la Figure 4.5. Elle montre les variations saisonnières (saisons sèche et humide) annuelles des concentrations en masse des aérosols à Djougou dans les fractions PM2.5 et PM10. En général, les deux tailles affichent la même tendance saisonnière avec un pic de concentration pour chaque composé pendant la saison sèche, et les valeurs minimales pendant la saison humide. Sur une base annuelle, les concentrations de CE, MOP, poussières et des ions correspondent respectivement à 67 ± 2 , 66 ± 5 , 75 ± 8 et 71 ± 16 % en PM2.5 et 68 ± 3 , 71 ± 4 , 86 ± 9 et 73 ± 14 % en PM10 pendant la saison sèche contre 33 ± 2 , 34 ± 5 , 25 ± 9 et 29 ± 16 % en PM2.5 et 32 ± 3 , 29 ± 4 , 14 ± 9 et 27 ± 14 % en PM10 pendant la saison humide. Les valeurs de pourcentages élevées obtenus en saison sèche confirment la saisonnalité des émissions et la faible valeur de l'écartype en particulier pour CE et dans une moindre mesure pour les MOP, corrobore la théorie de la répétitivité annuelle de la contribution des sources de combustion pour les quatre années étudiées. Quant à la contribution de chaque espèce basée sur la masse totale annuelle des aérosols, pendant la saison sèche, les poussières sont les plus importantes (range : 56-59 %), suivies par MOP (range : 30-35 %), CE (range : 5-9 %) et ions (range : 3-5 %) pour la taille PM10, sauf en 2006 où MOP est le plus abondant (46 % contre 39 % pour les poussières). En PM2.5, les poussières et les MOP ont des valeurs comparables en 2007 (48 et 41 % respectivement) et 2008 (46 et 41 % respectivement). En revanche, MOP est le plus élevé en 2006 (59 contre 26 % pour les poussières) et 2009 (49 %) contre 36 % pour les poussières). En effet, comme le montre la Figure 4.5, le site de mesure avait reçu moins d'évènements de poussières pendant ces périodes. En outre, les poussières et les ions se trouvaient en proportions plus importantes dans les PM10 alors que MOP et CE abondaient dans les PM2.5. Le régime est différent pendant la saison humide où MOP (48-63 %) est plus abondant que les poussières (20-36 %), CE (8-14 %) et les ions (4-11 %) pour PM10. Pour la taille PM2.5, MOP est également prédominante (45-65 %), suivie par les poussières (19-40 %), EC (10-16 %) et les ions (1-6 %). Pendant la saison humide, la concentration des poussières a tendance à être plus faible sans doute parce que l'aérosol subsaharien est généralement lessivé avant d'atteindre le site de mesure. En outre, dans cette saison, la matière organique peut

également être produite par les émissions biogéniques. Notons également que CE a un pourcentage plus élevé en saison humide par rapport à la saison sèche, ce qui suggère que les feux domestiques sont une importante source de CE et CO tout le long de l'année. Ces observations conduisent à l'identification de trois sources principales des aérosols prélevé à Djougou : les poussières saharienne et locale, les combustions domestiques et de biomasse, les sources biogéniques

De la spéciation chimique, les concentrations hebdomadaires de masse d'aérosol de PM_{2.5} et PM₁₀ ont été estimées. Leurs variations sont présentées dans la Figure 4.6. Les concentrations obtenues variaient de 0,7 à 47,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et de 1,4 à 148,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement. Les concentrations moyennes enregistrées sont de $6,4 \pm 7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM_{2.5} et $18,6 \pm 21,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM₁₀. Des valeurs comparables des concentrations de particules de PM_{2.5} ont été rapportés par Nyanganyura *et al.* (2007) pour un site de fond semi-aride au Zimbabwe.

Dans le but de valider qualitativement la reconstruction massique des aérosols fin (fraction PM_{2.5}) et grossier (correspondant à la différence entre PM₁₀ et PM_{2.5}), les concentrations calculées ont été comparées à la variation de l'épaisseur optique des aérosols (AOD) pour les particules fines et grossières, comme le montre la Figure 4.7. A cet effet, nous avons utilisé produits photométriques de niveau 2 distinguant la contribution des modes fin et grossier de l'AOD. Notons que les mesures ont été effectuées à Djougou de Novembre 2005 à mai 2007, dans le cadre du réseau AERONET (Aerosol Robotic NETwork) à l'aide d'un photomètre. Dans cette étude, l'AOD mesuré à 500 nm et le coefficient d'Angström compris entre 440 et 870 nm sont examinés. Les valeurs d'Angström élevées correspondent à des particules fines (Mallet *et al.*, 2008 ; Péré *et al.*, 2009 ; Liousse *et al.*, 2010) et une variation comparable entre l'AOD et la concentration massique signifie que les concentrations au sol correspondent dans l'ensemble en moyenne des concentrations de colonne. Ainsi des mesures locales sont susceptibles d'être influencées par les transports à l'échelle régionale. La Figure 4.7 montre que pour AOD, les concentrations dans les fractions fines et grossières aérosols présentent en termes généraux une variation dans les saisons sèches et humides 2006, alors que cette variation est similaire en saison sèche 2007. Sur un plan saisonnier, le coefficient Angström est respectivement de 0,73, 0,46 et 0,4. Ces résultats impliquent que l'année 2006 est dominée par les émissions locales par rapport à 2007, où les émissions

régionales jouent un rôle de premier plan. En effet, la source de poussière est plus importante en 2007, étant donné que la fraction grossière et AOD grossière présentent une bonne corrélation, comme indiqué sur le graphique 4.7. Par ailleurs, en ce qui concerne la valeur du coefficient Angström, année 2006 a reçu plus de particules fines par rapport à 2007. Alors que, le calcul des émissions de combustion de biomasse autour du site Djougou de 1 à 4 degrés dans les saisons sèches 2006 et 2007 (Liousse, 2007) a montré qu'en 2006, le site Djougou a été plus soumis à la combustion de biomasse qu'en 2007. Ainsi 2006 a été plus enrichi en particules fines qu'en 2007. Ce modèle explique et justifie celui obtenu dans la spéciation chimique où la contribution relative des MOP est plus importante en 2006 qu'en 2007 alors que les poussières sont plus abondantes en 2007.

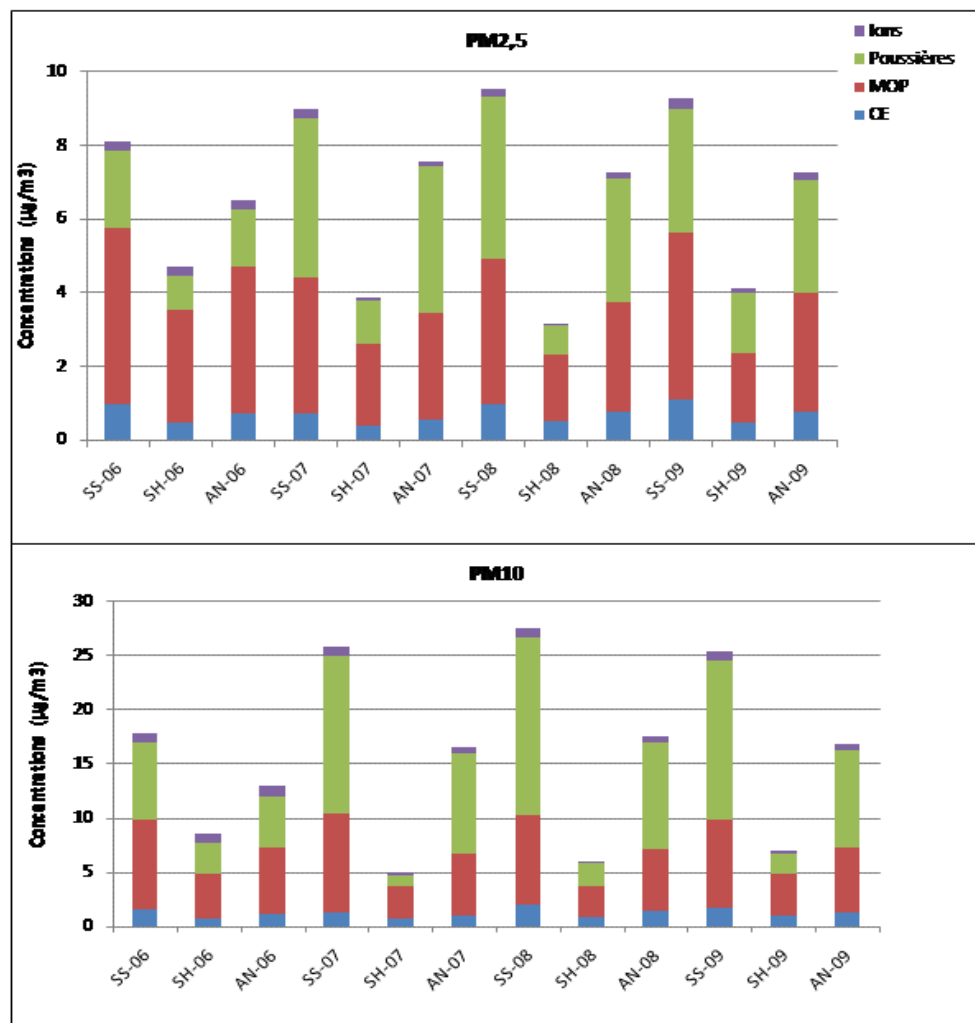


Figure 4.5 : Concentrations saisonnières et annuelles en masse des espèces dans les fractions PM2.5 et PM10 à Djougou.

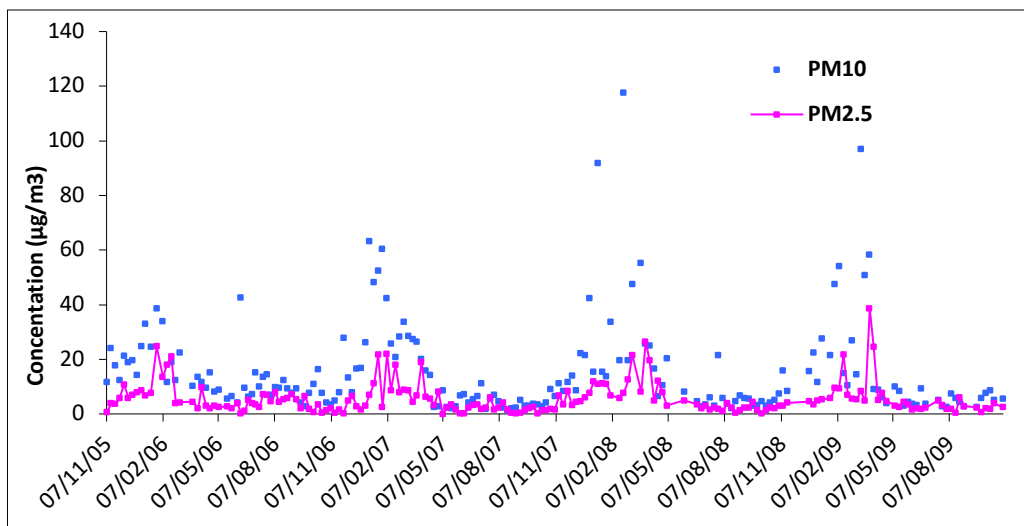


Figure 4.6 : Concentrations hebdomadaires en masse des aérosols de Djougou reconstruites pour les fractions PM2.5 et PM10 de novembre 2005 à octobre 2009.

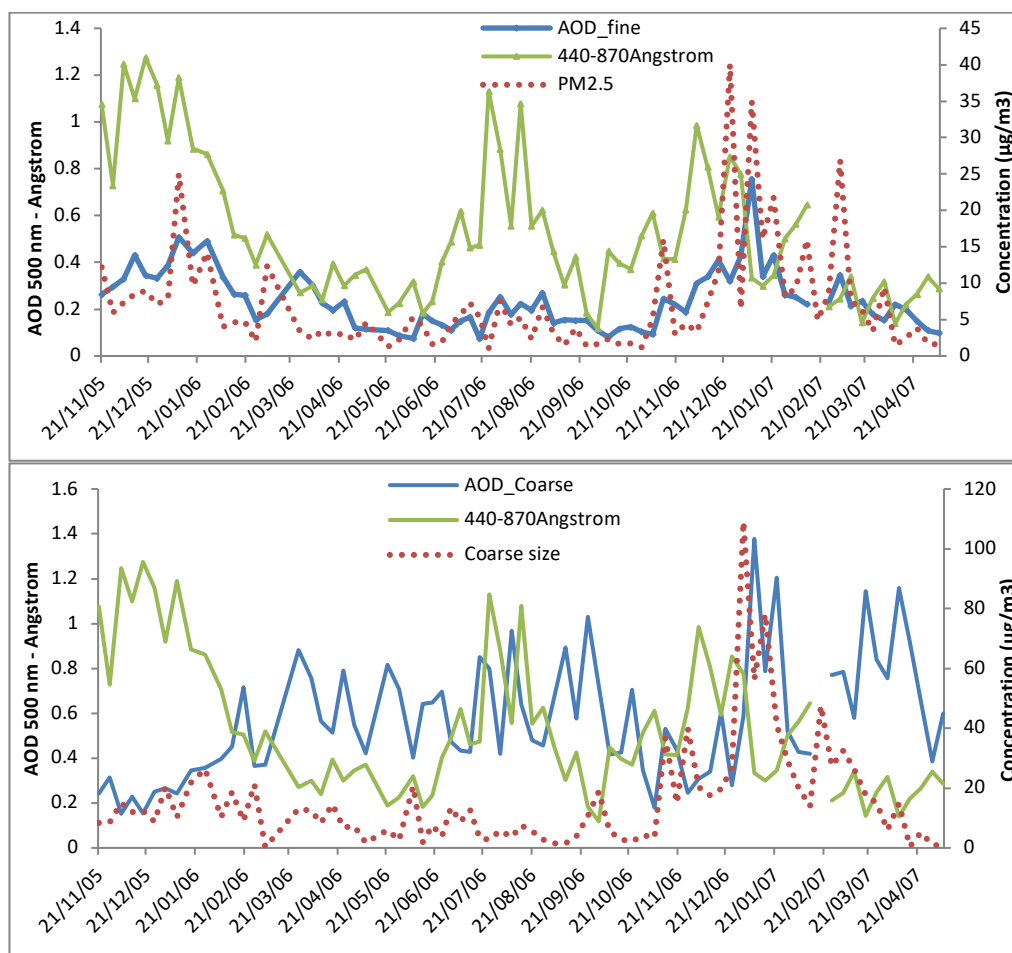


Figure 4.7 : Comparaison entre les concentrations des particules fines et grossières et l'AOD (profondeur optique de l'aérosol) de novembre 2005 à mai 2007 ; la fraction grossière est la différence entre PM10 et PM2.5.

CONCLUSION

L'analyse de quatre années d'échantillonnage (novembre 2005-octobre 2009) des aérosols atmosphériques dans les tailles PM_{2.5} et PM₁₀ à Djougou a fourni des données sur leur composition chimique en fonction des tendances saisonnières et des sources. Les espèces chimiques carbonées, cationiques, anioniques et métalliques ont été mesurées. Dans l'ensemble, les variations des concentrations de ces espèces présentent une forte saisonnalité dans les deux fractions de taille, avec les valeurs les plus importantes enregistrées au cours de la saison sèche. En moyenne, d'une année à l'autre, les aérosols carbonés présentent une faible variabilité dans chaque taille et à chaque saison indiquant la stabilité des sources d'émission et les paramètres qui les régissent. Le rapport moyen CO/CE en saison sèche ($2,4 \pm 1,2$ et $3,0 \pm 2,3$ pour les PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement) et en saison humide ($2,3 \pm 0,8$ dans les deux tailles) indique la présence de carbone organique secondaire principalement dans la fraction PM₁₀ surtout pendant la saison sèche 2007. De plus, le large intervalle des valeurs du rapport CO/CE suggère également que les aérosols carbonés mesurés à Djougou sont liés à un mélange de sources.

Année après année, les concentrations moyennes des ions variaient de 6 à 8 % en saison sèche et de 31 à 32 % au cours de la saison des pluies pour les PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement. La faible variation dans la saison sèche a été liée à la stabilité des sources d'émissions et des paramètres climatologiques, alors que, la variation plus importante pendant la saison des pluies était probablement due à la variation de la hauteur et le nombre de jours de précipitations. Les principaux ions dans les deux tailles étaient Ca^{2+} , NO_3^- et SO_4^{2-} en saison sèche, et SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ en saison des pluies. Cette répartition dépend de la relation entre leurs sources d'émission et les paramètres climatologiques.

En ce qui concerne les éléments métalliques, ils ont également présenté une évolution saisonnière bien marquée. Les concentrations les plus élevées enregistrées au cours de la saison sèche ont été affectées à Al suivi par Fe.

Les espèces ont été regroupées en quatre classes, représentant respectivement EC, les MOP, les ions et les poussières. La spéciation chimique a été utilisée pour étudier la variation temporelle et saisonnière des espèces par classe et les sources associées. En général, pendant la saison sèche, les poussières étaient le composé le plus important (intervalle : 56-

59 %), suivies de MOP (intervalle : 30-35 %) dans la fraction PM₁₀, sauf en 2006 où MOP était le plus abondant. Dans la fraction PM_{2.5}, les poussières et les MOP avaient des concentrations comparables en 2007 et 2008, tandis que MOP était le plus élevé en 2006 et 2009. Les principales sources qui émergent sont les poussières saharienne et sahélienne pour les fractions grossières, puis les combustions de biomasse et les feux domestiques pour les fractions fines.

Pendant la saison humide, les MOP étaient plus abondantes que les poussières, l'CE et les ions pour PM₁₀ et PM_{2.5}. En outre, le CE y avait une contribution plus élevée par rapport à la saison sèche, suggérant ainsi que les feux domestiques sont une importante source d'émission pendant toute l'année. Trois sources principales ont ensuite été mises en évidence : la combustion des biocarburants pour l'usage domestique, les émissions biogéniques et les émissions de poussières locales.

De la spéciation chimique, les concentrations hebdomadaires en masse des aérosols de PM_{2.5} et PM₁₀ ont été estimées. Les concentrations en masse variaient de 0,7 à 47,3 µg/m³ et de 1,4 à 148,3 µg/m³ respectivement. Les concentrations moyennes étant de 6,4±7,0 µg/m³ pour les PM_{2.5} et 18,6±21,9 µg/m³ pour les PM₁₀.

Dans le but de valider qualitativement la reconstruction en masse faite, les valeurs des concentrations calculées des fractions fine (fraction PM_{2.5}) et grossière (correspondant à la différence entre PM₁₀ et PM_{2.5}) ont été comparées avec la variation de la profondeur optique des aérosols (AOD) pour les particules fines et grossières. Ce modèle a expliqué et justifié les résultats qui ont été obtenus dans la spéciation chimique où la contribution relative des MOP a été plus importante en 2006 qu'en 2007 alors que les poussières étaient plus abondantes en 2007.

CHAPITRE V : POLLUTION DES CAPITALES AFRICAINES ET IMPACT SUR LA SANTE : CAS DE YAOUNDE (CAMEROUN)

INTRODUCTION

Les impacts de la pollution atmosphérique sur la santé humaine s'évaluent par les études épidémiologiques ou toxicologiques.

Les études épidémiologiques traitent d'un lien statistique entre l'exposition aux particules et leurs effets sur certains critères de santé telles que la mortalité pour causes respiratoires ou la survenue de crises d'asthme, à partir du témoignage de personnes ou à partir de registres d'hôpitaux par exemple.

Les études toxicologiques consistent à exposer des humains, des animaux ou des cellules en culture aux particules et à déterminer leurs effets biologiques. Cette méthode présente l'avantage de donner une évaluation réelle de l'exposition humaine à la pollution et d'identifier les mécanismes induisant ses effets.

Dans le but d'évaluer l'impact de la pollution particulaire atmosphérique sur la santé des populations africaines, le programme POLCA a mis sur pied trois sites expérimentaux dans trois de ses capitales : Bamako au Mali, Dakar au Sénégal et Yaoundé au Cameroun. Ces sites ont été choisis sur des carrefours de circulation représentatifs des activités urbaines des villes africaines subsahariennes. Pour y parvenir, une campagne de mesure intensive a été effectuée du 20 janvier au 02 février 2009 à Bamako et une autre du 01 au 13 décembre 2009 à Dakar dans laquelle j'ai pris une part active. Les résultats issus des analyses chimiques et toxicologiques des échantillons prélevés lors de ces campagnes ont été présentés dans le cadre d'une thèse de doctorat (Doumbia, 2012) et d'une publication (Val *et al.*, 2013).

A Yaoundé, j'étais en charge d'installer le site et de faire les prélèvements qui se sont déroulés de décembre 2012 à juillet 2013, sur un pas de temps mensuel. Les échantillons issus de cette campagne ont fait l'objet d'analyses chimiques et biologiques dont les résultats sont présentés ici.

V.1. CARACTERISATION CHIMIQUE ET ETUDE DES SOURCES DE L'AEROSOL YAOUNDE

Lors des analyses toxicologiques, les échantillons ont été regroupés en trois classes de taille suivant le diamètre aérodynamique des particules. Ainsi les particules ont été rassemblées en :

- particules grossières pour celles dont le diamètre était compris entre 1 et 2,5 μm ;
- particules fines pour celles dont le diamètre variait de 0,25 à 1 μm ;
- particules ultrafines pour celles dont le diamètre était inférieur à 0,25 μm .

Ensuite, pour chaque classe de taille, les échantillons ont également été regroupés en deux lots suivant les saisons sèche et humide qui caractérisent notre site d'étude. En effet, Yaoundé est situé dans le domaine du climat équatorial humide à quatre saisons avec :

- deux saisons de pluies dont une grande de septembre à novembre et une petite d'avril à juin ;
- deux saisons sèches dont une grande de décembre à mars et une petite de juillet à août.

De ce fait, les échantillons prélevés en décembre, janvier, février, mars et juillet ont été mis ensemble pour représenter la saison sèche. Ceux des mois d'avril à juin ont été utilisés pour caractériser la saison humide.

Dans la suite, nous utiliserons les termes « grossières, fines, ultrafines » pour désigner les tailles des particules et nous interpréterons les résultats par saison

V.1.1. Concentration gravimétrique des aérosols

La variation mensuelle de la masse des aérosols échantillonnés sur le site de Yaoundé est illustrée par la Figure 5.1. Quelque soit la classe de taille considérée, les concentrations massiques présentent une variation bimodale avec les pics en février et juillet sauf dans le cas des particules grossières où on observe un seul pic en février. Les masses enregistrées varient de 50,6 à 172,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le total, de 17,3 à 70,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les grossières, de 6,0 à 29,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les fines et de 19,0 à 72,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les ultrafines. Les valeurs minimales sont enregistrées en général en saison humide sauf dans le cas des particules grossières dont le minima est en juillet. Les plus hautes valeurs quant à elles sont observées en saison sèche

(février). La masse des particules grossières mesurée en janvier n'est pas prise en compte ici car, il y a eu une perte de matière lors de la pesée.

Comme l'indique le Tableau 5.1, la masse moyenne des particules enregistrée à Yaoundé ($87,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est supérieure aux concentrations moyennes mesurées en 2012 dans cette ville par l'OMS pour les tailles PM_{2.5} ($49,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et PM₁₀ ($65,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Cette masse moyenne est du même ordre de grandeur que celle obtenue à Dakar ($80,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et est inférieure à celle mesurée à Bamako ($122,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Thèse Doumbia, 2012). Toutes ces concentrations sont largement supérieures aux moyennes annuelles à ne pas dépasser fixées par l'OMS dans ses dernières directives sur la qualité de l'air et qui sont de 10 et $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement (OMS, 2006).

Une étude comparée des concentrations par classe de taille montre que les particules grossières sont les plus abondantes à Dakar et Bamako (63 et 52 % respectivement) alors que les ultrafines y sont les moins représentées (7 et 12 % respectivement) contre 30 et 36 % respectivement pour les fines. Par contre à Yaoundé, les particules ultrafines sont les plus représentées avec 44 % contre 37 et 19 % pour les particules grossières et les particules fines respectivement. La dominance de la taille grossière se justifie à Bamako par les événements de poussières enregistrés lors des prélèvements et à Dakar par la proximité de l'océan par rapport au site de mesure. Même s'il n'existe pas de limite franche entre sources et tailles des particules, en général, les particules grossières sont des poussières ou des sels marins, alors que les particules fines à ultrafines caractérisent les différents types de combustion.

Sur le plan saisonnier, les particules ultrafines sont les plus abondantes en saison sèche (46 %) contre 35 % pour les grossières et 19 % pour les fines. A contrario, les particules les plus abondantes en saison humide sont celles grossières avec 47 contre 38 % et 15 % pour les ultrafines et fines respectivement. Les particules fines présentent les plus faibles masses en toute saison. Ces variations de concentration sont probablement liées à l'impact climatique sur les sources d'émissions. La masse totale enregistrée en saison sèche ($108,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sur le site de Yaoundé, est inférieure à celle obtenue par Pelassy sur le même site ($161,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en 1977 pendant cette saison. En saison humide par contre, la masse totale obtenue ($54,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est supérieure à la concentration moyenne de $50,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mesurée par Pelassy. Cette différence peut être due à l'évolution des sources ou à l'influence de la variation des

précipitations qui caractérisent cette saison. Les mesures effectuées par Pelassy ont été faites sur une année climatique du 08/03/1976 au 18/04/1977.

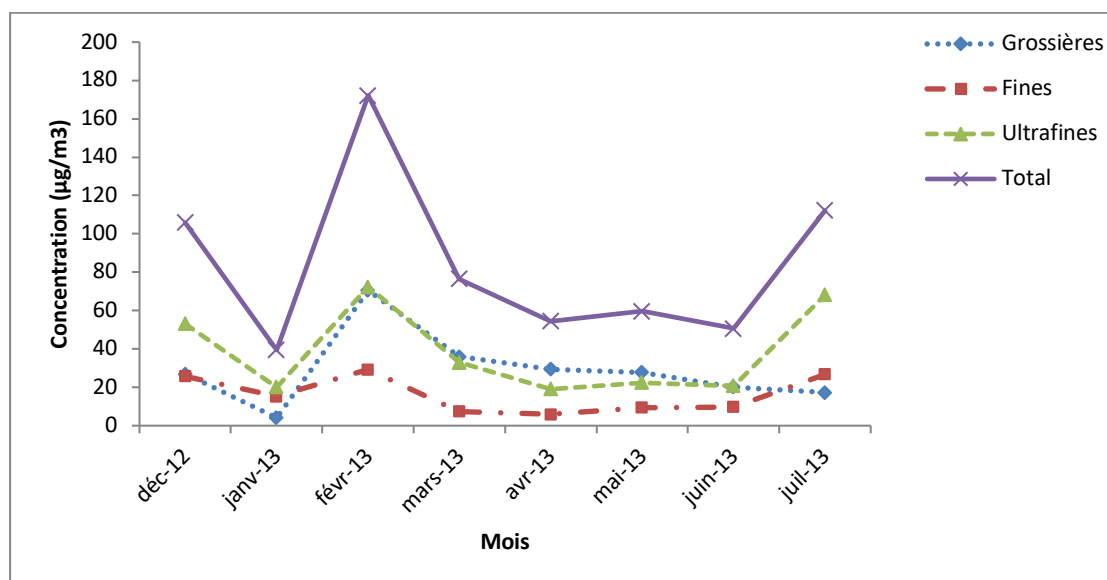


Figure 5.1 : Variation temporelle des concentrations massiques moyennes mensuelles par classe de taille des aérosols prélevés à Yaoundé.

Tableau 5.1 : Masse gravimétrique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) et pourcentage massique en fonction des saisons et par classe de taille des échantillons prélevés sur les sites POLCA. * Mesures journalières faites en saison sèche 2009 (Doumbia, 2012). **Concentrations massiques des aérosols totaux en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ obtenues sur le site de Yaoundé de décembre 1976 à juillet 1977 (Pelassy, 1979). ***Concentrations moyennes mesurées en 2012 à Yaoundé par l’OMS.

Taille particules	Yaoundé			Bamako*	Dakar*
	Saison sèche	Saison humide	Moyenne	Moyenne	Moyenne
G	37,7 (35%)	25,8 (47%)	32,6 (37%)	63,7 (52%)	50,5 (63%)
F	20,9 (19%)	8,4 (15%)	16,2 (19%)	43,8 (36%)	24,1 (30%)
UF	49,4 (46%)	20,7 (38%)	38,6 (44%)	14,6 (12%)	6,0 (7%)
Total	108,0	54,9	87,4	122,1	80,7
Pelassy**	161,8	50,3	120,0		
PM2.5***			49,0		
PM10***			65,0		

V.1.2. Composition chimique des aérosols

Les espèces chimiques mesurées sur les échantillons de Yaoundé sont les espèces carbonées (CO, CE), les ions inorganiques (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) et les acides organiques (CH_3CO_2^- , HCO_2^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), les éléments traces n'ayant pas pu être analysés. Dans la suite, ions inorganiques et acides organiques sont mis ensemble comme espèces solubles et désignés sous le nom d'espèces ioniques. Les concentrations moyennes saisonnières des différentes espèces par classe de taille sont consignées dans le Tableau 5.2. Dans l'ensemble, les concentrations des différentes espèces chimiques sont plus abondantes en saison sèche. Les espèces carbonées sont deux fois plus abondantes comparées aux espèces ioniques aussi bien en saison sèche (23,7 et 11,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement) qu'en saison humide (16,3 et 8,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement).

L'analyse de la composition chimique des aérosols de Yaoundé est faite par élément chimique, par saison et par classe de taille.

V.1.2.1. Les espèces carbonées

V.1.2.1.1. Variations saisonnières des concentrations du carbone particulaire

Comme le montre le Tableau 5.2, les concentrations moyennes de CT et CO obtenues en saison sèche sont plus élevées que celles mesurées en saison de pluies. CE présente un tout autre scénario avec les concentrations plus importantes en saison humide.

Considérées par classe de taille, les concentrations moyennes de CE en saison sèche sont plus élevées dans le mode grossier ($4,0 \pm 1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et comparables dans les modes fin ($1,6 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et ultrafin ($1,3 \pm 1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A l'inverse, en saison humide, CE est plus abondant dans la fraction ultrafine ($4,0 \pm 5,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) mais plus bas dans le mode fin ($1,3 \pm 0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$), la valeur intermédiaire étant enregistrée dans le mode grossier. Pour ce qui est du CO, les concentrations en saison sèche sont comparables dans les modes grossier ($6,7 \pm 3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et ultrafin ($6,2 \pm 4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et plus basses dans le mode fin. En saison de pluies, CO est plus représenté dans le mode grossier ($4,7 \pm 1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) contre $2,4 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la fraction fine et $1,3 \pm 1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la fraction ultrafine. Les valeurs des concentrations de CO sont en général supérieures à celles enregistrées pour les CE sauf dans la fraction ultrafine de la saison humide où c'est l'inverse qui est observé. Par ailleurs, CE ne présente pas de véritable tendance saisonnière dans les trois modes, malgré les concentrations un peu plus

importantes en saison humide. Ceci suggère la présence d'une ou de plusieurs sources d'émission permanentes tout le long de l'année. CO par contre a une saisonnalité bien marquée, les concentrations en saison sèche sont 2 fois supérieures à celles de la saison humide. On pourrait déduire de cette observation que les conditions météorologiques ont une influence non négligeable sur leur présence dans l'atmosphère.

V.1.2.1.2. Résultats des mesures de carbone suie par l'Aéthalomètre

J'ai effectué des mesures optiques de black carbon (BC) de taille inférieure à $2.5\ \mu\text{m}$ à partir de l'Aéthalomètre à Yaoundé en juin 2004 (site IRGM) et en septembre 2010 (site marché de Mvog-Mbi). L'enregistrement automatique des concentrations s'est fait en continu sur un pas de temps de 03 min. Notons que les appellations CE et BC recouvrent la même espèce chimique et ne se distinguent que par la méthode de mesure : thermique pour CE et optique pour BC. D'où l'usage des deux appellations dans ce document en fonction du type d'instrument utilisé pour les mesures.

Les Figures 5.2 et 5.3 présentent respectivement les variations diurnes de BC enregistrées sur les deux périodes de mesures et sa variation mensuelle sur le mois de juin 2004. Elles mettent en exergue le rôle prépondérant joué par le trafic automobile dans l'émission d'aérosols carbonés à Yaoundé. En effet, la Figure 5.2 montre clairement deux maxima correspondant aux pics de circulation liés au départ (entre 06h00 et 08h00) et au retour des travailleurs (entre 18h00 et 21h00). Un troisième pic moins prononcé, correspond au retour des élèves (entre 15h00 et 17h00). En plus de cette variation journalière des concentrations liée au trafic, on peut également voir sur la Figure 5.3 une variation mensuelle bien marquée. Les valeurs les plus élevées sont enregistrées dans la première quinzaine du mois et au-delà, elles décroissent pour atteindre les valeurs les plus basses à la fin du mois. Cette variation est influencée par le rythme salarial des travailleurs de la fonction publique qui après paie, pour ceux qui avaient garé faute de moyens financiers, mettent à nouveau leurs véhicules en circulation et les garent aux alentours de la moitié du mois pour attendre la prochaine paie.

Par ailleurs, on observe sur les Figures 5.2 et 5.3 une augmentation nette de la concentration de BC ; on passe d'une moyenne de $2,8 \pm 1,1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2004 à $5,0 \pm 2,0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2010 et à $6,2 \pm 3,2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2013. Cette concentration de plus en plus élevée de se justifie

probablement non seulement par la densité du trafic qui varie d'un site à l'autre, mais également par l'augmentation du parc automobile dont le taux d'accroissement annuel à Yaoundé est de 4 % (Matcheubou *et al.*, 2009), de l'âge et de l'état des véhicules utilisés. En effet, 92 % du parc automobile camerounais est constitué de véhicules acquis en seconde main. Ces véhicules ont un âge supérieur à 15 ans a déclaré le ministre camerounais délégué auprès du ministre des Transports en 2015 (<http://www.investiraucameroun.com/transport/1706-6454-92-du-parc-automobile-camerounais-est-constitue-de-vehicules-acquis-en-seconde-main>).

Les concentrations moyennes de BC mesurées à Yaoundé sont largement inférieures à celles enregistrées dans d'autres capitales africaines (Liousse et Galy-Lacaux, 2010) en l'occurrence Cotonou, Bamako et Dakar comme illustré sur la Figure 5.4 et supérieures aux valeurs de Paris. Les valeurs élevées à Cotonou sont liées à l'accroissement du nombre de véhicules de seconde main d'âge avancé et utilisant les moteurs à deux temps (avec de l'essence mélangée à l'huile qui est un combustible très sale) tels que les taxis (Assamoi et Liousse, 2010). En outre, l'essence y est de mauvaise qualité en raison de l'importation illégale de produits sous – standardisés en provenance du Nigeria voisin (Fanou *et al.*, 2006). Bamako par contre est en grande partie influencé par les feux domestiques et les émissions de moto avec 46 % de la population qui en possèdent au moins une (DHS, 2006). A Dakar, les combustibles fossiles (87 %) et les combustions de biomasse (13 %) ont été identifiés comme sources émettrices de CE et CO (Doumbia, 2012). A Paris par contre, les concentrations sont moindres du fait de l'application des réglementations visant à limiter l'âge des véhicules et imposer l'usage des combustibles fossiles de qualité normalisée.

V.1.2.1.3. Sources d'émissions des espèces carbonées à Yaoundé

Généralement, en zone urbaine, CE et CO sont issus de la combustion de fuel lié au trafic automobile (Favez, 2008 ; Mmari *et al.*, 2013) qui en est une source majeure. Dans la capitale camerounaise, le trafic est dominé au centre ville par les véhicules (véhicules de tourisme, taxis, cars en communs, camions) utilisant les combustibles fossiles (essence, gasoil) comme source d'énergie. A côté de cela, dans les quartiers populaires, les motocycles appelés communément « motos-taxis » sont prisés pour les déplacements dans les zones à accès difficile pour les taxis. Ces motos utilisent également de l'essence mais qui parfois est

frelatée. Les Figures 5.2 et 5.3 illustrent l'impact du trafic sur les émissions de carbone dans la ville de Yaoundé.

De plus, en Afrique, l'usage domestique généralisé des combustibles solides tels que le bois, le charbon de bois comme sources d'énergie pour la cuisine ou le chauffage (Doumbia, 2012) aussi bien en zone rurale qu'en zone urbaine, y font de la combustion de biofuel également une source majeure de CE et CO. Une étude sociale initiée par le PNUD en 2014 sur les sources d'énergie au Cameroun a évalué à 75 % le nombre de ménages ayant recours quotidiennement au feu de bois comme source d'énergie culinaire. Une illustration en est faite sur la photo 1.5 du CHAPITRE I.

En plus du trafic et des feux domestiques, les concentrations de CE et CO sont en lien probable avec la combustion de biomasse. Dans la capitale camerounaise et ses environs, une partie de la population pratique l'agriculture de subsistance et voire de rente, et en saison sèche, entre les mois de décembre et de février, les feux sont utilisés pour le nettoyage des parcelles cultivables.

Une autre source importante d'aérosols carbonés à Yaoundé concernant ici uniquement la fraction organique, est l'existence de processus photochimiques, à l'origine de la formation d'aérosols organiques secondaires par photo-oxydation. Une autre source de carbone organique est la présence dans l'atmosphère de particules primaires d'origine biologique (débris végétaux, pollens, bactéries). La présence de ce type de particules dans l'atmosphère de Yaoundé, pourrait expliquer, au moins en partie, l'importance des concentrations en carbone organique observée dans le mode grossier en saison humide.

Le rapport CE/CT donne des indications sur les sources des aérosols carbonés et sur la contribution des aérosols organiques secondaires (AOS). Les faibles valeurs du rapport (hormis dans la fraction ultrafine en saison humide) peuvent supposer la présence importante de feux domestiques, une contribution d'aérosols organiques secondaires et enfin l'impact des feux de biomasse et des sources biogéniques. Les matières biogéniques ne contiennent pas de CE, tandis que le CT issu du bois et d'autres combustions de biomasse est constitué typiquement de moins de 10 % de CE (Hildermann *et al.*, 1991 ; Liousse, 1996 ; Andreae et Merlet, 2001 ; Fine *et al.*, 2004). A contrario, l'aérosol carboné issu du trafic contient plus de CE (Mkoma, 2008). Le rapport CO/CE, permet quant à lui de déterminer

l'origine primaire ou secondaire de l'CO, en sachant que CE est toujours issu d'une source primaire.

Le Tableau 5.2 renseigne sur les valeurs moyennes des rapports CE/CT et CO/CE par saison et par taille des aérosols de Yaoundé.

En saison sèche :

- dans la fraction grossière, la valeur CE/CT ($0,5 \pm 0,3$) indique une contribution non négligeable de la combustion incomplète du combustible fossile due au trafic, mais aussi probablement des apports de la combustion de biomasse et des feux domestiques. Par ailleurs, le rapport CO/CE légèrement au dessus de 2 indique sans doute également la contribution de la source biogénique qui émet CO principalement dans la fraction grossière.
- la valeur de CE/CT dans la fraction fine ($0,3 \pm 0,2$) démontre d'un apport plus important en CO comme le confirme le rapport CO/CE. Dans ce mode, en marge des sources primaires (combustions de fuel, de biofuel, de biomasse), on peut supposer la formation de CO secondaire.
- la valeur du rapport CE/CT relativement faible ($0,2 \pm 0,2$) et celle élevée de CO/CE ($5,4 \pm 4,0$) dans la fraction ultrafine montre qu'elle est dominée par le carbone organique issu de processus photochimiques induisant la formation d'AOS par photo-oxydation.

En saison humide :

- le trafic routier et les feux domestiques sont probablement les sources primaires de CO et CE dans le mode grossier. En effet, ces deux types de combustions sont permanents le long de l'année contrairement aux feux de brousse qui sont utilisés uniquement en saison sèche. A côté de ces sources, la valeur de CO/CE indique une autre source de CO qui pourrait être celle biogénique.
- CO/CE dans la taille fine ($1,9 \pm 0,3$) dénote de la source primaire à la fois pour CE et pour CO et CE/TC ($0,3 \pm 0,03$) laisse penser que ce sont les feux domestiques qui en sont la source majeure. Comme mentionné plus haut, CO est plus abondant dans les aérosols émis par cette forme de combustion.
- dans la taille ultrafine, CE/CT et CO/CE montrent que les émissions y sont dominées par celles dues au trafic.

Tableau 5.2 : Concentrations moyennes saisonnières par classe de taille des éléments chimiques composant l'aérosol de Yaoundé :
G (Grossière : $PM > 1\mu m$), F (Fine : $0.25 < PM < 1\mu m$), UF (ultra fine : $PM < 0.25\mu m$) et total.

Espèces	Saison sèche				Saison humide			
	G	F	UF	Total	G	F	UF	Total
Espèces carbonées ($\mu g/m^3$)								
EC	4,0 ($\pm 1,7$)	1,6 ($\pm 0,4$)	1,3 ($\pm 1,0$)	6,9	2,5 ($\pm 1,3$)	1,3 ($\pm 0,04$)	4,0 ($\pm 5,6$)	7,8
OC	6,2 ($\pm 4,3$)	4,1 ($\pm 2,2$)	6,7 ($\pm 3,4$)	17,0	4,7 ($\pm 1,3$)	2,4 ($\pm 0,4$)	1,3 ($\pm 1,4$)	8,4
TC	10,1 ($\pm 3,8$)	5,7 ($\pm 2,4$)	7,9 ($\pm 3,4$)	23,7	7,3 ($\pm 0,1$)	3,7 ($\pm 0,4$)	5,3 ($\pm 4,2$)	16,3
CE/CT	0,5 ($\pm 0,3$)	0,3 ($\pm 0,2$)	0,2 ($\pm 0,2$)		0,4 ($\pm 0,2$)	0,3 ($\pm 0,03$)	0,5 ($\pm 0,6$)	
CO/CE	2,2 ($\pm 2,1$)	2,5 ($\pm 1,1$)	5,4 ($\pm 4,0$)		2,5 ($\pm 1,9$)	1,9 ($\pm 0,3$)	0,3 ($\pm 0,2$)	
Espèces ioniques (ng/m^3)								
Na ⁺	87 (± 48)	69 (± 44)	68 (± 48)	223	88 (± 16)	23 (± 6)	9 (± 3)	120
NH ₄ ⁺	61 (± 44)	333 (± 64)	398 (± 132)	791	6 (± 10)	269 (± 97)	159 (± 40)	434
K ⁺	65 (± 38)	215 (± 106)	569 (± 238)	849	74 (6)	75 (± 48)	111 (± 59)	261
Mg ²⁺	54 (± 28)	37 (± 10)	15 (± 14)	106	45 (± 7)	19 (± 14)	2 (± 1)	67
Ca ²⁺	621 (± 267)	266 (± 43)	178 (± 187)	1065	587 (± 200)	138 (± 83)	24 (± 8)	749
Cl ⁻	157 (± 103)	57 (± 83)	77 (± 93)	292	237 (± 30)	0 (± 0)	16 (± 8)	252
NO ₃ ⁻	1334 (± 1136)	1231 (± 1291)	366 (± 238)	2932	1354 (± 613)	974 (± 897)	130 (± 83)	2457
SO ₄ ²⁻	349 (± 230)	1643 (± 1693)	2520 (1807)	4512	539 (± 30)	1845 (± 1137)	1211 (± 382)	3596
CH ₃ CO ₂ ⁻	26 (± 17)	18 (± 15)	44 (± 26)	89	41 (± 22)	18 (± 10)	15 (± 11)	73
HCO ₂ ⁻	14 (± 9)	15 (± 14)	28 (± 23)	57	18 (± 9)	16 (± 10)	8 (± 11)	42
C ₂ O ₄ ²⁻	80 (± 65)	206 (± 149)	277 (± 121)	562	106 (± 62)	157 (± 24)	134 (± 111)	398
Total	2849	4091	4539	11480	3095	3535	1819	8449

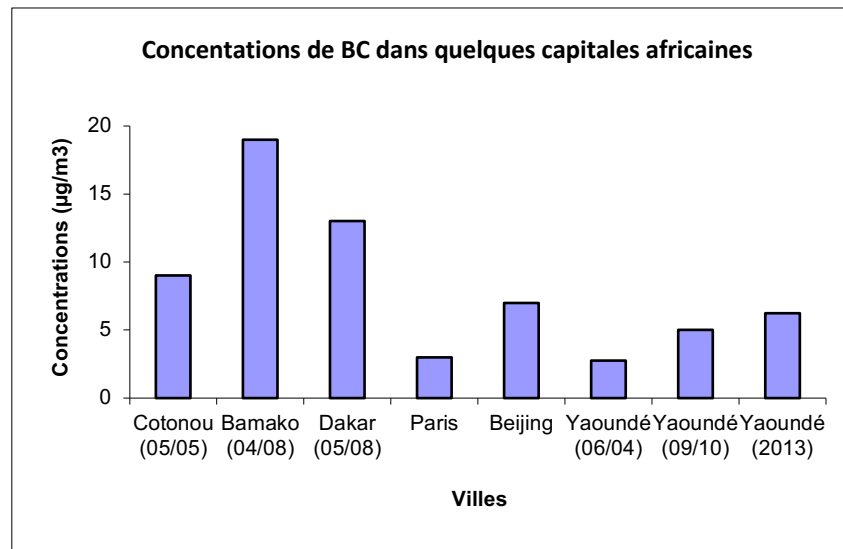


Figure 5.4 : Comparaison des concentrations de BC mesurées à Yaoundé en juin 2004, en septembre 2010 et en 2013 (décembre 2012 à août 2013) avec celles enregistrées dans quelques capitales en Afrique, en Europe et en Asie.

V.1.2.2. Les espèces ioniques

V.1.2.2.1. Variations saisonnières des concentrations des espèces ioniques

Les concentrations en ng/m^3 des espèces ioniques composant les aérosols grossiers, fins et ultrafins prélevés à Yaoundé en saisons sèche et de pluies sont consignées dans le Tableau 5.2 et illustrées en pourcentage par la Figure 5.5. Pour l'ensemble des espèces et comme dans le cas de CO, les concentrations moyennes saisonnières sont plus importantes en saison sèche. Considérés par taille, certains éléments tels que le K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} et HCO_2^- dans la fraction grossière sont plus abondants pendant la saison humide. Comparés entre eux, SO_4^{2-} , NO_3^- et Ca^{2+} sont les éléments dominants dans les deux saisons.

Calcium : une saisonnalité bien marquée est obtenue pour le Ca^{2+} avec les maxima en saison sèche surtout dans la phase grossière où les concentrations sont les plus élevées : $621 (\pm 267) \text{ ng/m}^3$ pour les particules grossières contre $266 (\pm 43) \text{ ng/m}^3$ dans le mode fin et $178 (\pm 187) \text{ ng/m}^3$ dans le mode ultrafin. Comme l'induit son maxima dans le mode grossier, le calcium présent dans l'air de Yaoundé résulte éventuellement d'une combinaison de la remise en suspension de particules grossières dérivée des sources urbaines telles que le trafic, la combustion, les activités de construction (Chow *et al.*, 1994 ; Gianini *et al.*, 2012 ; Thierno, 2012) ainsi que des poussières issues des sols dénudés. Sur les 752 km du réseau routier de

Yaoundé, 53,5 % seulement des voies sont bitumées, la plupart des voies tertiaires étant à l'état naturel (Matcheubou *et al.*, 2009). En effet, les poussières émettent surtout dans le mode grossier. Pendant la saison humide, les précipitations réduisent le processus de mise en suspension des particules d'où les concentrations moins importantes.

Nitrate : le NO_3^- présente les fortes concentrations dans le mode grossier avec des valeurs du même ordre de grandeur en saison sèche ($1334 \pm 1136 \text{ ng/m}^3$) et en saison humide ($1354 \pm 613 \text{ ng/m}^3$). Dans le mode fin, cet élément est plus représenté en saison sèche. La présence des nitrates dans les phases grossière et fine (85 à 95 %) peut s'expliquer par l'adsorption d'espèces gazeuses acides (HNO_3) sur les poussières terrigènes (particules basiques, présentes en abondance dans l'aérosol grossier et dans une moindre mesure dans le mode fin). Dans la phase ultrafine, le nitrate est probablement lié à la condensation du nitrate d'ammonium (Favez, 2008) ou aux activités anthropiques (Watson and Chow, 2001 ; Lioussse *et al.*, 2010).

Sulfate : contrairement au NO_3^- , le SO_4^{2-} présente les concentrations les plus importantes dans le mode ultrafin, suivi du mode fin ou inversement suivant les saisons. La présence plus importante de ces particules dans les modes fin à ultrafin aussi bien en saison sèche et en saison humide indique qu'à Yaoundé les sources probables sont le trafic automobile, la combustion de biofuel et les processus photochimiques de formation des aérosols secondaire dus aux températures élevées. En zone urbaine, le sulfate est utilisé comme traceur de combustion de combustible fossile (Mkoma, 2008). La présence de SO_4^{2-} dans le mode grossier suggère une possible interaction entre cet élément et les poussières (Manktelow *et al.*, 2010).

Ammonium : comme le sulfate, l'ammonium est plus abondant dans les fractions fine et ultrafine avec les pics de concentration en saison sèche. Dans ces tailles, une fraction importante d'ammonium devrait être essentiellement associée au sulfate, étant donné que le nitrate d'ammonium et le chlorure d'ammonium sont connus pour être beaucoup plus volatils que le sulfate d'ammonium (Favez, 2008).

Potassium : les variations de K^+ observées sur la Figure 5.5 montrent une forte concentration de cet élément dans la phase ultrafine pendant la saison sèche, tandis que les concentrations les plus faibles sont enregistrées durant la saison des pluies dans les modes

fin et grossier. Un phénomène similaire a été observé sur des sites impactés par les feux de biomasse tels que durant les campagnes de SAFARI-92 (Maenhaut *et al.*, 1996). Ceci indique ainsi l'impact des feux de biomasse sur le site de Yaoundé. En effet, d'après Ruellan *et al.* en 1999, le potassium peut être utilisé comme traceur de source de combustion de biomasse. Cette variation est également observée pour le C_2O_4^- qui est également considéré comme traceur de combustion de biomasse.

Acides organiques : plusieurs sources de ces éléments ont été identifiées. D'après Simoneit (1986), Schauer *et al.* (2001, 2002 a), Wang *et al.* (2002), les acides carboxyliques contenus dans l'atmosphère sont issus de différents types de combustion (biomasse, produits fossiles, cigarettes). Ils sont émis également dans l'air ambiant avec les sels marins (Mochida *et al.*, 2002, 2007) ou proviennent de la conversion gaz-particule des carbones organiques volatiles et des réactions hétérogènes à la surface des aérosols.

Dans le paragraphe suivant, il sera fait une validation des sources à l'aide de traceurs.

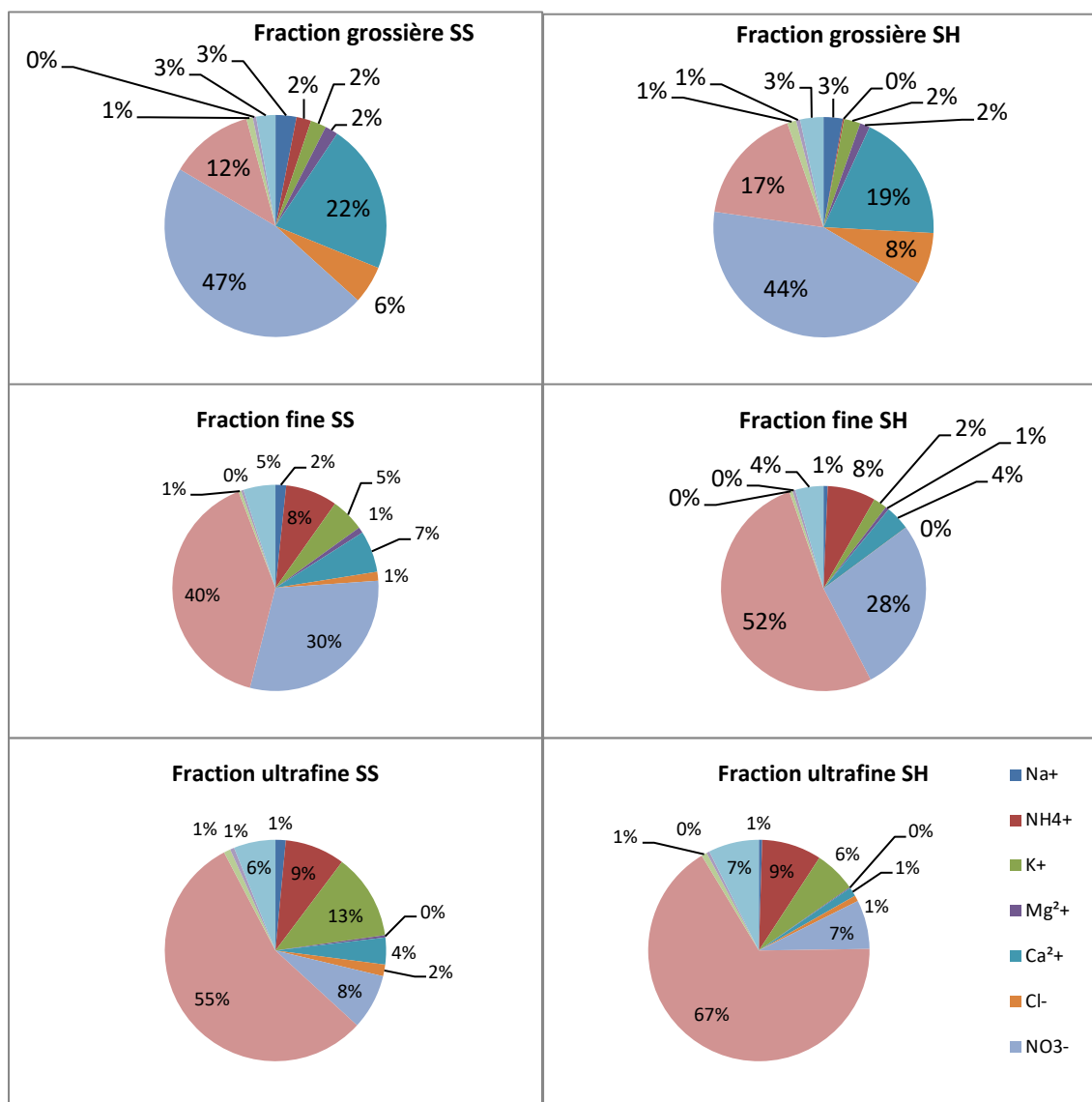


Figure 5.5 : Contribution saisonnière par taille des espèces ioniques composant l'aérosol de Yaoundé.

V.1.2.2.2. Sources d'émission des espèces ioniques

Plusieurs éléments chimiques tels que le Na⁺, le K⁺, le Ca²⁺, le SO₄²⁻ peuvent être utilisés comme traceurs de sources d'émissions des aérosols. Ils serviront ainsi dans ce paragraphe à la validation des différentes sources émises en hypothèse précédemment.

Les sels marins

La source marine n'a pas été identifiée comme étant une source importante d'aérosols sur notre site d'étude. Yaoundé est situé à environ 200 km au nord de l'océan Atlantique et son atmosphère est majoritairement influencée en toute saison par des masses d'air provenant du sud ouest comme l'illustre les retro trajectoires faites sur la période d'échantillonnage (Figure 5.6). On s'attend donc d'après les déplacements des masses d'air à y trouver des concentrations significatives de sels marins. Mais les ratios obtenus entre le sodium qui est utilisé comme traceur de ce type de particules (Sciare *et al.*, 2005), et les principaux ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- et SO_4^{2-}) composant l'eau de mer (Tableau 5.3) sont très largement supérieurs à ceux trouvés dans la littérature (Seinfeld and Pandis, 1998), indiquant ainsi une ou des origines autres que marine pour ces éléments sauf dans le cas du Cl^- qui présente une valeur inférieure. En effet, le pourcentage de la contribution marine en ces éléments varie de 0 à 1 % en toute saison et dans toutes les fractions. De ce fait, le calcul des concentrations de sels marins a été jugé trop peu fiable pour être pris en compte ici. Cette conclusion a été également obtenue pour ce site par Pelassy en 1984.

La source terrigène

Le calcium est généralement issu des sels marins et/ou des poussières terrigènes. Sur notre site, la contribution marine étant négligeable, il peut être considéré comme provenant des poussières et être ainsi utilisé comme traceur de source terrigène en l'absence de données de métaux tels que l'aluminium et le fer. L'influence de cette source sur la présence certains éléments qui peuvent également lui être associés a été déterminée à travers l'étude de la corrélation entre ces éléments K^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} et OC et son traceur Ca^{2+} . Les résultats présentés dans le Tableau 5.4 montrent que Mg^{2+} est principalement issu de cette source pendant la saison sèche dans les trois modes et pendant la saison humide dans les modes grossiers et fins. K^+ est émis par cette source dans le mode grossier de la saison sèche et les modes grossier et ultrafin de la saison humide. La présence de Mg^{2+} et K^+ dans les poussières s'explique par la composition minéralogique des sols de Yaoundé qui sont issus de l'altération de la roche mère de nature granito-gneissique riche en silicates.

Les éléments NO_3^- , SO_4^{2-} et CO influencés par les poussières sont des formations secondaires. Dans ce cas, les particules terrigènes servent de noyaux de condensation à ces

éléments issus de sources primaires. Les corrélations moyennes à bonnes trouvées entre NO_3^- , SO_4^{2-} et Ca^{2+} dans les différents modes et tout le long de l'année et principalement en saison humide pour le NO_3^- montrent la contribution non négligeable de la source terrigène à la formation secondaire de ces deux éléments. Par contre, CO est influencé par cette source uniquement en saison humide dans le mode fin.

La source combustion

Le rapport entre K^+ et CE, est souvent utilisé pour étudier les contributions des différentes formes de combustions aux aérosols atmosphériques (Andreae, 1983). En effet, le potassium a de multiples sources, notamment marines et terrigènes, mais il a aussi été détecté dans des feux de biomasses (Andreae *et al.*, 1988 ; Echalar *et al.*, 1995 ; Liousse *et al.*, 1996). Watson *et al.* (2001) ont montré, dans le cas d'une étude de profils de différentes sources de $\text{PM}_{2.5}$ (émissions véhiculaires, combustions de biomasses, matière crustale et combustions de charbons) au Colorado (USA), que le potassium est un bon traceur de la source de combustion de biomasse en zone influencée par les émissions anthropiques, et qu'il est très peu émis par les combustions d'énergie fossile. Il est donc aussi souvent utilisé comme traceur des émissions de particules par ce type de feux (Novakov *et al.*, 2000 ; Salam *et al.*, 2003 ; Duan *et al.*, 2004).

Les résultats du rapport K^+/CE par taille et par saison obtenus pour le site de Yaoundé sont consignés dans le Tableau 5.5. En saison sèche, les valeurs moyennes de ce rapport dans les modes grossier et fin sont de 0,03 et 0,09 respectivement. Elles sont similaires aux valeurs habituellement trouvées dans les atmosphères urbaines dominées par la combustion de combustibles fossiles (K^+/CE entre 0,02 et 0,09, Yang *et al.* (2005)). Par contre, dans la fraction ultrafine, la valeur de 0,54, est comparable à celles généralement obtenues dans le cas de combustion de bois (0,21 à 0,46 ; (Andreae, 1983)). Dans le cas de la saison des pluies, ce rapport varie de 0,02 à 0,06 dans les trois modes, induisant une source dominante de combustible fossile.

Tableau 5.3 : Valeurs des rapports obtenues entre le sodium utilisé comme traceur de source marine et les principaux ions composant l'eau de mer et leurs valeurs standards.

rapports	Saison sèche			Saison humide			Standard
	Grossier	Fin	Ultrafin	Grossier	Fin	Ultrafin	
Cl/Na	1,4	0,5	1,0	2,5	0,0	1,9	1,8
Mg/Na	0,7	1,1	0,2	0,5	1,0	0,3	0,12
Ca/Na	8,5	7,1	2,6	6,7	6,8	2,8	0,038
K/Na	0,7	3,1	11,8	0,8	3,8	12,5	0,037
SO ₄ /Na	4,0	24,8	53,4	6,2	94,4	148,9	0,252

Tableau 5.4 : Coefficients de corrélation (r) entre le calcium utilisé comme traceur de source terrigène et les éléments pouvant être influencés par cette source.

Eléments	Saison sèche			Saison humide		
	Grossier	Fin	Ultrafin	Grossier	Fin	Ultrafin
K ⁺	0,90	0,03	0,04	0,75	0,20	1,00
Mg ²⁺	0,95	0,74	0,99	0,93	0,84	0,16
NO ₃ ⁻	0,59	0,66	0,66	0,76	0,71	0,98
SO ₄ ²⁻	0,55	0,18	0,96	0,83	0,38	0,50
OC	0,38	0,07	0,04	0,19	0,64	0,26

Tableau 5.5 : Valeurs moyennes et ecartypes du rapport K⁺/CE par classe de taille en fonction des saisons enregistrés sur le site de Yaoundé de décembre 2012 à juillet 2013.

	Saison sèche			Saison humide		
	Grossier	Fin	Ultrafin	Grossier	Fin	Ultrafin
Moyenne	0,03	0,09	0,54	0,04	0,06	0,02
Ecartype	0,04	0,09	0,31	0,02	0,04	0,02

V.1.3. Spéciation chimique des aérosols de Yaoundé

En l'absence de données sur les métaux traces souvent utilisées pour la détermination des quantités de poussières contenues dans l'aérosol (Terzi, 2001), la contribution des poussières a été établie suivant la méthode présentée par Guinot *et al.* (2007). Elle nous a aussi permis de déterminer les MOP (matières organiques particulières). En premier lieu, le facteur de conversion de CO en MOP a été fixé arbitrairement à 1,8 et la régression linéaire a été établie entre les concentrations de Ca²⁺ et les masses manquantes, lesquelles sont calculées par différence entre les masses pesées et les masses reconstruites de la fraction

grossière (somme de CE, MOP et ions). La pente de cette régression linéaire représente le facteur de conversion de Ca^{2+} en poussières et elle a été appliquée sur toutes les fractions.

La Figure 5.5 présente la contribution en pourcentage des différentes espèces (CE, MOP, poussières, ions) constituant l'aérosol de Yaoundé par classe de taille et par saison. Dans l'ensemble, les espèces dominantes sont les poussières dans la fraction grossière (environ 60 % en saison sèche et 70 % en saison humide) et les MOP dans la fraction ultrafine surtout de la saison sèche (environ 50 %). Pendant la saison humide, le carbone élémentaire est l'espèce dominante de la fraction ultrafine.

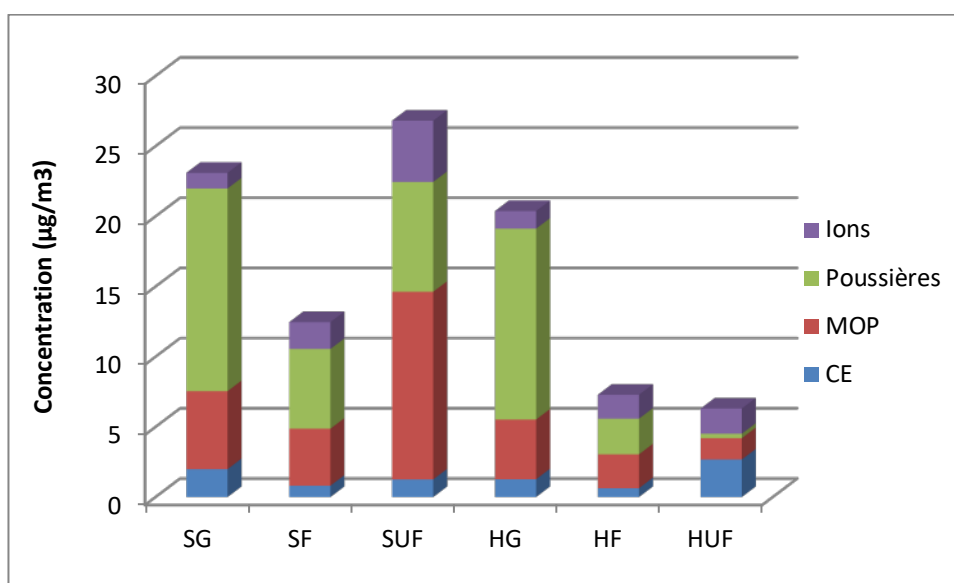


Figure 5.6 : Spéciation chimique en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des aérosols de Yaoundé en fonction des saisons (S : saison sèche ; H : saison humide) et des différentes fractions (G : fraction grossière ; F : fraction fine ; UF : fraction ultrafine)

Cette première partie présente les concentrations gravimétriques moyennes et la composition chimique avec une discrimination en taille et par saison des particules prélevées à Yaoundé entre décembre 2012 et juillet 2013. Elle présente également une étude sommaire des sources d'émissions des différentes espèces à travers des rapports inter éléments. Les concentrations massiques les plus abondantes sont enregistrées dans la fraction ultrafine durant la saison sèche et dans celle grossière en saison humide.

Les espèces carbonées sont deux fois plus abondantes que les espèces ioniques aussi bien en saison sèche qu'en saison humide, avec les contributions les plus importantes observées dans le mode grossier. Les rapports CE/CT , CO/CE et K^+/CE ont été utilisés pour identifier les

sources majeures des aérosols carboné dans l'atmosphère de Yaoundé. Les valeurs de ces rapports convergent vers la thèse de la prédominance des différentes formes de combustion dans les trois modes.

V.2. ETUDE DE L'IMPACT TOXICOLOGIQUE DE L'AEROSOL ATMOSPHERIQUE A YAOUNDE

La pollution atmosphérique constitue un problème environnemental complexe et majeur quise pose partout dans le monde. L'Afrique, à l'instar des autres continents, est confrontée à cette pollution, ainsi qu'à ses multiples impacts, à savoir sur le climat et sur la santé des populations. De nombreuses études ont montré que l'exposition à court et à long termes aux particules atmosphériques cause une morbidité et une mortalité importante (OMS, 2000 ; Pope *et al.*, 2009). Bien que les données sur la pollution atmosphérique en Afrique soient très peu fournies, les récentes estimations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) dénombrent approximativement plus d'1 million de morts prématurés chaque année dans le monde imputables aux effets de la pollution, dont 5 % pour la seule Afrique (OMS, 2006). Par ailleurs, les sources de cette pollution en Afrique augmentent de façon considérable, compte tenu d'une croissance urbaine galopante et soutenue des villes (Banque Mondiale, 2003).

Comme il apparaît sur la Figure 5.7, les populations d'Afrique de l'Ouest et Centrale sont exposées à des niveaux de pollution de PM₁₀ (particules de diamètre inférieur ou égal à 10 µm) du même ordre de grandeur que la plupart des grandes mégacités et villes industrialisées du monde, ceci notamment à cause de fortes densités de population soumises à des activités anthropiques de plus en plus importantes, consécutives à une urbanisation croissante très peu régulée. Un article de Patel and Burke, (2009) soutient que l'urbanisation est un danger sanitaire pour certaines populations vulnérables et que cette évolution démographique menace de créer une catastrophe humanitaire. Comme on peut le voir sur la Figure 5.8, le taux de mortalité lié à cette pollution va croissant et si rien n'est fait pour la stopper, d'ici 2030, elle sera plus mortelle que tous les autres facteurs environnementaux de mortalité prématurée tels que les eaux polluées et le paludisme. De même, l'impact de la pollution ambiante ne se limite pas aux seuls effets sanitaires et climatiques, mais peut influencer l'économie locale de façon significative en termes de coûts

santé (US EPA, 2012). L'Organisation Mondiale de la Météorologie (OMM), relayée par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé), souligne d'ailleurs que la pollution en milieu urbain est devenue un problème socio-économique majeur de l'ensemble de nos sociétés, quel que soit son niveau de développement.

Dans la suite de cette partie, une évaluation de la toxicité des aérosols de Yaoundé en lien avec leur composition chimique est faite. Mais avant, il est fait une brève description des différents biomarqueurs utilisés lors des analyses toxicologiques.

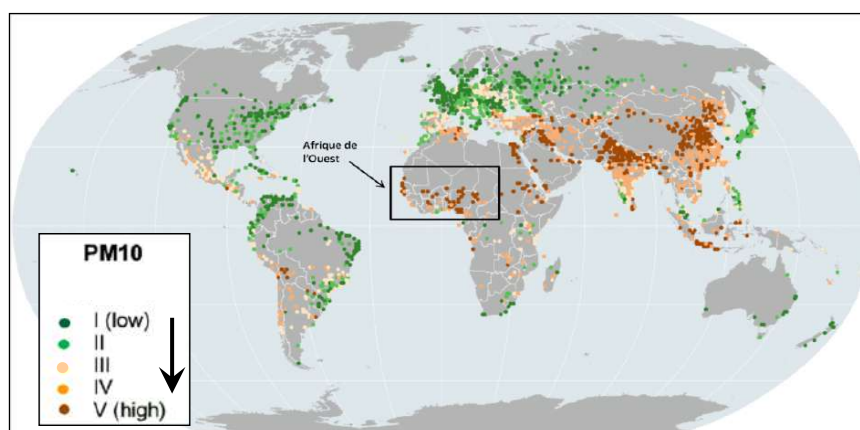


Figure 5.7 : Carte mondiale de la pollution par les matières particulaires de taille inférieure à 10 μm (Panday *et al.*, 2002).

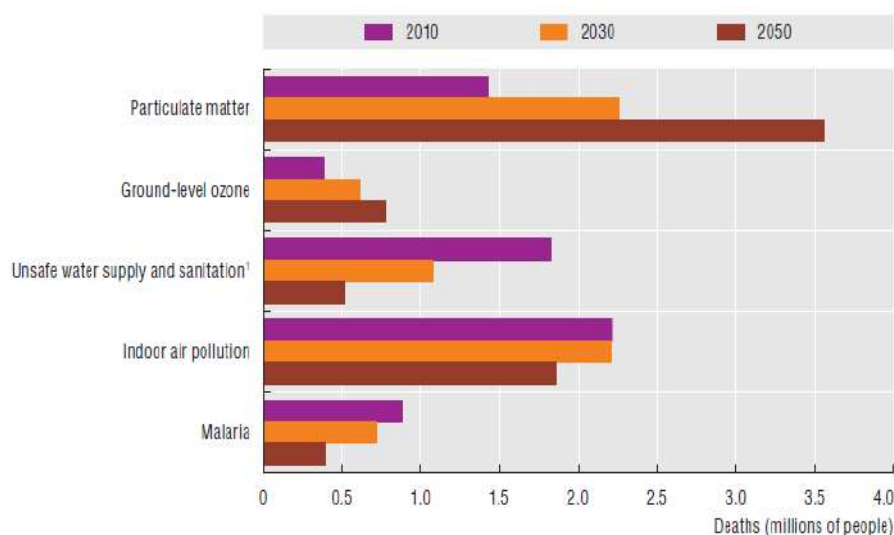


Figure 5.8 : Carte à l'échelle globale des décès prématurés liés aux risques environnementaux (OCDE, 2012).

V.2.1. Zoom sur les biomarqueurs d'exposition et d'effets d'exposition impliqués dans l'étude de la toxicité des aérosols atmosphériques de Yaoundé

Les études toxicologiques permettent de contrôler les expositions de modèles d'études humains, animaux ou in vitro sur des cultures cellulaires. Ces études s'appuient sur l'évaluation de l'induction de l'expression de biomarqueurs par les particules atmosphériques. Pour le cas de Yaoundé, des tests in vitro de la toxicité des particules grossières, fines et ultrafines ont été réalisés sur des cellules épithéliales bronchiques humaines. Les réactivités biologiques des particules ont été caractérisées en mesurant l'expression d'un panel de biomarqueurs. Les interleukines IL6 et IL8, deux cytokines pro-inflammatoires, ont été utilisées comme biomarqueurs d'exposition pour la réponse pro-inflammatoire. Ensuite, IL6 et IL8, le cytochrome P450 1A1 (CYP1A1) et la NADPH quinone déhydrogénase (NQO-1), L'Hème oxygénase 1 (HO-1) et le Superoxyde Dismutase (SOD-2) ont été étudiés en tant que biomarqueurs d'effets d'exposition pour l'expression des gènes de la réponse pro-inflammatoire, des enzymes du métabolisme des xénobiotiques et des enzymes anti-oxydantes respectivement. Les tests acellulaires sur le Dithiothréitol (DTT) et sur un ADN circulaire (le plasmide ϕ X174 RF1) ont également été effectués afin de déterminer les capacités oxydatives intrinsèques et in-vitro respectivement des particules de Yaoundé.

V.2.1.1. Les biomarqueurs de la réponse pro-inflammatoire : les cytokines pro-inflammatoires

- l'interleukine 6 (l'IL-6)

L'IL-6 est une cytokine pro-inflammatoire sécrétée par les cellules épithéliales et endothéliales de l'appareil respiratoire, macrophages alvéolaires, lymphocytes B. Son importance dans la pathogenèse de la broncho-pneumopathie chronique obstructive (BPCO) a été mise en évidence par des études montrant chez ces malades de fortes concentrations d'IL-6 dans le sérum et les crachats, associées au déclin des fonctions pulmonaires (Donaldson *et al.*, 2005 ; Walston *et al.*, 2007). L'IL-6 a été liée à la faiblesse des muscles

squelettiques pulmonaires chez les patients atteints de BPCO ainsi que l'exacerbation des infections pulmonaires chez ces personnes (Wedzicha *et al.*, 2000 ; Yende *et al.*, 2005 ; Yende *et al.*, 2006).

- l'interleukine 8 (l'IL-8)

L'IL-8 est la chimiokine principale attirant les neutrophiles (Kobayashi *et al.*, 2008) qui est produite majoritairement par les cellules épithéliales de l'appareil respiratoire mais aussi par les macrophages et les cellules endothéliales. L'IL-8 est présente à forte dose chez des patients atteints de mucoviscidose et de BPCO (Sly *et al.*, 2009 ; De Diego Damia *et al.*, 2011). La baisse de production d'IL-8 seule ou associée à celle d'autres cytokines pro-inflammatoires supprime l'attraction et l'activation des neutrophiles (Richman-Eisenstat *et al.*, 1993).

V.2.1.2. Les biomarqueurs du métabolisme des xénobiotiques

- Le cytochrome P 450 1A1 (CYP1A1)

Cette enzyme qui fait partie de la famille des cytochromes P450 est localisée dans la membrane du réticulum endoplasmique. Le CYP1A1 est exprimé de manière constitutive de manière quasiment indétectable dans les tissus extra pulmonaires (Bieche *et al.*, 2007) et est inductible par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des hydrocarbures aromatiques halogènes (Whitlock *et al.*, 1999). Les études toxicologiques ont montré que des PM et leurs extraits organiques induisent l'expression et l'activité du CYP1A1 dans des cellules épithéliales bronchiques humaines in vitro (Bonvallot *et al.*, 2001 ; Billet *et al.*, 2007 ; Lauer *et al.*, 2009 ; Baulig *et al.*, 2009 ; Abbas *et al.*, 2009). La métabolisation des HAP par le CYP1A1 aboutit généralement à la production d'oxyde de HAP pouvant produire des mutations de l'ADN. L'activité métabolique du CYP1A1 est donc associée à l'apparition de cancers.

- La NADPH quinone oxydoréductase 1 (NQO-1)

Les particules atmosphériques via leur effet oxydatif et leur contenu en composés organiques pourraient activer des facteurs de transcription se liant aux Anti-oxydant Response Element (ARE) et Xenobiotic Response Element (XRE), ceci permettant d'induire la

transcription de NQO-1. Plusieurs études montrent en effet que des cellules épithéliales bronchiques induisent l'expression de NQO-1 en réponse à l'exposition à des PM_{2.5} ou leurs extraits organiques (Billet *et al.*, 2007 ; Abbas *et al.*, 2009 ; Lauer *et al.*, 2009 ; Baulig *et al.*, 2009).

V.2.1.3. Gènes des enzymes anti-oxydantes

- La superoxydedismutase (SOD)

Cette enzyme catalyse la dismutation de l'O₂⁻ en H₂O₂. La SOD existe sous trois isoformes qui se différencient par leur localisation cellulaire et par leur cofacteur métallique : une forme cytosolique et nucléaire associée aux ions cuivre et zinc (Cu/Zn-SOD appelée SOD-1), une forme mitochondriale associée au manganèse (Mn-SOD appelée SOD-2) et une forme extracellulaire (EC-SOD appelée SOD-3). La distribution de ces différentes isoformes varie selon le tissu. L'isoforme majoritaire dans le poumon est la SOD-2 dont l'ARNm est prédominant dans les cellules de la barrière pulmonaire et les conduits alvéolaires (Rahman *et al.*, 2006). La Mn-SOD est induite par un stress oxydant mais aussi par des cytokines pro-inflammatoires (Masuda *et al.*, 1988 ; Wong *et al.*, 1988).

Une surexpression de la Mn-SOD a été observée dans l'épithélium bronchique et alvéolaire de fumeurs malades de BPCO comparativement aux individus sains (Harju *et al.*, 2004) ainsi que chez des sujets atteints de cancer pulmonaire alors que la catalase montrait de faibles niveaux d'expression (Chung-man Ho *et al.*, 2001). Il a été émis l'hypothèse que l'inflammation pulmonaire contribuant aux forts taux de Mn-SOD et faibles taux de catalase, aboutirait à une augmentation du H₂O₂ intracellulaire, créant un environnement intracellulaire favorable aux dommages de l'ADN et des structures cellulaires.

- L'hème oxygénase HO-1

HO-1 est une enzyme catalysant la conversion de l'hème en biliverdine, réduite enzymatiquement par la bilirubine. L'hème est potentiellement oxydant et la bilirubine anti-oxydante, raison pour laquelle on classe HO-1 dans les enzymes anti-oxydantes. HO-1 est l'isoforme des hème oxygénases fortement inductible par des agents chimiques induisant une augmentation des espèces activées de l'oxygène dans la cellule car elle contient dans

son promoteur plusieurs éléments de réponse aux antioxydants (Prester et al., 1995), sa transcription est donc activée par des facteurs de transcription sensibles au stress oxydant. HO-1 est surexprimée chez les fumeurs, les patients atteints d'asthme et le polymorphisme de HO-1 est associé à la susceptibilité à la BPCO alors que dans le cas du cancer du poumon HO-1 est suspectée d'accroître les cellules tumorales (Fredenburgh et al., 2006).

V.2.2. Rôle des caractéristiques physico-chimiques et saisonnières des particules atmosphériques de Yaoundé dans les effets biologiques induits sur des cellules épithéliales bronchiques humaines

L'étude de la toxicité des composants chimiques des aérosols atmosphériques à Yaoundé est un travail tout à fait original. Elle est un bon indicateur de l'impact des émissions des polluants atmosphériques sur la santé des populations de Yaoundé. Déjà en 1978, Pelassy avait fait l'état des lieux sur la pollution par les particules dans cette région et avait ainsi montré que les concentrations mensuelles étaient largement supérieures aux normes définies par l'OMS. Nous allons ainsi investiguer les liens entre la taille, la composition chimique, les sources et les activités inflammatoires sur les cellules épithéliales humaines des aérosols particuliers prélevés à Yaoundé.

V.2.2.1. Réponse pro-inflammatoire : Sécrétion de cytokine

IL-6 et IL-8 sont les deux cytokines auxquelles nous nous sommes intéressés dans l'étude de la réponse pro-inflammatoire des cellules NCI-H 292 exposées aux particules de Yaoundé.

Les résultats (Figure 5.9A) montrent que l'ensemble des particules induisent une sécrétion d'IL-6 dans les cellules supérieures à celle du témoin et cette sécrétion s'accroît généralement avec la concentration d'exposition. La sécrétion maximale est obtenue pour les traitements H-UF et S-F avec des facteurs d'induction de 111 et 104. Cependant pour le traitement H-UF, l'effet maximal est obtenu suite au traitement à 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, qui n'est pas la concentration la plus forte. Au sein des particules prélevées en saison humide, on a, à la concentration maximale testée (10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), globalement le même niveau d'induction suggérant que, quelle que soit la fraction granulométrique testée, les effets sont les mêmes.

Par contre pour la saison sèche on peut plus clairement classer les 3 fractions selon leur réactivité : F>G>UF.

Pour l'étude de la sécrétion d'IL-8, on observe (Figure 5.9B) une augmentation de la sécrétion par les cellules traitées aux particules comparée aux cellules témoin. Mais celle-ci est faible par rapport à la sécrétion de l'IL-6, puisque le facteur maximum d'induction est de 12. Encore une fois, on constate un maximum de sécrétion pour le traitement par H-UF (5 µg/cm²). Pour les autres échantillons, les sécrétions sont très faibles et montrent une grande variabilité. L'utilisation de cette cytokine comme biomarqueur d'effet de l'exposition à ces différentes fractions de particules ne paraît donc pas comme très discriminante.

D'un point de vue chimique, la sécrétion des cytokines IL-6 et IL-8 serait induite en majeure partie par le contenu en EC suivi des poussières dans l'aérosol de Yaoundé. Ces deux espèces étant les plus abondantes respectivement dans les particules ultrafines de la saison humide (42 %) et dans les particules fines de la saison sèche (46 %) qui ont les facteurs d'induction de la sécrétion les plus élevés. L'effet pro-inflammatoire des métaux (contenus dans les poussières) avec sécrétion de médiateurs tels que l'IL-6 et l'IL-8 ont été mis en évidence dans plusieurs études (Carter *et al.*, 1997 ; Smith *et al.*, 2000). En outre, la sécrétion de l'IL-6 et l'IL-8 est généralement associée aux PM d'origine anthropique (Val *et al.*, 2011 ; Boublil *et al.*, 2013 ; Happonen *et al.*, 2013). Osornio - Vargas *et al.* (2011) a ajouté que cette augmentation de la sécrétion des cytokines était non seulement due à des composés de PM de sources anthropiques, mais aussi à la coexistence avec des éléments provenant du sol. Plusieurs études toxicologiques ont révélé la relation entre les plus fortes concentrations de cytokines dans les cellules pulmonaires et les matières particulaires (Dergham *et al.*, 2012 ; Dieme *et al.*, 2012 ; Happonen *et al.*, 2013 ; Michael *et al.*, 2013 ; Chang *et al.*, 2013 ; Cachon *et al.*, 2014). Egalement, une corrélation directe entre l'accroissement de la sécrétion de cytokines et de fortes concentrations de métal (par exemple Cu, Fe, As et Zn), des ions inorganiques tel que le sulfate, et le carbone total adsorbés sur les PM (trafic urbain) a déjà été établi (Perrone *et al.*, 2010 ; Akhtar *et al.*, 2011).

La sécrétion des cytokines IL-6 et IL-8 a été liée non seulement à l'asthme (Vlahos *et al.*, 2006 ; Donaldson *et al.*, 2005 ; Walston *et al.*, 2007), mais aussi à la faiblesse des muscles squelettiques pulmonaires chez les patients atteints de BPCO ainsi que l'exacerbation des infections pulmonaires chez ces personnes (Wedzicha *et al.*, 2000 ; Yende *et al.*, 2005 ; 2006).

V.2.2.2. Etude de l'expression des gènes de la réponse pro-inflammatoire et du métabolisme des xénobiotiques

- Gènes de la réponse pro-inflammatoire

L'étude de l'expression des ARNm de la cytokine IL-6 montre globalement des inductions en cohérence avec celles observées au niveau protéique dans les surnageants de culture (Figure 5.10). En effet, on observe de nouveau que les particules S-UF sont les moins réactives et pour les particules de la saison humide, à la plus forte concentration, on observe globalement des effets similaires même s'il semble que la fraction UF soit légèrement moins réactive. On remarquera les niveaux remarquables d'induction montrant la grande sensibilité de cette cytokine au traitement particulaire. Pour les particules de la saison sèche on ne voit plus aussi nettement de différence entre les fractions F et C.

La cytokine IL-8 quant à elle, a des niveaux élevés d'induction de l'expression de ses gènes alors qu'au niveau protéique les inductions sont particulièrement faibles. Comme dans le cas de l'IL-6, les particules S-UF sont les moins réactives malgré le facteur d'induction (50) non négligeable. Par contre, les réponses sont comparables pour les autres fractions sans distinction de saison avec des facteurs allant de 80 à 120 environ. En général, déjà à la concentration de 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, l'expression des gènes est maximale, ce qui exprime la grande sensibilité de cette cytokine au traitement particulaire comme dans le cas de l'IL-6.

La cytokine IL-6 présente un effet dose-réponse positif à l'exposition aux particules grossières tant au niveau protéique qu'au niveau de l'expression de son ARNm. Ce résultat corrobore ces études *in vitro* ayant mis en évidence l'induction des biomarqueurs pro-inflammatoires tel que l'IL-6 en présence des PM grossières (Hetland *et al.*, 2005 ; Jalava *et al.*, 2006 ; Cachon *et al.*, 2014).

- Gènes du métabolisme des xénobiotiques et des enzymes anti-oxydantes

L'expression de 2 gènes du métabolisme des xénobiotiques (CYP1A1 et NQO-1) et de 2 gènes d'enzymes antioxydantes (SOD-2 et HO-1) a été étudiée. Le CYP1A1 qui est spécifiquement induit par les HAP et permet ainsi de mettre en évidence la biodisponibilité de ces composés dans les cellules exposées. Le NQO-1 qui est induit plus largement par des

composés électrophiles et des espèces activées de l'oxygène. L'expression du CYP1A1 est principalement régulée par l'activation du facteur de transcription AhR alors que celle de NQO-1 est dépendante de Nrf2. La SOD (Superoxyde Dismutase) est une métalloprotéine permettant la réduction de l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La HO-1 est une enzyme permettant de catalyser la dégradation de l'hème en biliverdine, fer et monoxyde de carbone.

On constate que aussi bien pour le gène NQO1 que le gène CYP1A1, une augmentation de leur expression par rapport au témoin, pour les traitements avec les fractions fines et ultrafines quelle que soit la saison, et ce, de façon dose dépendante (Figure 5.11A et B). Il n'y a aucun effet des particules grossières. Les profils sont proches pour les 2 gènes mais les niveaux d'expression sont très largement supérieurs pour le CYP1A1 traduisant probablement une présence remarquable de HAP sur ces particules. Des résultats similaires ont été obtenus pour le traitement des particules prélevées dans les capitales du Mali et du Sénégal où un facteur d'induction d'environ 30 a été enregistré (Val *et al.*, 2013). En saison sèche, l'induction est plus élevée pour la fraction UF suggérant une présence plus importante de HAP sur cette fraction par rapport aux particules de la fraction fine. En effet, à Yaoundé, les particules ultrafines de la saison sèche sont riches en matière organique dont les HAP (50 % MOP contre 29 % poussières, 16 % ions et 5 % EC), tandis que les fines sont en majeure partie constituées de poussières (46 % poussières contre 33 % MOP). Les HAP qui n'ont malheureusement pas été analysés dans le cadre de cette étude, sont des constituants parfois majeurs des MOP. D'après Val *et al.* (2013), Cette espèce constitue 48 à 61 % de la matière organique à Bamako et va jusqu'à 85 % à Dakar. Dieme *et al.* (2012) ont montré la capacité de la fraction organique (principalement les HAP) à induire une concentration de l'expression du gène CYP1A1 et dans une moindre mesure celle du NQO1.

Les systèmes anti-oxydants enzymatiques et non-enzymatiques présents dans la cellule, contrôlent le niveau des espèces activées de l'oxygène (EAO) produites continuellement par la cellule. Certains xénobiotiques ou le produit de leur métabolisation constituent une source exogène d'EAO qui découle de leur capacité intrinsèque à produire des EAO. La réactivité des EAO est responsable de dommages à la cellule, c'est pour cela qu'elle est dotée de mécanismes de défense visant à éliminer ce danger : ce sont les enzymes anti-oxydantes. L'implication d'un stress oxydant dans les effets des particules a été évaluée en

mesurant l'expression de 2 enzymes anti-oxydantes l'hème oxygénase (HO-1) et la superoxydismutase à manganèse (SOD-2).

Sur le site de Yaoundé, pour le gène HO-1 (Figure 5.11C), on observe une augmentation maximale de son expression en présence de particules ultrafines et dans une moindre mesure en présence des particules fines, qu'elles proviennent des saisons sèche ou humide avec des facteurs d'induction variant entre 2,5 et 7. Des résultats similaires ont été obtenus à Bamako où les particules fines et ultrafines sont incriminées dans l'induction de HO-1 avec un facteur de 2,5 à 5 (Val *et al.*, 2013). Ceci montre le rôle de ces tailles de PM sur l'expression du stress oxydant.

Que ce soit dans le métabolisme des xénobiotiques ou l'expression des enzymes anti-oxydantes, les particules ultrafines à fines sont celles présentant le plus grand facteur d'induction.

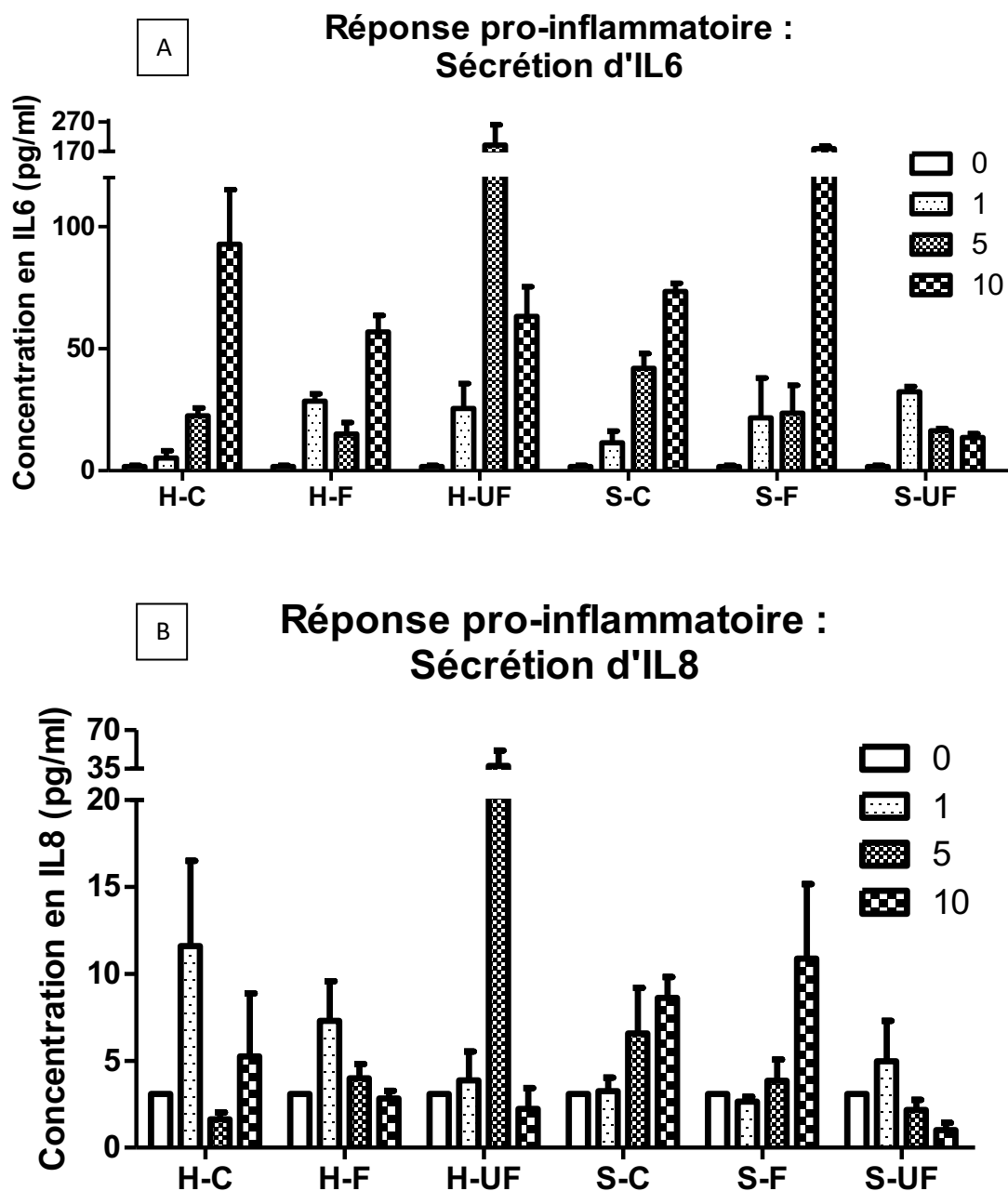


Figure 5.9 : Etude de la sécrétion d'IL-6 (A) et d'IL-8 (B) par les cellules NCI-H 292 mesurée par technique ELISA suite aux traitements de 24h en présence des particules H-C, H-F, H-UF, S-C, S-F, et S-UF de 1 à 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

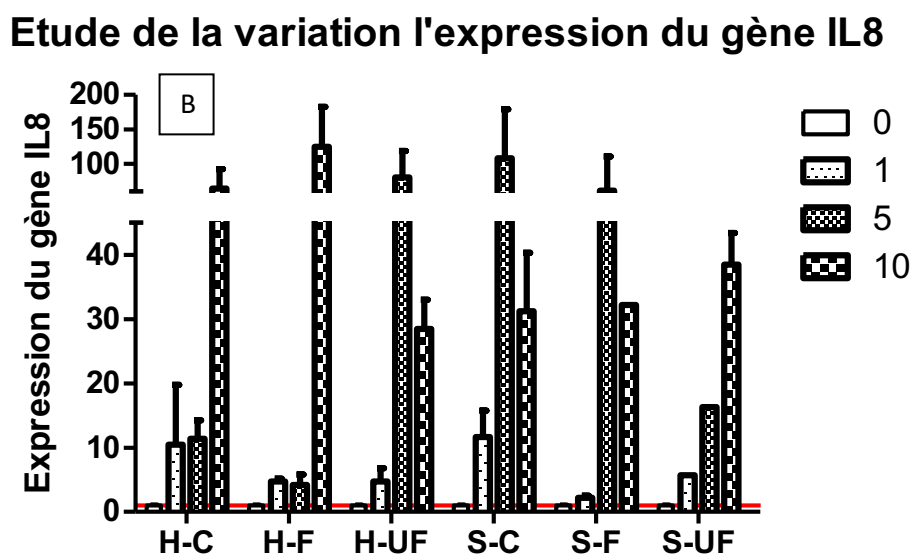
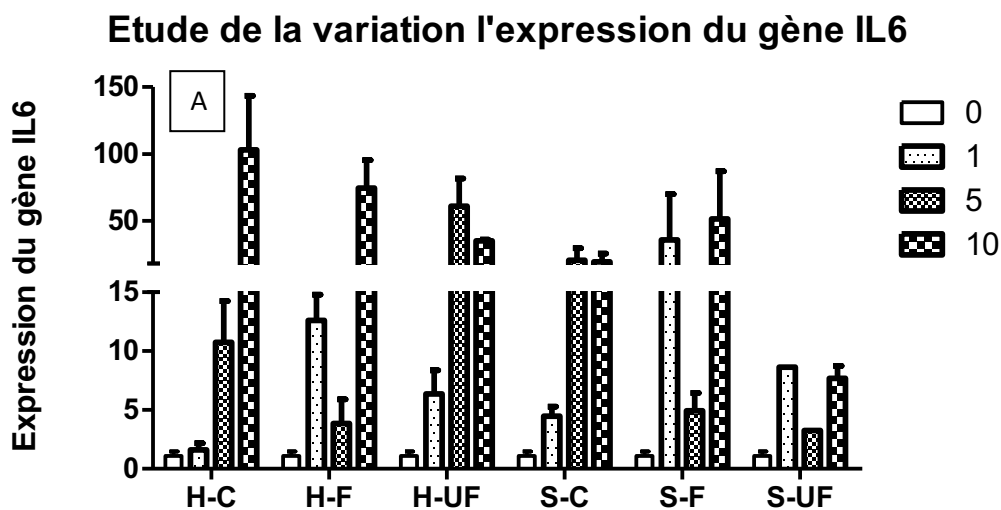
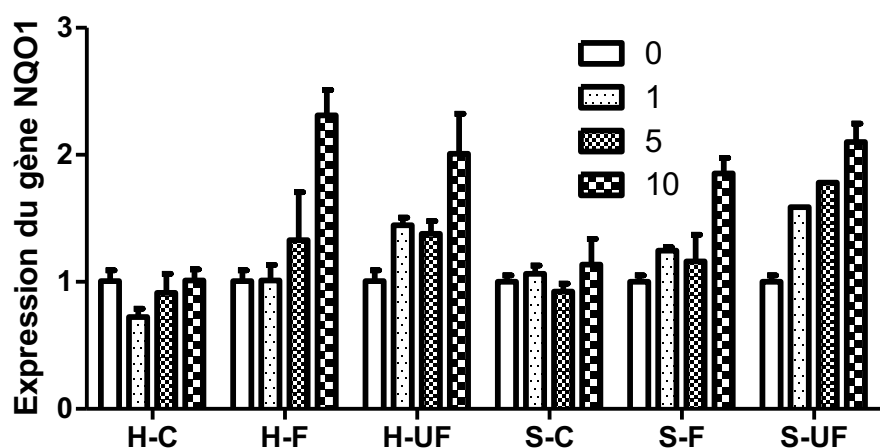
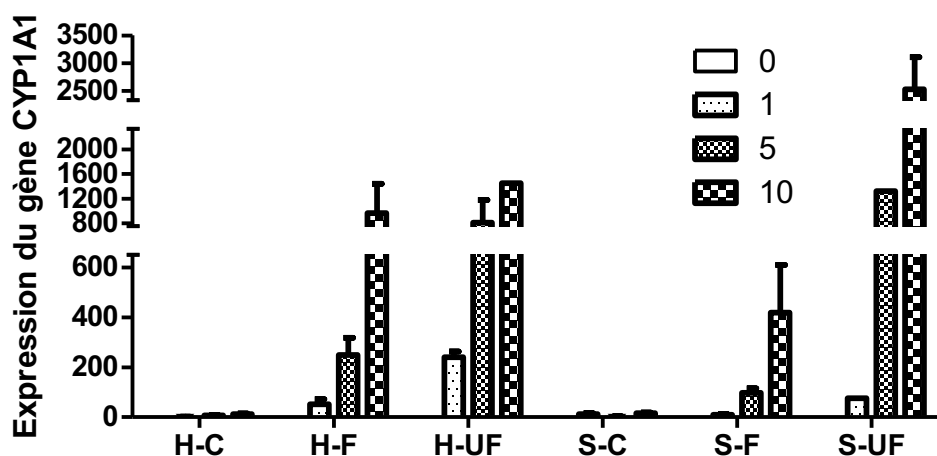


Figure 5.10 : Etude de l'expression des gènes de la réponse pro-inflammatoire d'IL-6 (A) et IL-8 (B) dans les cellules NCI-H 292 par technique RT-qPCR suite aux traitements de 24h en présence des particules H-C, H-F, H-UF, S-C, S-F, et S-UF.

A Etude de la variation l'expression du gène NQO1



B Etude de la variation l'expression du gène CYP1A1



C Etude de l'expression du gène HO1

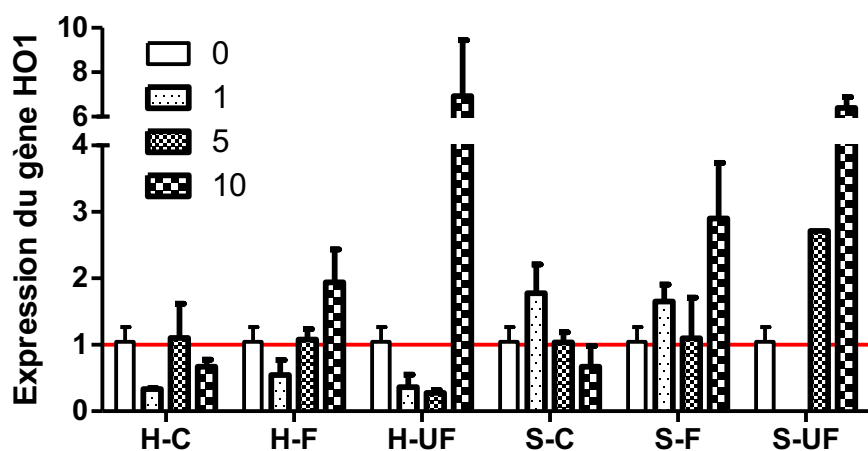


Figure 5.11 : Etude de l'expression des gènes du métabolisme des xénobiotiques NQO1(A), CYP1A1 (B) et HO-1 (C) dans les cellules NCI-H 292 par technique de RT-qPCR suite aux traitements de 24h en présence des particules H-C, H-F, H-UF, S-C, S-F, et S-UF.

V.2.2.3. Test acellulaire

Les tests DTT (Dithiothreitol) et plasmides effectués avec les particules prélevées à Yaoundé, ont été réalisés dans le but de déterminer leur potentiel oxydant (PO) intrinsèque qui pourrait être prédictif de leurs effets oxydants in vitro.

- Le test Dithiothreitol

Dans le cas du test DTT, on constate (Figure 5.12) que les particules de Yaoundé n'induisent pas de forte chute du DTT réduit que l'on interprète par une faible capacité d'oxydation du DTT par les particules. On observe malgré tout une chute plus élevée du DTT réduit pour la plus forte concentration de H-C par rapport aux autres particules. Ces particules de Yaoundé ne semblent donc pas avoir de pouvoir oxydant intrinsèque aux concentrations testées, d'après ce test. Ceci n'exclut pour autant pas la possibilité que les effets cellulaires qu'elles induisent soient liés à la production d'EAO qui viendrait de la métabolisation des composés organiques par le CYP dont on a vu la forte induction.

- Le test plasmide

Pour ce qui est du test plasmide, la Figure 5.12 montre que le H₂O₂ seul ne provoque pas de lésion car il n'y a pas d'apparition de la forme relâchée du plasmide. Pour les particules de la saison sèche, on observe une augmentation de la quantité de la forme relâchée avec la concentration testée et après addition d'H₂O₂ dépendant. Ceci suggère que les lésions à l'ADN observées soient en partie liées à la formation du radical hydroxyle par réaction de Fenton en lien avec la présence de métaux de transition dans les particules. Ce relâchement est maximal pour les particules S-UF. Pour les particules de la saison humide, seules les H-C favorisent l'apparition de la forme relâchée du plasmide proportionnelle à la concentration testée et accrue en présence de H₂O₂. L'abondance des poussières minérales riches en métaux (Pelassy, 1977) dans les particules grossières de la saison humide justifie probablement la capacité de ces particules à induire le relâchement du plasmide. Par ailleurs, les particules ultrafines de par leur importante surface sont capables de générer des EAO (Val, 2012). De plus, les particules les plus fines ont la capacité d'adsorber des composés favorisant la production d'EAO. Plusieurs études ont clairement caractérisé une forte production d'EAO avec les PM ultrafines comparativement aux autres.

Comme dans le cas de l'expression des gènes du métabolisme des xénobiotiques, ce sont surtout les particules ultrafines de la saison sèche qui induisent une modification importante de la forme du plasmide. Elle serait due à une production accrue des EAO sensible au stress oxydant induit.

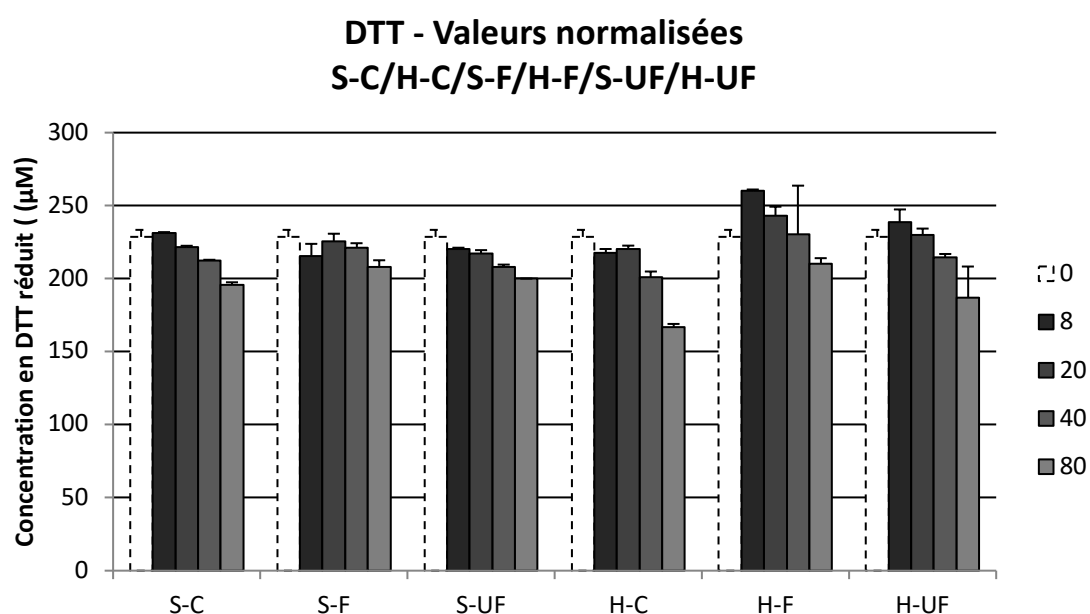


Figure 5.12 : Résultats d'une expérience de test DTT effectué en présence de 8 à 80 µg/mL de particules de Yaoundé, exprimé en concentration de DTT réduit.

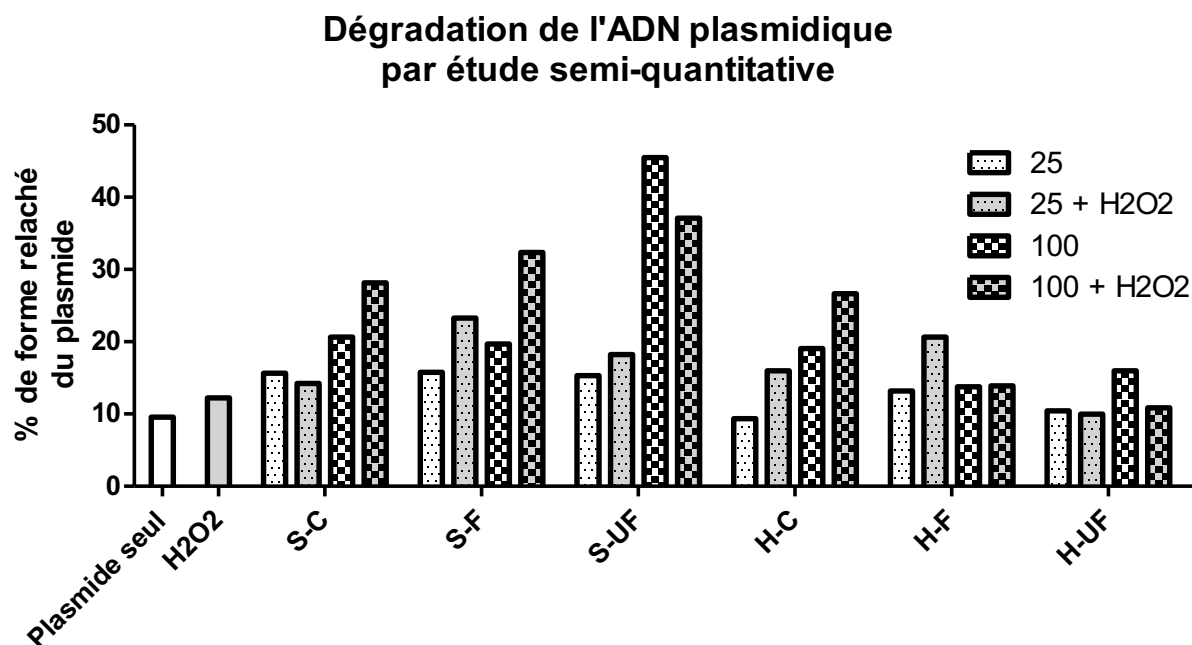


Figure 5.13 : Représentation semi-quantitative du pourcentage de forme relâchée pour chaque condition. Les plasmides sont mis en contact avec 25 ou 100 µg/mL, en présence ou en absence de 0.4mM d'H₂O₂ durant 6h.

Conclusion

L'ensemble des tests cellulaires et acellulaires effectués avec les particules de Yaoundé met en exergue leur caractère à la fois inflammatoire et oxydatif selon leur composition chimique, leur taille et la saison d'échantillonnage. Il a ainsi été étudié les biomarqueurs d'exposition (IL-6 et IL-8), les biomarqueurs d'effets d'exposition (IL-6 et IL-8, CYP1A1 et NQO-1, HO-1 et SOD-2) ainsi que le DTT et le plasmide φX174 RF1.

Parmi les cytokines étudiées, c'est l'IL-6 qui est le plus fortement induit au niveau protéique tandis qu'au niveau ARNm, l'IL-8 l'est également. La sécrétion protéique de ces cytokines est surtout due aux particules les plus fines de la saison humide riches en carbone élémentaire. Par contre, l'expression de leurs gènes est également induite par les particules grossières riches en poussières minérales.

Les gènes des enzymes du métabolisme des xénobiotiques et en particulier le CYP1A1 sont induites de façon remarquable par les fractions fines et ultrafines des particules de Yaoundé alors que la fraction grossière est sans effet quelque soit la saison considérée. Cela traduit

une présence remarquable de HAP sur ces particules. Ces résultats divergent de ceux obtenus pour l'expression des gènes des cytokines pro-inflammatoires où il a été observé un effet notable des fractions grossières et peu de différence selon les fractions (à l'exception de la fraction ultrafine en saison sèche qui était très peu réactive). Ces résultats suggèrent que la réponse pro-inflammatoire observée soit en relation avec la présence d'endotoxines.

Parmi les deux biomarqueurs de la défense anti-oxydante sélectionnés (HO-1 et SOD-2), seul l'HO-1 a répondu à l'exposition aux particules. Il a été observé des inductions avec un effet des particules ultrafines à fines indépendamment des saisons. Cette induction de HO-1 est à mettre en relation avec l'augmentation de la production intracellulaire des enzymes activées de l'oxygène induite par ces 2 classes de taille.

Le test DTT a montré que les particules de Yaoundé ne semblent pas avoir de pouvoir oxydant intrinsèque aux concentrations testées. Pour ce test, l'ensemble des fractions quelque soit leur saison de prélèvement donnent globalement les mêmes résultats. Ceci n'exclut pour autant pas la possibilité que les effets cellulaires qu'elles induisent soient liés à la production d'espèces activées de l'oxygène qui viendrait de la métabolisation des composés organiques par le CYP dont on a vu la forte induction. Par contre, l'évaluation de ce potentiel oxydant intrinsèque à l'aide du test plasmide révèle un profil différent de celui obtenu en DTT. Ce test montre une plus grande réactivité des particules de la saison sèche sur le plasmide pour toutes les fractions considérées. Pour les particules de la saison humide, les effets sont faibles hormis pour la fraction grossière.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

L'étude de la composition chimique des aérosols atmosphériques en région tropicale africaine présente une importance significative, au regard non seulement de la dynamique de cette atmosphère aux échelles régionale et globale, mais aussi des effets des aérosols sur l'environnement, le cycle hydrologique, le bilan radiatif terrestre et la santé humaine. Elle constitue également un paramètre d'entrée de première importance dans l'établissement du cycle hydrobiogéochimique dans un bassin versant. Il est nécessaire de rappeler la contribution quantitative non négligeable des aérosols des régions africaines dans le bilan global des émissions.

Ce travail de thèse s'est inscrit dans les objectifs scientifiques de deux projets : le Service d'observation INDAAF de mesure de la composition chimique atmosphérique sur différents écosystèmes en Afrique de l'Ouest et Centrale et le programme POLLution des Capitales Africaines « POLCA ».

Après la phase d'échantillonnage, il a été fait dans un premier temps, l'analyse des données collectées sur deux sites ruraux INDAAF, représentatifs des écosystèmes de forêt et de savane humide peu perturbés. Il s'agit respectivement du site de Nsimi-Zoétélé localisé dans le Sud du Cameroun (à 120 km de Yaoundé) et du site de Djougou dans le Nord du Bénin (400 km de Cotonou). Il a été ainsi déterminé la composition chimique moyenne des aérosols sur 530 et 380 échantillons prélevés hebdomadairement dans les fractions PM_{2.5} et PM₁₀ respectivement à Nsimi de mai 2004 à novembre 2009 et à Djougou de novembre 2005 à octobre 2009. Les objectifs poursuivis dans cette partie étaient : (1) de caractériser les variations saisonnières et inter-annuelles des concentrations des différentes espèces chimiques pour chaque écosystème ; (2) d'identifier les sources émettrices de chaque espèce en fonction des saisons ; (3) d'estimer la contribution de chaque groupe d'espèce par rapport à la masse totale des aérosols.

Les résultats de cette étude présentés dans les chapitres III et IV ont permis de constituer une base de données riche et originale sur la composition chimique des aérosols en région rurale tropicale africaine. Ces données sont uniques pour caractériser la composition chimique des aérosols sur des sites ruraux naturellement perturbés et essentielles pour valider les modèles d'aérosols et estimer leurs impacts environnementaux à l'échelle régionale des écosystèmes.

Dans la seconde phase de ce travail de thèse, une étude pilote a été initiée à Yaoundé, la capitale camerounaise, considérée comme représentative d'un écosystème de forêt fortement anthropisé et d'une zone urbaine africaine. Comme pour les sites ruraux, les objectifs ont été dans un premier temps de caractériser chimiquement à l'échelle saisonnière l'aérosol prélevé mensuellement de décembre 2012 à juillet 2013 et d'en déterminer les sources. En second lieu, il a été question d'étudier les réponses biologiques des cellules épithéliales humaines exposées aux aérosols de Yaoundé, afin de déterminer leur toxicité dans l'organisme humain en fonction des espèces chimiques les composant.

De manière générale, les différentes espèces déterminées dans ces études sur les deux fractions étudiées (PM_{2.5} et PM₁₀) étaient le carbone particulaire (CO et CE), les ions inorganiques dont 3 anions (NO_3^- , Cl^- et SO_4^{2-}) et 5 cations (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}), les acides organiques (CH_3CO_2^- (acétique), HCO_2^- (formique) et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalique)) et les éléments métalliques.

Aussi bien à Nsimi qu'à Djougou, la concentration totale d'aérosols est plus élevée en saison sèche qu'en saison humide bien que cet écart soit moins important à Nsimi. Par ailleurs, la concentration en aérosols est plus importante à Djougou qu'à Nsimi en saison sèche alors qu'en saison humide, c'est à Nsimi que la concentration est plus importante.

Les concentrations en CO et CE sont plus importantes à Nsimi qu'à Djougou aussi bien dans la fraction PM₁₀ que dans les PM_{2.5}. OC représente 60 à 80 % de la concentration totale en aérosol pour l'aérosol de l'écosystème forestier. Les variations saisonnières de CO et CE sont importantes quelque soit le site. Les variations interannuelles sont peu importantes à Djougou alors qu'elles sont plus marquées à Nsimi. Il a également été noté l'importance relative des poussières désertiques à Djougou que ce soit en saison sèche ou humide alors que celle-ci est plus faible à Nsimi. Les mesures indiquent des concentrations en calcium 3 à 4 fois plus élevées à Djougou qu'à Nsimi et une forte présence de l'aluminium comparé à Nsimi. Par contre, l'élément fer est plus abondant à Nsimi qu'à Djougou.

Enfin, les espèces ioniques présentent de faibles concentrations aussi bien à Nsimi qu'à Djougou même si les concentrations sont un peu plus élevées à Nsimi. Parmi les composés les plus abondants sur les deux sites, NO_3^- et SO_4^{2-} sont multipliés par un facteur 2 à Nsimi, comparé à Djougou. A Nsimi, certaines espèces sont plus abondantes en saison sèche (Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , Cl^- , HCO_2^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) et d'autres en saison des pluies (NO_3^- et SO_4^{2-}). Par contre, à

Djougou, tous les ions présentent leur maximum durant la saison sèche. Dans les deux cas, NH_4^+ ne présente pas de variations saisonnières marquées. NH_4^+ est 2 fois plus présent à Nsimi durant la saison humide qu'à Djougou. Les acides organiques sont du même ordre de grandeur avec un maximum en saison sèche sur les deux sites.

Ces résultats nous ont permis d'identifier plusieurs émetteurs d'aérosols dont les contributions varient en fonction des saisons et du site. En premier lieu, il s'agit des sources de combustion (feux de biomasse, biocombustibles, trafic). Le site de Nsimi est sous influence des feux de biomasse venus de l'hémisphère nord durant la grande saison sèche, et de l'hémisphère sud au cours de la petite saison sèche alors que le site de Djougou qui connaît une seule saison sèche, n'est impacté que par les émissions de feux issus de l'hémisphère nord. Etant donné les variations saisonnières observées, il semble que les feux domestiques utilisés tout le long de l'année par les populations comme moyens de chauffage et de cuisson dans les villages voisins jouent un rôle important. Il est à noter que les concentrations d'OC et de EC plus élevées à Nsimi qu'à Djougou pourraient également être liées à la source trafic ; Nsimi est à cheval entre trois villes à trafic moyen dont une est à 7 km environ (Zoétélé) et deux à 40 km (Mbalmayo et Sangmélina). Le site est par ailleurs plus proche de la capitale Yaoundé que Djougou de Cotonou. L'influence du caractère absorbant de lumière de la matière organique sur les concentrations de CE est non négligeable à Nsimi. En deuxième position, nous avons identifié les émissions biogéniques comme contribuant à la présence de carbone organique (CO), des acides organiques et des ions ammonium, nitrate et sulfate dans l'atmosphère dans les zones étudiées. La végétation, les températures et l'humidité relative élevées, sont à Nsimi, des paramètres expliquant l'activité biogénique présente tout le long de l'année. Durant la saison sèche, la respiration et l'abrasion du vent sur les plantes, la mise en suspension des spores, pollens et débris végétaux sont également à l'origine de CO. Pendant la saison des pluies, les sols mouillés produisent les oxydes d'azote et de soufre qui par oxydation aboutissent aux ions nitrate et sulfate respectivement. Par ailleurs, les feuilles des plantes supérieures par respiration et guttation, libèrent des ions potassium préférentiellement et dans une moindre mesure les ions calcium, magnésium, sodium. Tout le long de l'année, la décomposition bactérienne de l'urée dans les excréments des animaux est à l'origine de l'ammonium. A Djougou, les émissions biogéniques sont surtout présentes pendant la saison des pluies. Ces résultats montrent le rôle du type d'écosystème sur la formation des aérosols, la végétation de forêt

est la principale source à l'échelle globale des particules organiques atmosphériques. En troisième position, la contribution crustale a été identifiée. Les poussières terrigènes déposées sur nos sites proviennent d'une part du Sahel et du Sahara, transportées par les vents Nord-Est durant la saison sèche. De par sa situation géographique, Djougou est beaucoup plus sous influence de ces vents d'harmattan. Les poussières proviennent également d'émissions locales, par résuspension sous l'action des vents et des travaux champêtres des sols secs et décapés. La composition en éléments trace des poussières étudiées ici montre un lien fort entre la nature des sols ferralitiques c'est-à-dire riches en oxydes et hydroxydes de fer au Cameroun et riches en aluminosilicates (oxyhydroxydes d'aluminium et argiles de type kaolinite, ...) au Bénin. Enfin, les formations secondaires ont été identifiées comme étant à l'origine de CO, acide formique, NO_3^- et SO_4^{2-} . Le rapport CO/CE qui donne des informations sur la présence d'aérosol organique d'origine secondaire est plus élevé à Nsimi qu'à Djougou en toute saison. 20 à 38 % de COy serait d'origine secondaire. En effet, en zone de forêt, la végétation abondante émet des composés organiques volatiles qui peuvent être oxydés dans l'atmosphère pour former des produits ayant une pression de vapeur suffisamment basse pour se condenser sur les particules d'aérosol existantes formant ainsi des aérosols organiques secondaires tel que le carbone organique secondaire.

En ce qui concerne la zone urbaine, les concentrations totales en aérosol à Yaoundé sont très élevées ; elles sont 2 à 5 fois plus importantes qu'en site rural de Nsimi. Les concentrations enregistrées à Yaoundé pendant la saison sèche sont deux fois plus importantes qu'en saison des pluies. Mais quelque soit la saison, ces valeurs sont supérieures à la norme annuelle définie par l'OMS et qui est de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans le cas des PM10. Pendant la saison sèche, plus de la moitié de la fraction grossière est représentée par les poussières (60 %), suivi des MOP (24 %). Le modèle était le même dans la fraction fine, mais dans des proportions différentes (45 % de poussières et 33 % de MOP). Par contre, les MOP (50 %) sont les plus abondants dans la taille ultrafine. En saison humide, toutes les espèces mesurées à Yaoundé sont supérieures à Nsimi excepté les MOP dont la contribution est équivalente sur les deux sites. Il a également été montré que la composition chimique des aérosols de Yaoundé est variable en fonction des saisons et de la taille des particules.

Ce travail a permis d'évaluer l'impact de la pollution particulaire atmosphérique sur la santé des populations de Yaoundé à travers des mesures de la toxicité des aérosols. Les particules prélevées mensuellement de décembre 2012 à juillet 2013, ont été regroupées en trois classes de tailles (grossière (G), fine (F) et ultrafine (UF)) et par saison (S : sèche, H : humide) afin de mettre en exergue les différences de composition moyenne chimique dues au découpage climatique. La toxicité des aérosols a été étudiée sous deux aspects : (1) à travers la détermination de la réponse des cellules épithéliales bronchiques humaines exposées à des concentrations progressives de 1 à 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ des particules pour les différentes classes de tailles en fonction des deux saisons et (2) à travers l'analyse du lien entre espèces chimiques analysées et réponses cellulaires.

Les réactivités biologiques des particules ont été caractérisées en mesurant l'expression de biomarqueurs d'exposition pour la réponse pro-inflammatoire (les interleukines IL6 et IL8) et de biomarqueurs d'effet d'exposition pour l'expression des gènes de la réponse pro-inflammatoire (IL6 et IL8), des enzymes du métabolisme des xénobiotiques (CYP1A1 et NQO-1) et des enzymes anti-oxydantes (HO-1 et SOD-2). Il a aussi été déterminé les capacités oxydatives intrinsèques et in-vitro des particules de Yaoundé par des tests acellulaires respectivement au Dithiothréitol (DTT) et au plasmide (ϕ X174 RF1).

Des sécrétions protéiques maximales de l'IL-6 au niveau protéique induites par les particules les plus fines de la saison humide et les fines de la saison sèche ont été mesurées (facteurs d'induction de 111 et 104). Le carbone élémentaire (42 %) et les ions (29 %) dont 68 % de sulfate sont probablement les espèces chimiques mises en cause dans la taille HUF car étant les plus abondantes. Dans la taille S-F, les sécrétions sont imputables aux éléments métalliques composant les poussières. Au niveau de l'ARNm, la cytokine IL-8 est fortement induite mais avec des niveaux d'induction plus faibles. L'expression des gènes présente un schéma similaire à celui des sécrétions, et est aussi induite par les particules grossières de la saison sèche.

Les gènes des enzymes du métabolisme des xénobiotiques et en particulier le CYP1A1 sont induits de façon remarquable par les fractions fines et ultrafines des particules de Yaoundé. La plus forte induction est obtenue avec les particules S-UF enrichies en MOP, confirmant le rôle des HAP (constituants parfois majeurs des MOP). Il a été observé des inductions avec un effet des particules ultrafines à fines indépendamment des saisons.

Parmi les deux biomarqueurs de la défense anti-oxydante sélectionnés (HO-1 et SOD-2), seul l'HO-1 a répondu à l'exposition aux particules. Il a été observé une augmentation maximale de son expression en présence de particules ultrafines à fines indépendamment des saisons avec des facteurs d'induction variant entre 2,5 et 7. Cette augmentation est probablement dû au nombre de particules. Qu'il s'agisse de l'expression du métabolisme des xénobiotiques ou de l'expression des enzymes anti-oxydantes, les particules ultrafines à fines sont celles qui présentent le plus grand facteur d'induction.

Le test DTT a montré que les particules de Yaoundé ne semblent pas avoir de pouvoir oxydant intrinsèque aux concentrations testées. Par contre, l'évaluation de ce potentiel oxydant intrinsèque à l'aide du test plasmide révèle un profil différent de celui obtenu en DTT. Ce test montre une plus grande réactivité des particules de la saison sèche sur le plasmide pour toutes les fractions considérées.

Ce travail a permis d'une part de caractériser la composition chimique moyenne des aérosols atmosphériques suivant les découpages climatiques sur deux sites de fond représentatifs de deux types d'écosystèmes et d'en évaluer les sources. D'autre part, il a permis non seulement la caractérisation de la pollution particulaire dans une capitale africaine mais également d'étudier ses effets potentiels sur la santé respiratoire des populations.

Les résultats développés ici seront utilisés pour la constitution d'une base de données tout à fait originale sur les aérosols en zones rurales et urbaine du Cameroun et du Bénin. Ils seront également utiles pour d'autres études du même type à venir et à généraliser. Ils permettront enfin d'avoir les premières informations sur les liens toxicologiques entre la pollution particulaire et le développement des maladies respiratoires qui sont très récurrentes dans la capitale politique du Cameroun et même sur l'étendue du territoire.

PERSPECTIVES

Les perspectives de ce travail sont multiples étant donné l'importance des résultats obtenus dans une région où il n'existe que peu de données sur la composante aérosol.

(1) Ils vont permettre tout d'abord de valider les exercices de modélisation en cours dans le programme européen DACCWA. En effet, ce programme s'intéresse à la modélisation de la composition chimique atmosphérique dans la région ouest et central africaine pour déterminer entre autres ses impacts sur la santé humaine et sur le climat. Dans ces modèles, existent des modules d'interaction gaz-particules qui pourront être testés pour nos zones d'études que ce soit au Cameroun ou au Bénin. Par ailleurs, l'impact des différentes sources et de leurs variations interannuelles sur le bilan particulaire pourra être étudié plus précisément grâce à l'apport de la modélisation.

(2) Associé aux autres résultats du programme INDAAF pour le site de Nsimi ces résultats permettront d'effectuer des bilans de dépôts secs et humides des espèces étudiées dans ce travail afin d'étudier plus tard leurs impacts sur les écosystèmes forestiers du Cameroun.

(3) Enfin, les résultats de cette étude sont pionniers en termes d'étude du lien pollution/santé dans les milieux urbains d'Afrique. Les résultats obtenus seront comparés à ceux du programme POLCA (2007-2009) de Bamako et de Dakar et du programme DACCWA (2014-2018) d'Abidjan et de Cotonou. Ces études montrent un impact court terme des aérosols sur l'inflammation des cellules épithéliales humaines. Il convient à présent de développer ce type d'études sur le long-terme dans les villes africaines afin de renforcer l'évaluation des risques sanitaires cardio-respiratoires liés à la pollution atmosphérique en Afrique à la fois par une approche toxicologique et épidémiologique. Cette approche multidisciplinaire consistera à croiser les résultats expérimentaux physicochimiques (e.g. mesures de gaz par capteurs passifs, mesures d'aérosols en PM_{2.5}) avec les données cliniques recueillies sur le site d'étude (enquêtes épidémiologiques, suivi de cohortes, analyses toxicologiques). Ce réseau d'observation est en cours de construction pour plusieurs villes d'Afrique. Il est à noter que l'utilisation de photomètres en ville permettra d'établir le lien entre masses PM_{2.5} et valeurs d'épaisseur optique afin de pouvoir déterminer le niveau d'exposition aux particules à l'échelle régionale grâce à l'utilisation de données satellitaires. Ce programme s'il est développé s'inscrira dans le réseau international SPARTAN porté par R. Martin (U. Halifax, Canada).

Ces perspectives dans leur ensemble répondent aux objectifs scientifiques des 5 années à venir du programme international de chimie atmosphérique IGAC, programme qui a d'ailleurs créé un groupe d'étude pour l'Afrique lors de sa dernière conférence à Boulder en septembre dernier.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

- Abbas, I., Saint-Georges, F., Billet, S., Verdin, A., Mulliez, P., Shirali, P., Garcon, G., 2009.** Air pollution particulate matter (PM_{2.5})-induced gene expression of volatile organic compound and/or polycyclic aromatic hydrocarbon-metabolizing enzymes in an in vitro coculture lung model. *Toxicol In Vitro* 23, 37-46.
- Adon, M., Galy-Lacaux, C., Yoboué, V., Delon, C., Lacaux, J. P., Castera, P., Gardrat, E., Pienaar, J., Al Ourabi, H., Laouali, D., Diop, B., Sigha-Nkamdjou, L., Akpo, A., Tathy, J., Lavenu, F., and Mougin, E., 2010.** Long-term measurements of sulphur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive samplers, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 4407–4461.
- Adon, 2011.** Etude des concentrations de gaz atmosphériques et estimation des flux de dépôt sec à l'échelle des principaux écosystèmes africains. Thèse de Doctorat, Univ. Paul Sabatier, Toulouse III, France, 290 P
- Akpo, Galy-Lacaux C., Laouali D., Gardrat E., Castéra P., 2015.** Five years study of rainwater chemistry and wet deposition in the wet savanna of Djougou, Benin (West Africa). Vol 115, p110-123, *atm. Env*, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.064>.
- Albrecht B.A., 1989.** Aerosols, clouds microphysics, and fractional cloudiness, *Science*, 245, 1227-1230
- Andreae, M.O., 1983.** Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. *Science* 220, 1148–1151.
- Andreae, M.O., Browell, E.V., Garstang, M., Gregory, G.L., Harriss, R.C., Hill, G.F., Jacob, D.J., Pereira, M.C., Sachse, G.W., Setzer, A.W., Dias, P.L.S., Talbot, R.W., Torres, A.L., Wofsy, S.C., 1988.** Biomass-burning emissions and associated haze layers over Amazonia. *J. Geophys. Res.* 93, 1509–1527.
- Andreae, M. O., Chapuis, A., Cros, B., Fontan, J., Helas, G., Justice, C., Kaufman, Y. J., Minga, A., and Nganga, D., 1992.** Ozone and Aitken nuclei over Equatorial Africa: Airborne observations during DECAFE 88, *J. Geophys. Res.*, 97, 6137–6148, 1992.
- Andreae M.O., Atlas E., Cachier H., Cofer III W.R., Harris G.W., Helas G., Koppmann R., Lacaux J.P. and Ward D.E., 1996.** Trace gas and aerosol emissions from savanna fires. In: *Global Biomass Burning*, edited by J.S. Levine, MIT Press, Cambridge, 278-295.
- Andreae M. O., Merlet P., 2001.** Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 955-966.
- Artaxo, P., Maenhaut W., Storms H., Van Grieken R., 1990.** Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season, *J. Geophys. Res.*, 95, 16,971-16,985, 1990.

Artaxo P., Gerab F., Yamasoe M. A., Martins J. V., 1994. Fine mode aerosol composition in three long-term atmospheric monitoring sampling stations in the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, 99, 22,857-22,868, 1994.

Artaxo P., Martins J. V., Yamasoe M. A., Procopio A. S., Pauliquevis T. M., Andreae M. O., Guyon P., Gatti L. V., Leal A. M. C., 2002. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondonia, Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 107, 8081, doi:10.1029/2001JD000666.

Assamoi E.-M., Liousse C., 2010. A new inventory for two-wheel vehicle emissions in West Africa for 2002. *Atmospheric Environment*, 44, 3869-3996.

Baulig, A., Singh, S., Marchand, A., Schins, R., Barouki, R., Garlatti, M., Marano, F., Baeza-Squiban, A., 2009. Role of Paris PM(2.5) components in the pro-inflammatory response induced in airway epithelial cells. *Toxicology* 261, 126-135.

Bebout, G. E., Fogel, M. L., Cartigny, P., 2013. Elements - vol. 9, number 5, Nitrogen and its (biogeocosmo) chemical cycling.

Belleudi, V., Faustini, A., Stafoggia, M., Cattani, G., Marconi, A., Perucci, C.A., Forastiere, F., 2010. Impact of fine and ultrafine particles on emergency hospital admissions for cardiac and respiratory diseases. *Epidemiology* 21, 414-423.

Bieche, I., Narjoz, C., Asselah, T., Vacher, S., Marcellin, P., Lidereau, R., Beaune, P., de Waziers, I., 2007. Reverse transcriptase-PCR quantification of mRNA levels from cytochrome (CYP)1, CYP2 and CYP3 families in 22 different human tissues. *Pharmacogenet Genomics* 17, 731-742.

Billet, S., Garcon, G., Dagher, Z., Verdin, A., Ledoux, F., Cazier, F., Courcot, D., Aboukais, A., Shirali, P., 2007. Ambient particulate matter (PM2.5): physicochemical characterization and metabolic activation of the organic fraction in human lung epithelial cells (A549). *Environ Res* 105, 212-223.

Bilong P., Eno Belinga S.M. et Volkoff B., 1992. Séquence d'évolution des paysages cuirassés et des sols ferrallitiques en zones forestières tropicales d'Afrique centrale. Place des sols à horizons d'argile tachetée. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 314, Série II, 109-115.

Blanchard, D.C., 1983. The production, distribution and bacterial enrichment of the sea-salt aerosol. In *Air-Sea exchange of gases and particles.*, 407-454 pp., Reidel, Boston, USA, 1983.

Boland, S., Baeza-Squiban, A., Fournier, T., Houcine, O., Gendron, M.C., Chevrier, M., Jouvenot, G., Coste, A., Aubier, M., Marano, F., 1999. Diesel exhaust particles are taken up by human airway epithelial cells in vitro and alter cytokine production. *Am J Physiol* 276, L604-613.

Bond, T., Venkataraman, C., Masera, O., 2004. Global atmospheric impacts of residential fuels, *Energy for Sustainable Development*, 8, 20–32, 2004.

Bonsang, Cachier H., Baudet J., Andreae M. O., Helas G., 1995. Biomass burning in the tropical savannas of Ivory Coast: An overview of the field experiment Fire Of Savannas (FOS/DECAFE '91). *Atmos.Chem.*, 2 2, 195-216, 1995.

Bonvallot V., Baeza-Squiban A., Baulig A., Brulant S., Boland S., Muzeau F., et al., 2001. Organic compounds from diesel exhaust particles elicit a proinflammatory response in human airway epithelial cells and induce cytochrome p450 1A1 expression. *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.* 2001; 25(4):515-21.

Brunekreef B., Holgate S.T., 2002. Air pollution and health. *Lancet*, 360, 1233-1242.

Cachier, H., 1992. Biomass burning sources, in *Encyclopedia of the Earth Science System*, edited by N. Nierenberg, p p. 377-385, Academic, San Diego, Calif., 1992.

Cachier, H., 1998. Carbonaceous combustion aerosols. In Harrison, R.M., Van Grieken, R. Eds., *Atmospheric Particles*. Wiley, West Sussex, UK, pp. 295-34.

Cachier, H., J. Drucet, 1991. Influence of biomass burning on equatorial African rain, *Nature*, 352, 228-230, 1991.

Cachier, H., Brémond, M.P., Buat-Ménard, P., 1989. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus*, 41B, 379-390.

Cachier, H., Liousse, C., Buatmenard, P., and Gaudichet, A., 1995. Particulate content of Savanna fire emissions, *J. Atmos. Chem.* , 22 (1-2), 123-148, 1995.

Cachier, H., Liousse C., Pertuisot M.-H., Gaudichet A., Echalar F., Lacaux J.-P., 1996. African fire particulate emission and atmospheric influence, in *Biomass Burning and Global Change*, edited by J. S. Levine, pp. 428-440, MIT Press, Cambridge, Mass., 1996.

Calvo, A.I., Pont, V., Liousse, C., Dupre, B., Mariscal, A., Zouiten, C., Gardrat, E., Castera, P., Lacaux, C.G., Castro, A., Fraile, R., 2008. Chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France during CAPITOUL experiment. *Meteorol Atmos Phys*: DOI 10.1007/s00703-008-0319-2

Cao J. J., Lee S. C., Ho K. F., Zhang X. Y., Zou S. C., Fung K., Chow J. C., and Watson J. G., 2003. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta region, China during 2001 winter period, *Atmos. Environ.*, 37, 1451–1460

Carter, J.D., Ghio, A.J., Samet, J.M., Devlin, R.B., 1997. Cytokine production by human airway epithelial cells after exposure to an air pollution particle is metal-dependent. *Toxicol Appl Pharmacol* 146, 180-188.

Chow J. C., Watson J. G., Pritchett L. C., Pierson W. R., Frazier C. A., Purcell R. G., 1993. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: Description, evaluation and applications in u.S. Air quality studies, *Atmos. Environ.*, 27A, 1185–1201

Chow J. C., Watson J. G., Kuhns H., Etyemezian V., Lowenthal D. H., Crow D., Kohl S. D., Engelbrecht J. P., Green M.C., 2004. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study, *Chemosphere*, 54, 185–208

Chow J. C., L.-W. A. Chen J. G., Watson D. H., Lowenthal K. A., Magliano K., Turkiewicz and Lehrman D. E., 2006. PM_{2.5} chemical composition and spatiotemporal variability during the California Regional PM₁₀/PM_{2.5} Air Quality Study (CRPAQS), *J. Geophys. Res.*, 111, SS10S04, doi:10.1029/2005JD006457

Chung-man Ho, J., Zheng, S., Comhair, S.A., Farver, C., Erzurum, S.C., 2001. Differential expression of manganese superoxide dismutase and catalase in lung cancer. *Cancer Res* 61, 8578-8585.

Coakley J. A., Cess R. D., Yurevich F. B., 1983. The effect of tropospheric aerosols on the earth's radiation budget : A parameterization for climate models, *J. Atmos. Sci.*, 40 (1), 116 – 138

Corrigan A. L., Russell L. M., Takahama S., Äijälä M., Ehn M., Junninen H., Rinne J., Petäjä T., Kulmala M., Vogel A. L., Hoffmann T., Ebben C. J., Geiger F. M., Chhabra P., Seinfeld J. H., Worsnop D. R., Song W., Auld J., Williams J., 2013. Biogenic and biomass burning organic aerosol in a boreal forest at Hyytiälä, Finland, during HUMPPA-COPEC 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 12233-12256, doi:10.5194/acp-13-12233-2013.

Crozat G., Domergue J. L., Baudet J., Bogui V., 1978. Influence des feux de brousse sur la composition chimique des aerosols atmospheriques en Afrique de l'Ouest. *Atmos. Environ.* 12.9, 1917.

Crozat G., 1979. Sur l'émission d'un aérosol riche en potassium par la forêt tropicale. *Tellus*, 31, 52-57.

Crutzen P., Andreae M. O., 1990. Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669-1678.

Crumeyrolle S., Tulet P., Gomes L., Garcia-Carreras L., Flamant C., Parker D. J., Matsuki A., Formenti P., Schwarzenboeck A., 2011. Transport of dust particles from the Bodélé region to the monsoon layer – AMMA case study of the 9–14 June 2006 period, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 479-494, doi:10.5194/acp-11-479-2011.

D'Almeida G.A., 1986. A model for Saharan dust transport. *Journal of Climate and Applied Meteorology* 25 (7), 903–916.

D'Almeida G. A., 1987. On the variability of desert aerosol radiative characteristics, *J. Geophys. Res.*, 92 (D3), 3017-3026.

De Diego Damia A., Cortijo Gimeno J., Selma Ferrer M.J., Leon Fabregas M., Almudever Folch P., Milara Paya J., 2011. A study of the Effect of Proinflammatory Cytokines on the Epithelial Cells of Smokers, with or without COPD. Arch Bronconeumol.

Delmas R., 1982. On the emission of carbon, nitrogen and sulfur in the atmosphere during bushfires in intertropical savanna zones. Geophys. Res. Lett., 9, 761-764

Delmas R. A., et al., 1999. Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO): An overview, J. Geophys. Res., 104, 30,609-30,624, 1999.

Delmas R., Mégie G., Peuch V.H., Ancellet G., Aumont B., Beau I., Boucher O., Hauglustaine D., Laj P., Lefèvre F., et al., 2005. Physique et chimie de l'atmosphère. Editions Belin (collection échelles).

Delon C., Reeves C. E., Stewart D. J., Serca D., Dupont R., Mari C., Chaboreau J.-P., Tulet P., 2008. Biogenic nitrogen oxide emissions from soils – impact on NO_x and ozone over West Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Experiment): modeling study, Atmos. Chem. Phys., 8, 2351–2363.

Dick C. A., Singh P., Daniels M., Evansky P., Becker S., Gilmour M. I., 2003. Murine pulmonary inflammatory responses following instillation of size-fractioned ambient particulate matter. J. Toxicol. Environ. Health. A. 66:2193-2207.

Dieme D., Cabral-Ndior M., Garçon G., Verdin A., Billet S., Cazier F., Courcot D., Diouf A., Shirali P., 2012. Relationship between physicochemical characterization and toxicity of fine particulate matter (PM_{2.5}) collected in Dakar city (Senegal). Environ. Res. 113, 1-13.

Dionisio K.L., Rooney M.S., Arku R.E., Friedman A.B., Hughes A.F., Vallarino J., Agyei-Mensah S., Spengler J.D., Ezzati M., 2010. Within-neighborhood patterns and sources of particle pollution: mobile monitoring and geographic information system analysis in four communities in Accra, Ghana. Environ. Health Perspect. 118, 607-613.

Dockery D.W., Stone P.H., 2007. Cardiovascular risks from fine particulate air pollution. The New England Journal of Medicine, 356, 511-513.

Donaldson G.C., Seemungal T.A., Patel I.S., Bhowmik A., Wilkinson T.M., Hurst J.R., Maccallum P.K., Wedzicha J.A., 2005. Airway and systemic inflammation and decline in lung function in patients with COPD. Chest 128, 1995-2004.

Doumbia T., 2012. Caractérisation physico-chimique de la pollution atmosphérique urbaine en Afrique de l'Ouest et étude d'impact sur la santé. Thèse Doctorat, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France

Duan F.K., He K.B., Ma Y.L., Yang F.M., Yu X.C., Cadle S.H., Chan T. and Mulawa P.A., 2006. Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China: 2001-2002. Science of the Total Environment 355, 264-275.

Echalar F., Gaudichet A., Cachier H. and Artaxo P. 1995. Aerosols emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes. *Geophys.Res. Lett.*,22, 3039-3042.

Echalar F., Artaxo P., Martins J. V., Yamasoe M., Gerab F., Maenhaut W., Holben B., 1998. Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment, *J. Geophys. Res.*, 103, 31,849.

Erickson D. J., Duce R. A., 1988. On the global flux of atmospheric sea salt, *J. Geophys.Res.*, 93, 14,079– 14,088.

Fanou L.A., Mobio T.A., Creppy E.E., Fayomi B., Fustoni S., Moller P., Kyrtopoulos S., Georgiades P., Loft S., Sanni A., Skov H., Ovrebo S., Autrup H., 2006. Survey of air pollution in Cotonou, Benin-air monitoring and biomarkers.*The Science of the Total Environment* 358, 85-96.

Faure P., 1977. Notice explicative no 66, carte pedologique de reconnaissance de la république populaire du Benin au 1/200.000, feuille de Djougou.

Favez O., Cachier H., Chabas A., Ausset P., Lefèvre R.A., 2006. Crossed optical and chemical evaluations of modern glass soiling in various European urban environments.*Atmospheric Environment*, 40, 7192-7204.

Favez O., 2008. Caractérisation physico-chimique de la pollution particulaire dans des mégapoles contrastées. Thèse Docotorat, Univ. Paris 7 - Denis Diderot, France

Formenti P., Rajot J. L., Desboeufs K., Saïd F., Grand N., Chevaillier S., Schmechtig C., 2011. Airborne observations of mineral dust over western Africa in the summer Monsoon season: spatial and vertical variability of physico-chemical and optical properties, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6387-6410, doi:10.5194/acp-11-6387-2011, 2011.

Fredenburgh L.E., Perrella M.A., Mitsialis S.A., 2007. The role of heme oxygenase-1 in pulmonary disease. *Am J Respir Cell Mol Biol* 36, 158-165.

Freydier R., 1997. Chimie des précipitations en Afrique intertropicale: cations et anions majeurs, éléments traces et acides organiques. Thèse de Doctorat, Univ Paul Sabatier Toulouse, 209p.

Freydier R., Dupré B., Lacaux J.P., 1997. Precipitation chemistry in intertropical Africa.*Atmos. Environ.*

Fine M.P., Cass G. R., Simoneit B. R. T., 2004. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States. *Environmental Engineering Science*, 21 (3), 387-409.

Fung K.K., Chow J.C., Watson J.G., 2002. Evaluation of CO/CE speciation by thermal manganese dioxide oxidation and the IMPROVE method. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52 (11), 1333-1341.

Gaudichet A, Echalar F, Chatenet B., Quisefit J.P., Malingre G., Cachier H., Buat-Menard P., Artaxo P., Maenhaut W., 1995. Trace elements in tropical african savanna biomass burning aerosols. *J. Atmos. Chem.*, 22, 19-39.

GIEC/IPCC, 2001. Bilan 2001 des changements climatiques : les éléments scientifiques. Rapport du Groupe de travail I du GIEC, contribution du Groupe de travail I au 3e rapport d'évaluation du GIEC : www.ipcc.ch/pub/reports.htm.

GIEC/IPCC, 2007. Climate Change; Impacts, Adaptation and Vulnerability. In M. L. Parry, O. F. Canziani, J. P. Palutikof, P. J. van der Linden et C. E. Hanson (éd.). Contribution du Groupe de travail II au Quatrième rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni.

GIEC/IPCC, 2013. Changements climatiques 2013, les éléments scientifiques : Contribution du Groupe de travail I au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental Sur l'évolution du climat Résumé. [www.ipcc.ch; www.climatechange2013.org](http://www.ipcc.ch;www.climatechange2013.org).

Guillaume B., Liousse C., Rosset R., Cachier H., Bessagnet B., Velthoven P. V., Poisson N., 2007. Global modelling of internally mixed size-resolved inorganic/organic aerosols with a focus on carbonaceous components. *Tellus, B*, 9, 283–302.

Guinot B., Cachier H., Oikonomou K., 2007. Geochemical perspectives from a new chemical aerosol mass closure. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1657-1670.

Guinot B., 2006. Etude physico-chimique des aérosols anthropique et de ses évolutions à Pékin. Thèse de doctorat de l'Université de Paris 7 (spécialité chimie atmosphérique).

Hansen J., Sato M., Ruedy R., 1997. Radiative forcing and climate response, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D6), 6831 – 6864.

Harju T., Kaarteenaho-Wiik R., Sirvio R., Paakko P., Crapo J.D., Oury T.D., Soini Y., Kinnula V.L., 2004. Manganese superoxide dismutase is increased in the airways of smokers' lungs. *Eur Respir J* 24, 765-771.

Harrison R.M., Smith D.J., Kibble A.J., 2004. What is responsible for the carcinogenicity of PM2.5 *Occup Environ Med* 61, 799-805.

Haywood, J., Boucher O., 2000. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review, *Reviews of Geophysics*, 38, (4), 513 – 543.

Haywood J. M., Pelon J., Formenti P., Bharmal N., Brooks M., Capes G., Chazette P., Chou C., Christopher S., Coe H., Cuesta J., Derimian Y., Desboeufs K., Greed G., Harrison M., Heese B., Highwood E. J., Johnson B., Mallet M., Marticorena B., Marsham J., Milton S., Myhre G., Osborne S. R., Parker D. J., Rajot J.-L., Schulz M., Slingo A., Tanre D., Tulet P., 2008. Overview of the Dust and Biomass-burning Experiment and African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observing Period-0, *J. Geophys. Res.*, 113, D00C17, doi:10.1029/2008JD010077

Helas G., et al., 1995. Ozone production due to emissions from vegetation burning, *J. Atmos. Chem.*, 22, 163– 174, 1995.

Hetland R.B., Cassee F.R., Lag M., Refsnes M., Dybing E., Schwarze P.E., 2005. Cytokine release from alveolar macrophages exposed to ambient particulate matter: heterogeneity in relation to size, city and season. *Part Fibre Toxicol* 2, 4.

Hildermann L.M., Markowski G.R., Cass G.R., 1991. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environ SciTechnol* 25, 744–759

Hoenig M., 2001. Preparation steps in environmental trace element analysis -- facts and traps. *Talanta*, 54(6): 1021.

Ishii H., Fujii T., Hogg J.C., Hayashi S., Mukae H., Vincent R., van Eeden S.F., 2004. Contribution of IL-1 beta and TNF-alpha to the initiation of the peripheral lung response to atmospheric particulates (PM10). *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol* 287, L176-183.

Jalava P.I., Salonen R.O., Halinen A.I., Penttinen P., Pennanen A.S., Sillanpa, M., Sandell E., Hillamo R., Hirvonen M.R., 2006. In vitro inflammatory and cytotoxic effects of size-segregated particulate samples collected during long-range transport of wildfire smoke to Helsinki. *Toxicol Appl Pharmacol* 215, 341-353.

Junker C., Liousse C., 2008. A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 (5), 1195–1207.

Katanoda K., Sobue T., Satoh H., Tajima K., Suzuki T., Nakatsuka H., Takezaki T., Nakayama T., Nitta H., Tanabe K., Tominaga S., 2011. An association between long-term exposure to ambient air pollution and mortality from lung cancer and respiratory diseases in Japan. *J Epidemiol* 21, 132-143.

Kelly F.J., Fussell J.C., 2012. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmos. Environ.* 60, 504-526.

Kerminen V.-M., Hillamo R.E., Teinila K., Pakkanen T., Allegrini I. Sparapani R., 2001. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols. *Atmospheric Environment*, 35: 5255-5265.

Khan M.F., Shirasuna Y., Hirano K., Masunaga S., 2010. Characterization of PM2.5, PM2.5-10 and PM> 10 in ambient air, Yokohama, Japan. *Atmos. Res.* 96, 159-172.

Khoder M.I., 2002. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere*, 49, 675-684.

Kiehl J., Briegleb B., 1993. The relative roles of sulfate aerosols and green house gases in climate forcing *Science*, 260,311-314.

Kobayashi Y., 2008. The role of chemokines in neutrophil biology. *Front Biosci* 13, 2400-2407.

Komkoua Mbienda, A. J., Tchawoua, C., Vondou, D. A., Choumbou, P. C., Kenfack Sadem, Dey, S., 2017. Impact of anthropogenic aerosols on climate variability over Central Africa by using a regional climate model. *Int. J. Climatol.* **37**: 249–267

Kouassi K.S., Billet S., Garçon G., Verdin A., Diouf A., Cazier F., Djaman J., Courcot D., Shirali P., 2010. Oxidative damage induced in A549 cells by physically and chemically characterized air particulate matter (PM_{2.5}) collected in Abidjan, Côte d'Ivoire. *J. Appl. Toxicol.* 30, 310-320.

Kunzli N., Ackermann-Lieblich U., Brandli O., Tschopp J.M., Schindler C., Leuenberger P., 2000. Clinically "small" effects of air pollution on FVC have a large public health impact. Swiss Study on Air Pollution and Lung Disease in Adults (SAPALDIA) - team. *Eur Respir J* 15, 131-136.

Lacaux J .P., Cachier H., Delmas R. A.,1993. Biomass burning in Africa: An overview of its impact on atmospheric chemistry in *Fire in the Environment: The Ecological and Climatic Influence of Vegetation Fires*, edited by P. J. Crutzen and J. G. Goldammer John Wiley, New-York, 1993.

Lacaux, J. P., Brustet, J. M., Delmas, R., Menaut, J. C., Abbadie, L., Bonsang, B., Cachier, H., Baudet, J., Andreae, M. O., Helas G., 1995. Biomass burning in the tropical savannas of Ivory Coast : an overview of the field experiment fire of savannas (FOS/DECAFE 91), *J. Atmos. Chem.*, 22, 195–216, 1995.

Laouali, D., Galy-Lacaux, C., Diop, B., Delon, C., Orange, D., Lacaux, J. P, Akpo, A., Lavenu, F., Gardrat, E., and Castera, P., 2012. Long term monitoring of precipitation chemical composition and wet deposition over three Sahelian savannas. *Atmospheric Environment*, 50 (2012) 314-327.

Lauer, F.T., Mitchell, L.A., Bedrick, E., McDonald, J.D., Lee, W.Y., Li, W.W., Olvera, H., Amaya, M.A., Berwick, M., Gonzales, M., Currey, R., Pingitore, N.E., Burchiel, S.W., 2009. Temporal-spatial analysis of U.S.- Mexico border environmental fine and coarse PM air sample extract activity in human bronchial epithelial cells. *Toxicol Appl Pharmacol* 238, 1-10.

Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., L'éon, J. F., Mahowald, N. M., 2008. Modeling mineral dust emissions from the Sahara desert using new surface properties and soil database, *J. Geophys. Res.*, 113, SS14218, doi:10.1029/2007JD009484.

Lefeivre, B., 1993. Etude expérimentale et par modélisation des caractéristiques physiques et chimiques des précipitations collectées en forêt équatoriale africaine, Thèse Doctorat, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France.

Leon, J-F., 2000. Evaluation de l'impact radiatif des aérosols d'origine anthropique à l'échelle régionale grâce à une synergie instrumentale entre télédétection et mesures in-situ, Thèse de l'Université Paris 7, Paris, France.

Levine, J. S., 1991. Global Biomass Burning Atmospheric Climatic and Biospheric Implications MIT Press, Cambridge, Mass.

Lioussse, C., Cachier, H., 1992. Measurement of black carbon aerosols in the atmosphere of two different source regions: Real time data for the Paris region and a savanna site of the Ivory Coast, Environmental Technology Vol. 13 , Iss. 10.

Lioussse, C., Galy-Lacaux, C., 2010. Pollution urbaine en Afrique de l'Ouest, La Météorologie, n°71, novembre 2010.

Lioussse C, Galy C., 2010. Western african aerosols modelling with updated biomass burning emission inventories in the frame of the AMMA-IDAF program. Atmos Chem Phys Discuss 2010, 10:7347–7382.

Lioussse, C., Devaux C., Dulac F., Cachier H., 1995. Aging of savanna biomass burning aerosols : consequences on their optical properties, Journal of Atmospheric Chemistry, 22, 1-17, 1995.

Lioussse C., Penner J.E., Chuang C., Walton J.J., Eddleman H., 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. J Geophys Res 100: 19411–32

Lioussse C., Michel C., Bessagnet B., Cachier H., Rosset R., 2005. 0-D-Modelling of carbonaceous aerosols over greater paris focusing on the organic particle formation. J Atmos Chem 51: 207–21.

Lioussse C., Guillaume B., Grégoire J.M., Mallet M., Galy C., Pont V., et al., 2010. Western African aerosols modelling with updated biomass burning emission inventories in the frame of the AMMA-IDAF program. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions. 2010;10(3):7347-82.

Lioussse C., Assamoi E., Criqui P., Granier C., Rosset R., 2014. African combustion emission explosive growth from 2005 to 2030, Environ.Res. Lett.9035003 [doi:10.1088/1748-9326/9/3/035003](https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/3/035003).

Lippmann, M., Ito, K., Nadas, A., Burnett, R.T., 2000. Association of particulate matter components with daily mortality and morbidity in urban populations. *Res Rep Health Eff Inst*, 5-72, discussion 73-82.

Lovejoy, T.E., Hannah, L., 2006. Climate change and biodiversity. Yale University Press.

Mahowald, N.M, Kohfeld, K., Hansson, M., Balkanski, Y., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Schulz, M., Rodhe, H., 1999. Dust sources and deposition during the last glacial maximum and current climate: a comparison of model results with paleo data from ice cores and marine sediments. *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* 104 (SS13), 15895–15916.

Maenhaut W., Salma H., Caftneyer J., Annegarn H. J., Andreae M. O., 1996. Regional atmospheric aerosol composition and sources in the eastern Transvaal, South Africa, and impact of biomass burning, *J. Geophys. Res.*, 101, 23,631– 23,650.

Maenhaut w., Akilimali, 1987. Study of the atmospheric aerosol composition in equatorial Africa using PIXE as analytical technique. *Nucl. Instrum. Methods*, B22, 254-258

Malavelle, F., Pont, V., Solmon, F., Mallet, M., Leon, J.-F., Lioussé, C., 2009. Regional radiative impacts of mixed dust and carbonaceous aerosols over West Africa during AMMA experiment, 3rd international AMMA conference, Ouagadougou, July 2009.

Mallet, M., Pont, V., Lioussé, C., Gomes, L., Pelon, J., Osborne, S., Haywood, J., Dubuisson, P., Roger, J. C., Mariscal, A., Thouret, V., Goloub, P., 2008. Aerosol direct radiative forcing on Djougou (Benin) during the AMMA dry season experiment, *J. Geophys. Res.*, 113, D00C01, doi:10.1029/2007JD009419.

Marticorena B., Chatenet B., Rajot J. L., Traore S., Coulibaly M., Diallo A., Kone I., Maman A., NDiaye T., ZakouA., 2010. Temporal variability of mineral dust concentrations over West Africa: analyses of a pluriannual monitoring from the AMMA Sahelian Dust Transect. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8899–8915.

Masuda, A., Longo, D.L., Kobayashi, Y., Appella, E., Oppenheim, J.J., Matsushima, K., 1988. Induction of mitochondrial manganese superoxide dismutase by interleukin 1. *FASEB J* 2, 3087-3091.

Matcheubou A., Elambo Nkeng G., Tsalefac M., Tamo Tatietse T., 2009. Problématique de la gestion urbaine et de la pollution de l'air en milieu urbain: le cas de Yaoundé. *AJST*, Vol. 10, No.1: June, 2009

Maurizot P., Abessolo A., Feybesse J.L., Johan Lecomte P., 1986. Etude de prospection minière du Sud-Ouest Cameroun. Synthèse des travaux de 1978 à 1985. Rapport de BRGM 85, 274p.

Merbitz, H., Buttstädt, M., Michael, S., Dott, W., Schneider, C., 2012. GIS-based identification of spatial variables enhancing heat and poor air quality in urban areas. *Appl. Geogr.* 33, 94-106.

Mkoma S.L., 2008. Physico-Chemical characterization of atmospheric aerosols in Tanzania, with emphasis on the carbonaceous aerosol components and on chemical mass closure. Ph.D Dissertation, Gent University, Gent, Belgium, 182p.

Mmari A.G., Potgieter-Vermaak S.S., László Bencs, McCrindle R.I., Grieken R.V., 2013. Elemental and ionic components of atmospheric aerosols and associated gaseous pollutants in and near Dar es Salaam, Tanzania. *Atmospheric Environment* Vol 77 (2013), 51-61.

Mochida, M., Umemoto, N., Kawamura, K., Lim, H.-J., Turpin, B. J., 2007. Bimodal size distributions of various organic acids and fatty acids in the marine atmosphere: Influence of anthropogenic aerosols, Asian poussières, and sea spray off the coast of East Asia, *J. Geophys. Res.*, 112, SS15209, doi:10.1029/2006JD007773.

Novakov T., Andreae M. O., Gabriel R., Kirchstetter T., Mayol-Bracero O., Ramanathan V., 2000. Origin of carbonaceous aerosols over the tropical Indian Ocean: Biomass burning or fossil fuels?, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 4061-4064.

Nyeck B., Bilong P., Eno Belinga S.M., Volkoff B., 1993. Séquence d'évolution de sols sur granite dans le Sud Cameroun. Cas des sols de Zoetele. *Ann. Fac. Sc., Univ. Yaoundé I, H.S.I Chimie-Sciences de la Terre*, 254-277.

Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Forstner, H.J.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997. Aromatics, Reformulated Gasoline, and Atmospheric Organic Aerosol Formation. *Environ Sci Technol* 31 (7), pp 1890–1897 DOI: 10.1021/es960535I.

Osornio-Vargas, A.R., Bonner, J.C., Alfaro-Moreno, E., Martinez, L., Garcia-Cuellar, C., Ponce-de-Leon Rosales, S., Miranda, J., Rosas, I., 2003. Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition. *Environ Health Perspect* 111, 1289-1293.

Ostro, B., Roth, L., Malig, B., Marty, M., 2009. The effects of fine particle components on respiratory hospital admissions in children. *Environ Health Perspect* 117, 475-480.

Ozer, P., 2001. Les lithometeoires en region sahelienne. *International Journal of Tropical Ecology and Geography* 24, 1–317.

Pelon, J., Mallet, M., Mariscal, A., Goloub, P., Tanre, D., Bou Karam, D., Flamant, C., Haywood, J., Pospichal, B., Victori, S., 2008. Microlidar observations of biomass burning aerosol over Djougou (Benin) during African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observation Period 0: Dust and Biomass-Burning Experiment, *J. Geophys. Res.*, 113, D00C18, doi:10.1029/2008JD009976.

Perrone, M.G., Gualtieri, M., Ferrero, L., Lo Porto, C., Udisti, R., Bolzacchini, E., Camatini, M., 2010. Seasonal variations in chemical composition and in vitro biological effects of fine PM from Milan. *Chemosphere* 78, 1368-1377.

Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J., Heyder, J., 1997. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *Am J Respir Crit Care Med* 155, 1376-1383.

Pincus, R., Baker M., 1994. Effect of precipitation on the albedo susceptibility of clouds in marine boundary layers, *Nature*, vol. 372, pp. 250-252

Pio, C.A., Ramos, M.M., Duarte, A.C., 1998. Atmospheric aerosol and soling of external surfaces in an urban environment. *Atmospheric Environment* 32, 1979–1989.

Pope, C.A., Schwartz, J., Ransom, M.R., 1992. Daily mortality and PM10 pollution in Utah Valley. *Arch Environ Health* 47, 211-217.

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. *JAMA* 287, 1132-1141.

Pope, C.A., 2007. Mortality effects of longer term exposures to fine particulate air pollution: review of recent epidemiological evidence. *Inhal Toxicol* 19 Suppl 1, 33-38.

Pope, C.A., Ezzati, M., Dockery, D.W., 2009. Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States. *N Engl J Med* 360, 376-386.

Prester T., Talalay P., Alam J., Ahn Y.I., Lee P.J., Choi A.M., 1995. Parallel induction of heme oxygenase-1 and chemoprotective phase 2 enzymes by electrophiles and antioxidants: regulation by upstream antioxidant-responsive elements (ARE). *Mol. Med.* 1995;1(7):827-37.

Prospero, J.M., 1996. The atmospheric transport of particles to the ocean. In Ittekkot, V., Schaefer, P., Honjo, S., Depetris, P.J. (Eds.), *Particle Flux in the Ocean*. John Wiley and Sons, Chichester, pp. 19–52.

Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Dell’Acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., 2004. Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 889-902.

Raaschou-Nielsen, O., Andersen, Z.J., Hvidberg, M., Jensen, S.S., Ketzel, M., Sørensen, M., Loft, S., Overvad, K., Tjønneland, A., 2011. Lung cancer incidence and long-term exposure to air pollution from traffic. *Environ. Health Perspect.* 119, 860-865.

Rahman, I., Biswas, S.K., Kode, A., 2006. Oxidant and antioxidant balance in the airways and airway diseases. *Eur J Pharmacol* 533, 222-239.

Ramanathan, V., Crutzen P. J., Kiehl J. T., Rosenfeld D., 2001. Aerosol, Climate and the Hydrological Cycle, *Science*, 294, 2119-2124.

Reeves C. E., Formenti P., Afif C., Ancellet G., Attié J.-L., Bechara J., Borbon A., Cairo F., Coe H., Crumeyrolle S., Fierli F., Flamant C., Gomes L., Hamburger T., Lambert C., Law K. S., Mari C., Jones R. L., Matsuki A., Mead M. I., Methven J., Mills G. P., Minikin A., Murphy J. G., Nielsen J. K., Oram D. E., Parker D. J., Richter A., Schlager H., Schwarzenboeck A., Thouret V., 2010. Chemical and aerosol characterization of the troposphere over West Africa during the monsoon period as part of AMMA. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7575–7601

Richman-Eisenstat, J.B., Jorens, P.G., Hebert, C.A., Ueki, I., Nadel, J.A., 1993. Interleukin-8: an important chemoattractant in sputum of patients with chronic inflammatory airway diseases. *Am J Physiol* 264, L413-418.

Rosenfeld, D., 1999. TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3105–3108.

Rudolph J., Khedim A., Koppmann R., Bonsang B., 1995. Field study of the emissions of methylchloride and other halocarbons from biomass burning in western Africa, *d. Atmos. Chem.*, 22, 67-80.

Ruellan, S., Cachier, H., Gaudichet, A., Masclet, P., Lacaux, J. P., 1999. Airborne aerosols over central Africa during the Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(SS23), 30673-30690

Santoir C., Bopda A., 1995. Atlas régional Sud-Cameroun. Ed. ORSTOM, 53 p. + 21 planches.

Sciare J., Oikonomou K., Cachier H., Mihalopoulos N., Andreae M. O., Maenhaut W. *et al.*, 2005. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5: 2253–2265.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., 2001. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 4. C1-C27 Organic Compounds from Cooking with Seed Oils. *Environmental Science & Technology*, 36(4), 567-575.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., 2002. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1169-1180.

Schütz L., Jaenicke R., 1981. Saharan dust transport over the north atlantic Ocean, in *Desert Dust : Origin, Characteristics and effects on Man*, edited by T.L. Pewe, Spec. Pap. 186, pp. 87-100, Geol. Soc. AM. Boulder, Colorado, 1981.

Schwartz, D.A., Thorne, P.S., Yagla, S.J., Burmeister, L.F., Olenchock, S.A., Watt, J.L., Quinn, T.J., 1995. The role of endotoxin in grain dust-induced lung disease. *Am J Respir Crit Care Med* 152, 603-608.

Segalen P., 1967. Les sols et la géomorphologie du Cameroun. Cah.Orstom, sér.Pédol.,vol. V, 4, 254-277.

Seiler W., Crutzen P. J., 1980. Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning.Climatic Change 2, 207-247, 1980.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. In: Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. J. Wiley, New York.

Sigha-Nkamdjou, L., Galy-Lacaux, C., Pont, V., Richard, S., Sighoumnou, D., Lacaux, J. P., 2003. Rainwater chemistry and wet deposition over the equatorial forested ecosystem of Zoetele (Cameroon), J. Atmos. Chem., 46, 173–198, 2003.

Simoneit, B. R. T., 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport.Intern. J. Env. Anal.Chem.,23, 207- 237.

Sly, P.D., Brennan, S., Gangell, C., de Klerk, N., Murray, C., Mott, L., Stick, S.M., Robinson, P.J., Robertson, C.F., Ranganathan, S.C., (AREST-CF), A.R.E.S.T.f.C.F., 2009. Lung disease at diagnosis in infants with cystic fibrosis detected by newborn screening.Am J Respir Crit Care Med 180, 146-152.

Smith, K.R., Veranth, J.M., Hu, A.A., Lighty, J.S., Aust, A.E., 2000. Interleukin-8 levels in human lung epithelial cells are increased in response to coal fly ash and vary with the bioavailability of iron, as a function of particle size and source of coal. Chem Res Toxicol 13, 118-125.

Solmon F., Mallet, M., Elguindi, N., Giorgi, F., Zakey, A., Konare, A., 2008. Dust aerosol impact on regional precipitation over western Africa, mechanisms and sensitivity to absorption properties, Geophys. Res. Lett., 35, L24705, doi:10.1029/2008GL035900.

Sportisse, B., 2008. Pollution atmosphérique : Des processus à la modélisation, collection « Ingénierie et développement durable », Springer, 345 p.

Stieb, D.M., Judek, S., Burnett, R.T, 2002. Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality: Effects of gases and particles and their influence of cause of death, age and season, J. Air & Manage. Assoc., 52, 470–484, 2002.

Suchel J.B. 1987. Les climats du Cameroun. Thèse. Doc. d'Etat, Univ. de Bordeaux III, France, 1186 p.

Sun, H., Shamy, M., Kluz, T., Muñoz, A.B., Zhong, M., Laulicht, F., Alghamdi, M.A., Khoder, M.I., Chen, L.-C., Costa, M., 2012. Gene expression profiling and pathway analysis of human bronchial epithelial cells exposed to airborne particulate matter collected from Saudi Arabia. Toxicol. Appl. Pharmacol. 265, 147-157.

Swap, R., Garstang M., Greco S., Talbot R., Kallberg P., 1992. Saharan dust in the Amazon basin, Tellus, Ser. B, 44, 133– 149, doi:10.1034/j.1600-0889.1992.t01-1-00005.x.

Tegen, I., Fung, I., 1994. Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness, *J. Geophys. Res.*, 99, 22897–22914.

Tegen, I., Fung, I., 1995. Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification, *J. Geophys. Res.* 100, 18707-18726.

Tegen, I., Lacis, A. A., Fung, I., 1996. The influence of mineral aerosol from disturbed soils on the global radiation budget, *Nature*, 330, 419-422.

Tegen I., Hollrig P., Chin M., Fung I., Jacob D., Penner J., 1997. Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: Estimates from model results, *J. Geophys. Res.*, 102, 23,895-23,915.

Tegen, I., Werner M., Harrison S., Kohfeld K., 2004. Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L05105, doi:10.1029/2003GL019216.

Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K., Samara, C., 2010. Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites. *Atmos. Environ.* 44, 2231–2239.

Torfs, K., van Grieken, R., 1997. Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. *Atmospheric Environment* 31: 2179-2192

Tulet, P., Mallet, M., Pont, V., Pelon, J., Boone, A., 2008. The 7–13 March 2006 dust storm over West Africa: Generation, transport, and vertical stratification. *J Geophys Res.*, 113, D00C08, doi:10.1029/2008JD009871

Tummon, F., Solmon F., Liousse C., Tadrass M., 2010. Simulation of the direct and semidirect aerosol effects on the southern Africa regional climate during the biomass burning season, *J. Geophys. Res.*, 115, SS19206, doi:10.1029/2009JD013738.

Turner, M.C., Krewski, D., Pope 3rd, C.A., Chen, Y., Gapstur, S.M., Thun, M.J., 2011. Long-term ambient fine particulate matter air pollution and lung cancer in a large cohort of never-smokers. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 184, 1374-1381.

Turpin B.J., Cary R.A., Huntzicker J.J., 1990. An in-situ, time-resolved analyzed for aerosol organic and elemental carbon. *Aerosol Sci Technol* 12: 161–171

Turpin B.J., Huntzicker J.J., 1991. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles Basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmos Environ* 29: 3527–3544

Turpin B.J., Huntzicker J.J., 1995. Identification of secondary aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos Environ* 29: 3527–3544

Twomey, S. A., 1974. Pollution and the planetary albedo, *Atmospheric Environment*, 8, 1251-1256

Twomey, S., 1977. The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds, *Journal of the Atmospheric Science*, 34, 1149-1152.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2004. Air quality criteria for particulate matter. Publication EPA/600/P-99/002aF. Research Triangle Park, NC: USEPA Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment – RTP Office.

Val, S., Liousse, C., Doumbia, T., Galy-Lacaux, C., Cachier, H., Marchand, N., Badel, A., Gardrat, E., Sylvestre, A., Baeza-Squiban, A., 2013. Physico-chemical characterization of African urban aerosols (Bamako in Mali and Dakar in Senegal) and their toxic effects in human bronchial epithelial cells: description of a worrying situation. *Particle and Fibre Toxicology* 2013, 10:10

Vlahos, R., Bozinovski, S., Hamilton, J.A., Anderson, G.P., 2006. Therapeutic potential of treating chronic obstructive pulmonary disease (COPD) by neutralising granulocyte macrophage-colony stimulating factor (GM-CSF). *Pharmacol Ther* 112, 106-115.

Vet R., Artz R.S., Carou S., Shaw M., Chul-Un Ro, Aas W., Baker A., Bowersox V.C., Dentener F., Galy-Lacaux C., Hou A., Pienaar J.J., Gillett R., Forti M.C., Gromov S., Hara H., Khodzer T., Mahowald N.M., Nickovic S., Rao P.S.P., Reid N.W., 2014. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.060>. *Atmospheric Environment* vol 93, p 3-100.

Walston J.D., Fallin M.D., Cushman M., Lange L., Psaty B., Jenny N., Browner W., Tracy R., Durda P., Reiner A., 2007. IL-6 gene variation is associated with IL-6 and C-reactive protein levels but not cardiovascular outcomes in the Cardiovascular Health Study. *Hum Genet* 122, 485-494.

Watson J.G., Chow J.C., Fujita E.M., 2001. Review of volatile organic compounds source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment* 35, 1567–1584.

Watson J.G., Cho J.C., 2002. Comparison and evaluation of insitu and filter carbon measurements at the Fresno Supersite. *Journal of Geophysical Research* 107 (SS21), ICC3-1-ICC3-15.

Wedzicha J.A., Seemungal T.A., MacCallum P.K., Paul E.A., Donaldson G.C., Bhowmik A., Jeffries D.J., Meade T.W., 2000. Acute exacerbations of chronic obstructive pulmonary disease are accompanied by elevations of plasma fibrinogen and serum IL-6 levels. *Thromb Haemost* 84, 210-215.

Whitlock J.P., 1999. Induction of cytochrome P4501A1. *Annu Rev Pharmacol Toxicol* 39, 103-125.

WHO, 2006. Air quality guidelines, global update 2005, World Health Organization regional office for Europe, Copenhagen, 484.

Wichmann, H.E., Spix, C., Tuch, T., Wolke, G., Peters, A., Heinrich, J., Kreyling, W.G., Heyder, J., 2000. Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany part I: role of particle number and particle mass. *Res Rep Health Eff Inst*, 5-86; discussion 87-94.

Wong, G.H., Goeddel, D.V., 1988. Induction of manganoous superoxide dismutase by tumor necrosis factor: possible protective mechanism. *Science* 242, 941-944.

Wong T.W., Tam W.S., Yu T.S., Wong A.H., 2002. Associations between daily mortalities from respiratory and cardiovascular diseases and air pollution in Hong Kong. *China Occup Environ Med* 2002; 59(1):30—5.

Yang, K.X., Swami, K. and Husain, L., 2002. Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(1): 73.

Yang, H., Yu, J.Z., Ho, S.S.H., Xu, J.H., Wu, W.S., Wan, C.H., Wang, X.D., Wang, X.R., Wang, L.S., 2005. The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM_{2.5} in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* 39, 3735–3749.

Yende, S., Tuomanen, E.I., Wunderink, R., Kanaya, A., Newman, A.B., Harris, T., de Rekeneire, N., Kritchevsky, S.B., 2005. Preinfection systemic inflammatory markers and risk of hospitalization due to pneumonia. *Am J Respir Crit Care Med* 172, 1440-1446.

Yende, S., Waterer, G.W., Tolley, E.A., Newman, A.B., Bauer, D.C., Taaffe, D.R., Jensen, R., Crapo, R., Rubin, S., Nevitt, M., Simonsick, E.M., Satterfield, S., Harris, T., Kritchevsky, S.B., 2006. Inflammatory markers are associated with ventilatory limitation and muscle dysfunction in obstructive lung disease in well functioning elderly subjects. *Thorax* 61, 10-16.

Yi Li, Schwandner, F.M., Sewell, H.J., Zivkovich, A., Tigges, M., Raja, S., Holcomb, S., Molenar, J.V., Sherman, L., Archuleta, C., Lee, T., Collett, J.F., 2014. Observations of ammonia, nitric acid, and fine particles in a rural gas production region. *Atmospheric Environment* 83 : 80-89

Yoon, J.H., Rasch, P.J., Wang, H., Vinoj V., Ganguly, D., 2016. The role of carbonaceous aerosols on short-term variations of precipitation over North Africa. *Atmos. Sci. Let.* **17**: 407–414. DOI: 10.1002/asl.672

Zanobetti, A., Bind, M.A., Schwartz, J., 2008. Particulate air pollution and survival in a COPD cohort. *Environ Health* 7, 48.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe 1 : DETERMINATION D'UNE NOUVELLE METHODE DE MISE EN SOLUTION DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES PRELEVES SUR FILTRES TEFLON

La détermination au spectromètre de masse (ICP-MS) des concentrations éléments métalliques en traces contenus dans les aérosols atmosphériques, est toujours précédée par la solubilisation des particules.

La méthode de solubilisation sur plaques chauffantes jusque là utilisée en salle blanche (Figure A1.1) du laboratoire de Géosciences et Environnement de Toulouse (GET) s'étant avérée inadéquate, une nouvelle méthode aux micro-ondes a été définie par Thierno Doumbia et Marie Ouafu à travers différents tests.



Figure A1.1 : Salle blanche du laboratoire de Géosciences et Environnement de Toulouse (GET)

Protocole analytique

La mise en solution des aérosols se fait par attaque acide. Ainsi, afin de déterminer le mélange le plus efficace, deux mélanges acides ont été testés. Il s'agit du:

- **Mélange acide 1 (S1):** 10ml HNO_3 + 0.5ml HF
- **Mélange acide 2 (S2):** 2.5ml HNO_3 + 0.5ml HF + 7.5ml HCl

Il est à noter que HNO_3 détruit la matière organique tandis que HF et HCl détruisent la matière inorganique.

Les mélanges ont été testés sur des quart de filtres téflon ayant servi aux échantillonnages sur nos sites de mesures. Le protocole analytique identique aux deux tests était le suivant :

- Dépôt du quart de filtre au fond d'un Liner de 100 ml de contenance ;
- Ajout de l'un des mélanges acide ;
- Passage sous ultra-sons durant 15 minutes pour un mouillage efficace des filtres;
- Digestion au micro-ondes à haute température et haute pression suivant 2 étapes :
 - * 1^{ère} étape, montée de température en 15 minutes jusqu'à 160°C maintenu pendant 10 minutes ;
 - * 2^{ème} étape, montée de température en 10 minutes jusqu'à 180°C maintenu pendant 30 minutes ;
- refroidissement pendant 12 heures ;
- retirer et rincer chaque filtre avec de l'eau ultra pure ; récupérer la solution dans un savilex ;
- évaporer les solutions à 75°C pendant 48 heures
- reprendre dans 10 ml de HNO₃ bi-distillé à 2% ;
- récupérer les solutions dans des piluliers et les recouvrir avec un film transparent pour la conservation avant l'analyse multi-élémentaire à l'ICP-MS ;
- ajout de 2 gouttes d'In-Re (étalon interne) avant le passage à l'ICP-MS.

Résultats des tests

Les tests ont été réalisés sur les filtres de terrain afin d'évaluer l'efficacité des attaques acides. Ils ont également été faits sur un standard reference material : le NIST 1648 (urban particulate matter) dont les concentrations en éléments traces sont connues, pour la validation du taux de recouvrement.

Les deux mélanges acides S1 et S2 ont été testés tour à tour sur les quarts d'un même filtre (étape 1). Ensuite, les portions de filtre récupérées ont été de nouveau attaquées avec le second mélange acide (étape 2). Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure A1.2.

En ce qui concerne la première étape, nous pouvons remarquer que les concentrations en éléments traces mesurées sur les filtres sont comparables pour les deux acides testés, avec des écarts variant entre 1 et 29 % en fonction de l'élément déterminé. L'écart entre les résultats des mélanges acides S1 et S2 pour chaque élément est consigné dans le Tableau suivant.

La comparaison entre les résultats obtenus au cours des différentes étapes rend compte de l'efficacité des attaques. En effet, Les concentrations obtenues lors de la première étape sont environ 30 (Fe, Cu) à 40 fois (Pb) supérieures à celles enregistrées dans la seconde phase, sauf dans le cas de Al où le facteur est de l'ordre de 5.

Tableau A1.1. Ecart entre les concentrations mesurées sur les particules mises en solution à l'aide des mélanges acides S1 et S2

	% écart		% écart
Na	1	Se	1
Mg	29	Ag	2
Al	9	Cd	3
K	1	Sb	18
Cr	10	Cs	2
Mn	10	Ba	4
Fe	9	Ce	3
Co	1	Eu	4
Ni	10	Hf	22
Cu	2	Pb	8
Zn	10	Th	16
As	20	U	12

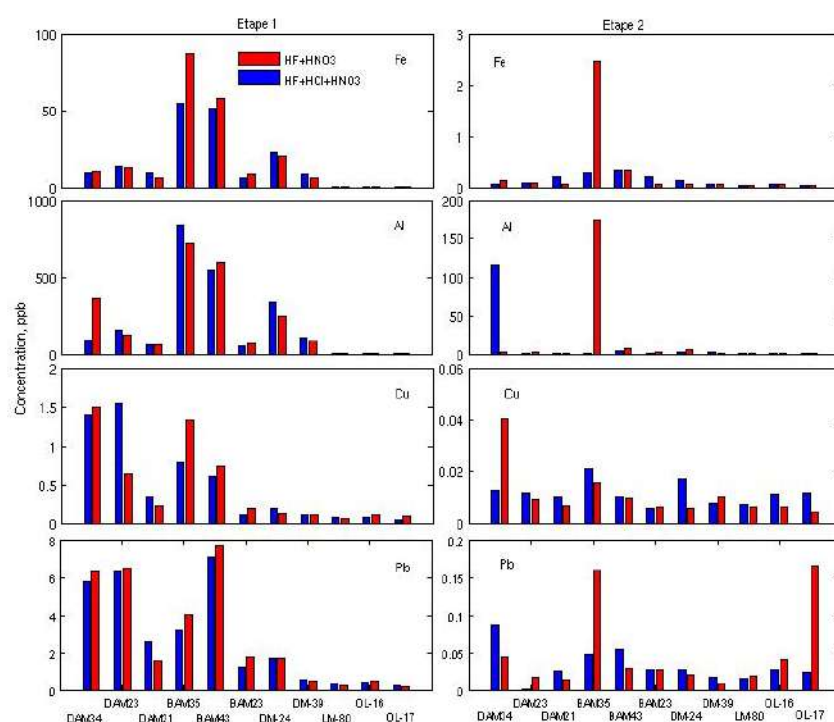


Figure A1.2 : Résultats des tests effectués sur des filtres de terrain

La mise en solution des particules atmosphériques à partir des mélanges acides S1 et S2 s'est avérée performante avec un écart moyen entre les deux tests de 8%. Le choix du mélange à utiliser s'est alors porté sur le S1 (HF + HNO₃).

Après le choix de l'acide à utiliser et dans le but de qualifier le taux de recouvrement obtenu avec ce mélange, une seconde série de test a été effectuée, cette fois sur le matériel de référence NIST 1648 dont les concentrations sont standardisées. Comme il est présenté sur la Figure A1.3, dans l'ensemble, les concentrations mesurées varient de façon comparable avec les valeurs standards.

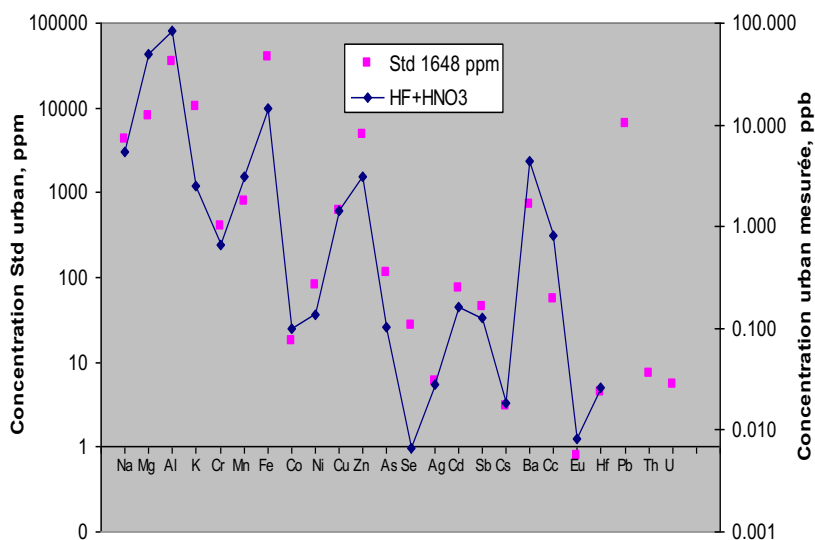


Figure A1.3 : Comparaison entre les valeurs standard et celles mesurées des concentrations de l'Urban NIST 1468

Tableau A1.2 : Taux de recouvrement de l'attaque acide

	Taux test 1	Taux test 2
Na	80%	78%
Mg	102%	100%
Al	97%	94%
K	91%	89%
Cr	131%	129%
Mn	94%	92%
Fe	104%	103%
Co	98%	99%
Ni	82%	77%
Cu	98%	96%
Zn	93%	90%
As	89%	90%
Se	59%	62%
Ag	39%	41%
Cd	96%	93%
Sb	115%	104%
Cs	86%	84%
Ba	98%	97%
Ce	105%	99%
Eu	65%	63%
Hf	171%	178%
Pb	101%	99%
Th	98%	90%
U	102%	100%

Le taux de recouvrement en fonction des éléments varie entre 39 et 131%, avec une moyenne de 95%. Ce résultat permet la validation de la qualité de l'attaque des filtres au HF + HNO₃ et confirme ainsi le choix de ce dernier.

La limite de cette méthode réside dans le fait que, pour les attaques au micro-onde en hautes température et pression, les échantillons traités par manipulation sont limités à 10 tous les deux jours.

Annexe 2 : PROTOCOLE DE MISE EN SOLUTION DES AEROSOLS PRELEVES A YAOUNDEEN VUE DES ANALYSES TOXICOLOGIQUES

I. Description des prélèvements

Les mesures des aérosols à Yaoundé ont été faites sur le balcon du premier étage d'un immeuble situé dans une zone administrative et commerciale à trafic moyen à dense. Les échantillonnages se sont faits une fois par mois pendant une semaine et ce de décembre 2012 à août 2013. Les particules ont été prélevées par impaction à l'aide d'un impacteur Sioutas à 5 étages sur des filtres nuclépores dont le diamètre variait de 25 à 37 mm. A chaque étage, correspond une classe de taille du diamètre aérodynamique des particules (TableauA2.1).

Tableau A2.1 : classes de taille et diamètre des filtres en fonction des étages

Etages	Classes de taille (µm)	Diamètre filtres (mm)
1	> 2,5	25
2	1.0 à 2.5	25
3	0.50 à 1.0	25
4	0.25 à 0.50	25
5	< 0.25	37

II. Regroupement des filtres

Avant leur traitement, les filtres ont été au préalable regroupés selon le diamètre des particules ainsi qu'il suit :

- les particules grossières (étages 1 + 2)
- les particules fines (étages 3 + 4)
- les particules ultrafines (étage 5)

III. Mise en solution des particules (protocole détaillé en fin de fichier)

Les filtres ont été traités par mois et par taille (grossière, fine et ultrafine) selon les étapes suivantes :

- pour chaque mois, rassemblement par taille ;

- pour chaque taille, découpage des filtres ;
- désorption par sonication (2 x 10 secondes) dans des tubes de 2 ml avec un volume du milieu (DMEM blanc + 1% glutamax, 1% pénicilline-Streptomycine, 0.5% fungizone) variant avec la taille des filtres ;
- récupération des solutions dans des tubes de même contenance ;
- rinçage des filtres dans un nouveau volume du milieu et nouvelle sonication (2 x 10 secondes) ;
- nouvelle récupération des solutions dans les tubes précédents et centrifugation pour minimiser les pertes ;
- conservation des solutions à une température de -80°C dans l'attente de la mise en culture.

1- les filtres de 25 mm

Chaque filtre de 25 mm de diamètre a été sectionné en trois parallèlement à la surface d'impaction. Ensuite les parties centrales (partie portant la surface d'impaction) ont été traitées individuellement dans 300 µl du milieu et rincées également dans 300 µl. Il est à noter que pour une même taille (grossière ou fine), la même solution de rinçage a été utilisée pour les 2 parties centrales. Les 4 parties latérales quant à elles ont été traitées avec 300µl et rincées également dans 300 µl.

En définitive, un volume total de 1500µl aura servi à la mise en solution des particules grossières et fines.

2- les filtres de 37 mm

Les filtres de 37mm ont été découpés en quatre puis, chaque partie a été passée à la sonication dans 300µl de milieu. Ensuite, 600µl ont été utilisés lors du rinçage. Au final, 1800µl ont été nécessaires pour cette mise en solution.

A la suite de cela, il a été constaté la présence d'une quantité non négligeable de particules sur certains filtres, d'où la nécessité de faire une deuxième mise en solution. Ce sont les filtres de février, mars, avril, mai, juillet et août 2013.

Pour ce faire, 300µl de milieu ont été utilisés pour le lavage de deux parties et 300µl pour leur rinçage. Le même protocole a été repris pour les deux parties restantes. A chaque phase de lavage et de rinçage, les échantillons ont été passés à la sonication. Pour cette étape, un volume total de 1200µl a été utilisé, sauf pour les échantillons de février et juillet pour lesquels 1800µl ont été nécessaires. Le Tableau A2.2 donne le récapitulatif des volumes utilisés

Tableau A2. 2 : récapitulatif des volumes (µl) utilisés pour chaque échantillon

Mois	Grossières	Fines	Ultrafine	
			1+2 sonication	total
1. Décembre	1500	1500	1800	1800
2. Janvier	1500	1500	1800	1800
3. Février	1500	1500	1800+1800	3600
4. Mars	1500	1500	1800+1200	3000
5. Avril	1500	1500	1800+1200	3000
6. Mai	1500	1500	1800+1200	3000
7. Juin	1500	1500	1800	1800
8. Juillet	1500	1500	1800+1800	3600
9. Août	1500	1500	1800+900	2700

IV. Masse des échantillons

La masse gravimétrique des particules prélevées sur les filtres téflon a servi à la détermination de la masse théorique des particules sur filtres nuclépores en utilisant le rapport masse/volume. Les masses ainsi obtenues sont consignées dans le Tableau A2.3.

Tableau A2.3 : Masses et concentrations théoriques des particules

a) masse par étage (µg)

Mois	étage1	étage2	étage3	étage4	étage5	Masse totale
déc-12	817,2	132,6	172,0	737,4	1872,6	3731,8
janv-13	144,7	75,4	232,2	587,2	1082,0	2121,4
févr-13	359,4	124,2	91,6	109,3	496,2	1180,7
mars-13	561,0	172,0	101,0	51,0	670,0	1555,0
avr-13	558,0	205,0	83,0	72,0	493,0	1411,0
mai-13	497,8	153,4	91,7	131,2	524,8	1399,0
juin-13	355,0	109,4	65,6	159,1	479,2	1168,3
juil-13	248,9	142,3	167,7	436,9	1541,4	2537,2
août-13	322,6	233,0	106,8	210,1	604,9	1477,5

concentration des suspensions (µg/ml

masse par fraction granulométrique en µg

de milieu de culture)

Mois	grossier (1+2)	Fine (3+4)	ultrafine (5)
déc-	949,8	909,4	1872,6
janv-	220,1	819,4	1082
févr-	483,6	200,9	496,2
mars-	733	152	670
avr-	763	155	493
mai-	651,2	222,9	524,8
juin-	464,4	224,7	479,2
juil-	391,2	604,6	1541,4
août-	555,6	316,9	604,9

Mois	grossier (1+2)	Fine (3+4)	ultrafine (5)
déc-12	633,2	606,3	1040,3
janv-13	146,7	546,3	601,1
févr-13	322,4	133,9	137,8
mars-13	488,7	101,3	223,3
avr-13	508,7	103,3	164,3
mai-13	434,1	148,6	174,9
juin-13	309,6	149,8	266,2
juil-13	260,8	403,1	428,2
août-13	370,4	211,3	224,0

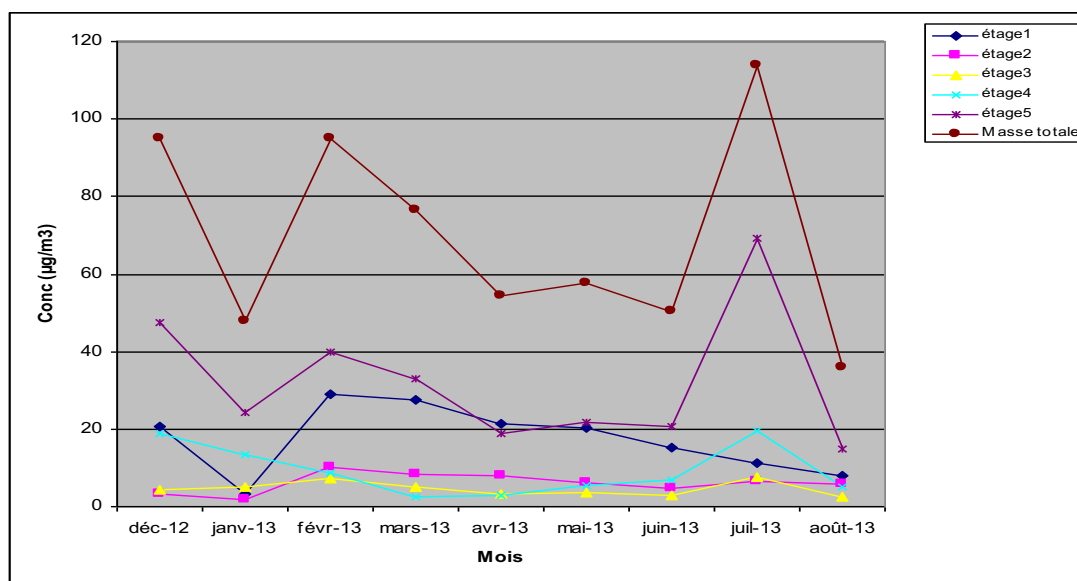
b) concentration par étage (µg/m³)

Mois	étage1	étage2	étage3	étage4	étage5	Masse
déc.-12	20,79	3,37	4,38	18,76	47,64	94,93
janv.-13	3,27	1,70	5,25	13,27	24,45	47,94
févr.-13	28,93	10,00	7,38	8,80	39,96	95,07
mars-13	27,58	8,46	4,97	2,51	32,94	76,45
avr.-13	21,53	7,91	3,20	2,78	19,02	54,44
mai-13	20,48	6,31	3,77	5,40	21,59	57,55
juin-13	15,30	4,71	2,83	6,86	20,65	50,34
juil.-13	11,18	6,39	7,53	19,63	69,25	113,99
août-13	7,86	5,68	2,60	5,12	14,74	36,01

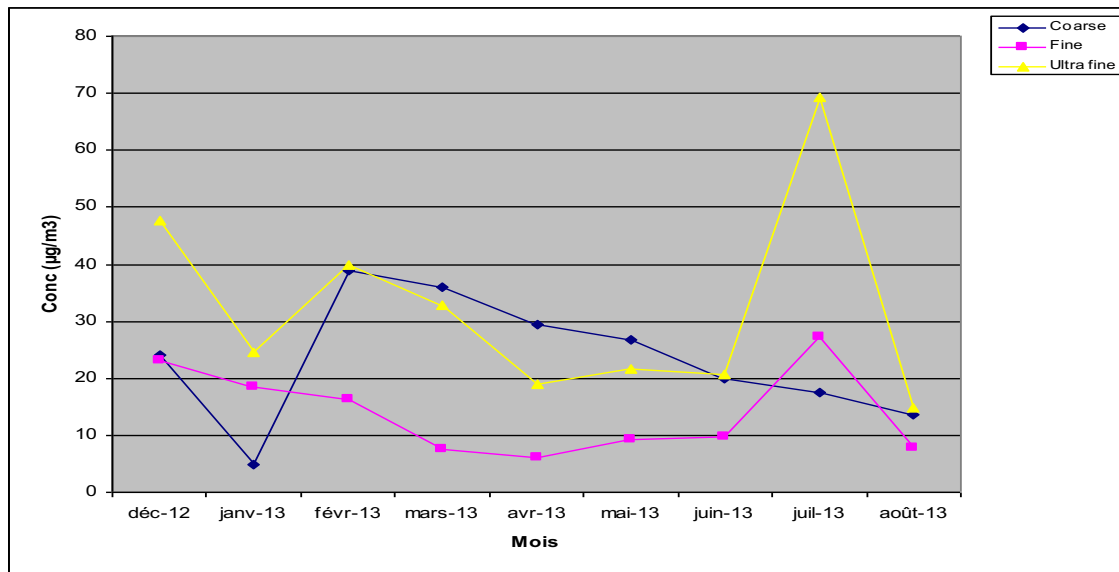
c) concentration par classe de taille ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Mois	grossière (1+2)	Fine (3+4)	Ultra fine (5)
déc.-12	24,16	23,13	47,64
janv.-13	4,97	18,51	24,45
févr.-13	38,93	16,18	39,96
mars-13	36,04	7,47	32,94
avr.-13	29,44	5,98	19,02
mai-13	26,79	9,17	21,59
juin-13	20,01	9,68	20,65
juil.-13	17,58	27,16	69,25
août-13	13,54	7,73	14,74

V. Répartition des échantillons en fonction des saisons



a)



b)

Figure A2.1 : Variations mensuelles des concentrations par étage (a) et par classe de taille (b)

D'après la Figure A2.1 nous pouvons dire que nous avons une variation bimodale des concentrations si on tient compte du fait qu'en janvier, on a eu une perte de matières et qu'en août, les mesures n'ont pas bien fonctionné (affaiblissement des MOPpes).

Dans la répartition saisonnière, les mois de décembre, janvier, février, mars, juillet et août ont été intégrés dans la saison sèche et les mois d'avril, mai et juin dans la saison humide

d) Masse (µg) et concentration des suspensions (µg/ml de milieu de culture) en fonction des saisons

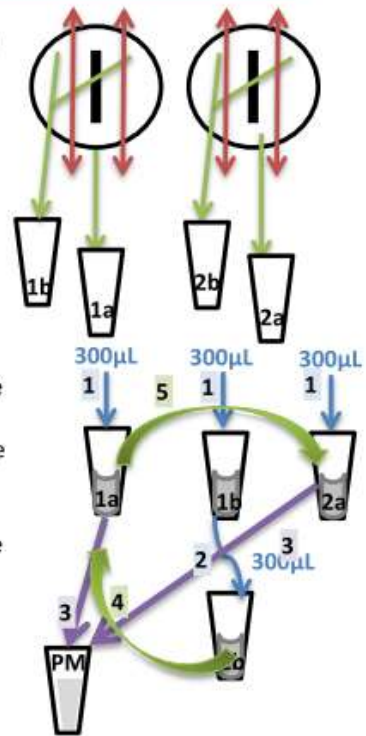
Mois	Fractions	masse (µg)	concentration (µg/ml)
saison sèche (dec, janv, fev, mars,	grossier (1+2)	2777,7	370,4
	Fine (3+4)	2686,3	358,2
	ultrafine (5)	5662,2	410,3
saison humide avril, mai, juin)	grossier (1+2)	1878,6	417,5
	Fine (3+4)	602,6	133,9
	ultrafine (5)	1497	191,9

Resuspension PM : Yaoundé et South Africa

Le milieu utilisé lors de cet expérience est du DMEM blanc 1%Glx , 1%PS, et 0.5%F

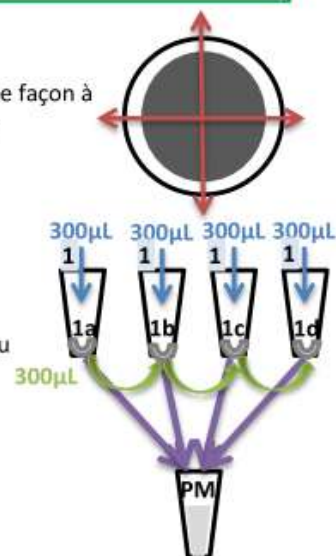
PM sur une bande centrale et pooler deux filtres (filtre 1 et filtre 2)

- Couper le filtre en 3 bandes
 - Récupérer les deux bandes externes et les mettre dans le tube b
 - Récupérer la bande centrale et la mettre dans le tube a
→ Attention : toujours mettre les filtres dans le tube de façon que les particules touchent directement l'intérieur des côtés du tube
- ① Mettre 300µL dans les tubes 1a, 1b et 2a
- Soniquer les tubes à 60watts (maximum du petit sonicateur) durant 2 fois 10sec
- Monter les filtres dans le tube eppendorf et faire une petite centrifugation « tombe goutte »
- ② Récupérer le volume du tube eppendorf 1b et le mettre dans le tube 2b et
- ③ récupérer le volume des tubes eppendorf 1a et 2a et les mettre dans le tube final correspondant aux deux filtres
- Soniquer et centrifuger
- ④ Récupérer le volume du tube eppendorf 2b et le mettre dans le tube 1a
- Soniquer et centrifuger
- ⑤ Récupérer le volume du tube eppendorf 1a le mettre dans le tube 2a
- Conserver les dilutions au -80°C



Ultrafine sur tout le filtre

- Couper le filtre en 4 parts
 - Récupérer chaque part dans des eppendorfs différents
→ Attention : toujours mettre les filtres dans le fond du tube de façon à ce que les particules touchent directement l'intérieur du tube
- ① Mettre 300µL dans les tubes 1a, 1b, 1c et 1d
- Soniquer et centrifuger
- Récupérer le volume des tubes eppendorf 1a, 1b, 1c et 1d et les mettre dans le tube final
- Puis, nettoyer un tube après l'autre avec les même 300µL de milieu avec à chaque fois les étapes de sonication et de centrifugation
- Récupérer les 300µL dans le tube final
- Conserver les dilutions au -80°C



Annexe 3 : PRINCIPES ET METHODES UTILISES AU COURS DES ANALYSES TOXICOLOGIQUES EFFECTUEES SUR LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES PRELEVES A YAOUNDE (CAMEROUN)

Les analyses toxicologiques effectuées sur les particules atmosphériques de Yaoundé ont été réalisées in vitro. Toutes les expériences ont été faites en triplicates, c'est-à-dire avec trois puits (de plaque P12) différents, de la même culture, traités le même jour.

Cellules

Les cellules utilisées au cours de cette étude sont des cellules épithéliales bronchiques humaines NCI-H292, provenant d'une femme de 32 ans présentant un carcinome pulmonaire mucoépidermoïde et disponibles auprès de l'ATCC.

Ces cellules ont été cultivées en milieu RPMI 1640 (Invitrogen) en présence de 10% de Sérum de Veau Fœtal (SVF ; Invitrogen) et de 2 mM de GlutaMAX (Ci : 200 mM ; Invitrogen), et conservées à 37°C, sous 5 % de CO₂, en atmosphère humide constante.

Particules

Les particules de Yaoundé ont été resuspendues dans du milieu DMEM sans rouge de phénol (Invitrogen), en présence de 1% (GlutamaxInvitrogen, 0.292 µg/ml), 1% de Pénicilline Streptomycine (Invitrogen, 100 µg/ml), et 0,5% de fongizone (Sigma, 1 µg/ml). Les particules ont été récupérées des filtres par une série de deux sonications de 10 secondes de 60 watt par sonication indirecte (BioBlock scientific).

Traitements

Pour les traitements cellulaires, les cellules ont étéensemencées à une confluence de 30% (soit 20 000 cellules/cm² en plaque de 12 puits). Après 48h, les cellules sont à environ 60/70% de confluence. Les cellules sont mises en contact avec différentes concentrations de particules durant 24h : 1, 5 et 10 µg/cm² correspondant respectivement à 10, 50 et 100 µg/ml.

A la fin du traitement, le surnageant, exempté des cellules mortes et des particules par une centrifugation à 500g pendant 3 min, est utilisé pour les techniques d'ELISA. Le tapis cellulaire est utilisé pour les techniques de RT-qPCR.

Tests effectués

Les réactivités biologiques des particules ont été caractérisées en mesurant l'expression d'un panel de biomarqueurs à travers différents tests. Il s'est agit de déterminer (1) la réponse pro-inflammatoire de deux cytokines (IL6 et IL8) ;(2) l'expression des gènes de la réponse pro-inflammatoire (IL6 et IL8), des enzymes du métabolisme des xénobiotiques (le cytochrome P450 1A1 (CYP1A1) et la NADPH quinone déhydrogénase (NQO-1)) et des enzymes anti-oxydantes (L'Hème oxygénase 1 (HO-1) et le Superoxyde Dismutase (SOD-2)) et (3)les capacités oxydatives intrinsèques (Dithiothrèitol (DTT)) et in-vitro (ADN circulaire (le plasmide ϕ X174 RF1)).Les tests correspondants à chaque type d'analyse sont respectivement le test ELISA (Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay), le test parRT-qPCR (transcription inverse-Polymerase Chain Reaction), le test acellulaire au DTT et le test au plasmide ϕ X174 RF1.

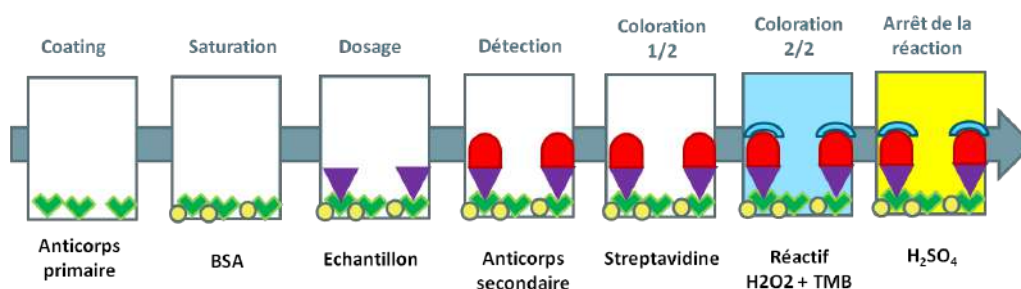
Pour chaque test réalisé, les méthodes et principes utilisés sont décrits dans la suite.

Méthodes et principes des techniques appliqués aux différents tests.

Technique ELISA

Principe

La technique ELISA, ou Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay, est une technique immuno-enzymatique de détection, de type sandwich, qui permet de visualiser une réaction antigène-anticorps grâce à une réaction colorée produite par l'action sur un substrat d'une enzyme préalablement fixée à l'anticorps.



Méthode

Pour cette technique, nous utilisons des plaques de 96 puits spécifiques pour les ELISA et des kits de cytokine (R&D system) en utilisant le protocole fourni par le fournisseur. Brièvement, les plaques sont coatées avec l'anticorps primaire (360 ou 720 µg/ml) de la cytokine d'intérêt durant toute la nuit. Le lendemain la plaque est lavée puis saturée avec du sérum albumine bovine (BSA, 1%) durant 2h. La plaque est ensuite rincée trois fois avec une solution de PBS 1X Tween 0.05% (pH 7,4), puis elle est séchée et stockée à 4°C. Le jour de la manipulation, 100µL d'échantillon sont déposés dans la plaque, en parallèle d'une gamme de standard de la cytokine d'intérêt fournie par le kit, durant 2h. Après les rinçages, les anticorps secondaires sont ajoutés durant 2h puis la streptavidine durant 20min après une étape de rinçage. La plaque est ensuite lavée puis les réactifs permettant la coloration (H₂O₂ et 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine (TMB)) sont ajoutés. Après un temps d'incubation nécessaire afin d'obtenir un produit suffisamment coloré, la réaction est arrêtée par ajout de H₂SO₄, et la plaque est lue à 450nm.

Technique de RT-qPCR

Principe

La technique de RT-qPCR se déroule en deux temps. Après la récupération et l'extraction des ARN totaux des cellules, les ARNm subissent une transcription inverse (RT) afin d'obtenir l'ADNc nécessaire pour effectuer la qPCR. La qPCR (Polymerase Chain Reaction) est une méthode de réaction en chaîne par polymérase permettant de mesurer la quantité initiale d'ADN par mesure quantitative du nombre d'amplicons obtenus par utilisation d'amorces sélectionnant spécifiquement le gène d'intérêt.

L'analyse des résultats se fait à partir des données d'efficacité et du nombre de Ct. L'efficacité (E) de la qPCR correspond au nombre de multiplications d'amplicons effectuées à chaque cycle. Une efficacité de 2 correspond à un doublement d'amplicons par cycle. Le Ct correspond, quant à lui, au nombre de cycles nécessaires afin que l'amplicon atteigne le seuil de fluorescence au dessus du bruit de fond. L'expression relative normalisée des gènes étudiés a été exprimée suivant la méthode des Ct, ce qui correspond à :

$$\text{Ratio} = \frac{(\text{E gène cible}) \Delta\text{Ct cible (Témoin} - \text{Echantillon)}}{(\text{E gène de référence}) \Delta\text{Ct gène de référence (Témoin} - \text{Echantillon)}}$$

Méthode

L'ARN total est isolé à partir des cellules détachées ainsi que des cellules adhérentes en utilisant le réactif TRIAGENT™ (500 µl /puits), le tout est ensuite conservé à -80°C. Après décongélation, l'ajout de chloroforme permet de séparer les constituants cellulaires comme l'ARN, l'ADN et les protéines par une centrifugation à 12000g. On obtient alors trois phases : i) la phase aqueuse contenant l'ARN, ii) la phase organique contenant les protéines et iii) une interphase contenant l'ADN. Après avoir récupéré uniquement la phase aqueuse, les extraits d'ARN sont précipités par de l'isopropanol puis nettoyés à l'éthanol 75%. Le culot est séché, resuspendu dans de l'eau « RNase free » puis dosé au spectrophotomètre Nanodrop® (Thermo Science).

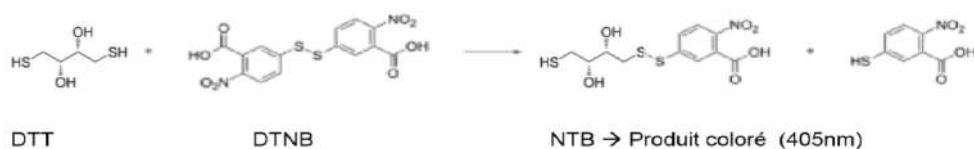
Les réactions de transcription inverse ont été réalisées à partir de 1µg d'ARN total mis en présence d'oligo dT (20 µg/mL) et dénaturé 5min à 70°C grâce au thermocycler « My Cycler » (Bio-Rad). Ce mélange réactionnel contenant les ARN est alors dilué au 10^{ème} auquel sont ajoutés des dNTP (500µM), le Tampon 5X composé de 50mM Tris-HCl (pH 8.3), 75mM KCl, 3mM MgCl₂ et 10 mM DTT (Promega) et l'enzyme Reverse Transcriptase 50U (Promega). Les échantillons sont ensuite incubés 10 minutes à 25°C, puis 30 minutes à 72°C et enfin, 5 minutes à 95°C pour inactiver la reverse transcriptase. Les échantillons d'ADNc nouvellement synthétisés sont conservés à -20°C.

Les réactions de PCR en temps réel (qPCR) ont été réalisées grâce à la TaqPolymérase et le SYBR Green contenus dans le Mix LightCycler 480 SYBR Green 1 Master (Roche). Les échantillons ont été maintenus à 95°C pendant 5 min, suivi de 45 cycles d'amplification comprenant une étape de dénaturation à 95°C pendant 10s, et une étape de polymérisation à 58°C pendant 20s puis 20s à 72°C. Ces qPCR sont normalisées à l'aide du gène de référence HSC70, qui ne varie pas dans les différentes conditions expérimentales.

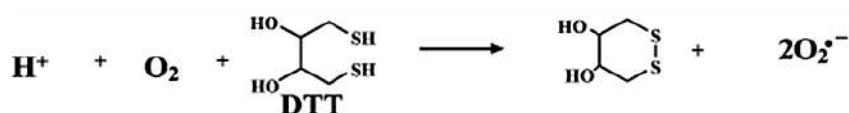
Test acellulaire au Dithiothréitol (DTT)

Principe

Le test DTT repose sur la perte de disponibilité du DTT réduit, pour le DTNB. La réaction DTT réduit et DTNB produit du TNB donnant un produit de couleur jaune pouvant être mesuré à 405nm.



Cependant, en présence d'un produit oxydant, comme nos particules, le DTT peut être oxydé, formant ainsi un pont disulfure l'empêchant de réagir avec le DTNB.



Ainsi, une oxydation du DTT, induira une perte de DTT réduit, entraînant, *in fine*, à la diminution de produit coloré. Plus la coloration jaune est importante, plus le DTNB a réagi avec le DTT réduit. Ainsi, une forte absorbance signifie que peu de DTT a été oxydé et donc qu'une faible quantité d'EAO a été générée par les particules, et inversement.

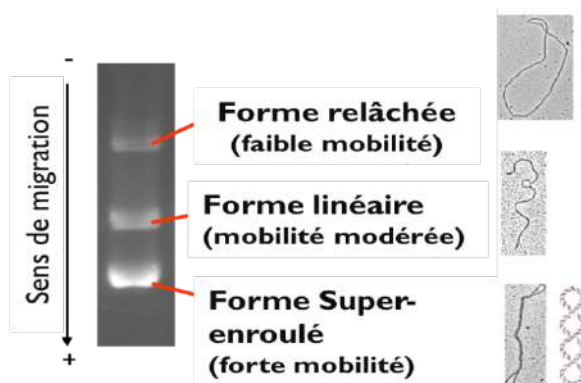
Méthode

Au cours de ce test DTT, les particules de Yaoundé ont été testées à des concentrations de 8 à 80µg/ml. Après avoir incubé ces particules 30 minutes avec le DTT dans une plaque à fond conique, le mélange est centrifugé (3500g à 4°C) pendant 15 minutes, puis le DTNB (5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic acid) ; Sigma) est ajouté sur les surnageants. La lecture est effectuée par un spectrophotomètre (Multiskan-EX, Thermo Scientific) à 405 nm.

Test au Plasmide ϕ X174 RF1

Principe

Un plasmide est un ADN circulaire que l'on trouve chez les bactéries et qui présente différents états d'enroulement. Dans ce test, nous utilisons le plasmide ϕ X174 RF1 (5386bp) comme source d'ADN pour évaluer la capacité des toxiques, comme les particules, à induire des cassures résultant de lésions oxydatives produites par le radical hydroxyl (Dick *et al.*, 2003). En effet ce radical est capable de provoquer des cassures simples ou doubles brin entraînant respectivement un relâchement de l'ADN par déroulement ou par linéarisation de celui-ci. Cela se traduit par des retards sur le gel plus ou moins importants lors de la migration sous l'action d'un champ électrique. Ce test acellulaire est donc également un test visant à évaluer le potentiel oxydant intrinsèque des particules et il est plus spécifique d'espèces radicalaires.



Méthode

Les particules de 25 à 100 $\mu\text{g/ml}$ sont incubées en présence de 290ng du plasmide ϕ X174 RF1 (1 $\mu\text{g/ml}$) (Gibco) dans 20 μl final d'un tampon phosphate à pH 7,4 pendant 6h à température ambiante sous agitation. A l'issue de l'incubation, les plasmides sont séparés par électrophorèse sur gel d'agarose (1%) pendant 90 min à 50 V. A la fin de l'électrophorèse, le gel est imprégné de bromure d'éthidium pour identifier l'ADN et l'intensité du signal obtenu est quantifiée après observation sur table UV. De plus, il est utilisé l'enzyme de restriction PST I afin d'avoir un témoin

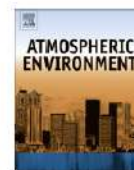
positif de linéarisation du plasmide. Les dommages oxydatifs à l'ADN induits par les PM sont exprimés en pourcentage d'intensité de la bande d'ADN plasmidique relâché par rapport à l'intensité de la somme des bandes d'ADN plasmidiques (relâché + linéarisé + super enroulé) de l'échantillon relâché.

Annexe 4 : PUBLICATION 1

Cet article présente l'unique bilan du BC basé sur des mesures effectuées dans différentes villes d'Afrique de l'Ouest (Bamako, Dakar et Cotonou) et du centre (Yaoundé), caractérisées par des sources d'émissions variées (trafic automobile, moto à deux roues, feux domestiques, poussières, ...).

Le carbone suie ou black carbon (BC) constitue l'un des principaux composants des aérosols urbain. Son étude présente un intérêt particulier pour des raisons liées à son impact sanitaire reconnu mais également son utilisation en tant que traceur de sources de combustion de fuels. Plusieurs méthodes permettent la mesure du BC dont la plus utilisée est la méthode optique (Aethalomètre). L'Aethalomètre est un instrument qui fournit en temps réel la concentration de BC dans l'air ambiant. Son mode opératoire est basé sur la mesure de l'atténuation optique de la transmission à une longueur d'onde donnée provoquée par l'échantillon collecté sur un filtre en fibre de quartz.

Citation : El Hadji T Doumbia, C. Liousse, C. Galy-Lacaux, S.A. Ndiaye, B. Diop, **M.R. Ouafo**, E.M.Assamoi, E. Gardrat, P. Castera, A. Akpo, R. Rosset, Luc Sigha. **Real time black carbon measurements in West and Central Africa urban sites.** *Atmospheric Environment* 54 (2012) p529-537



Real time black carbon measurements in West and Central Africa urban sites

El Hadji Thierno Doumbia^{a,b,*}, Catherine Liousse^{b,1}, Corinne Galy-Lacaux^b, Seydi Ababacar Ndiaye^a, Babacar Diop^c, Marie Ouaf^d, Eric Michel Assamoi^b, Eric Gardrat^b, Pierre Castera^b, Robert Rosset^b, Aristide Akpo^f, Luc Sigha^e

^a Laboratory of Atmospheric Physics and Ocean, University of Dakar, Senegal

^b Laboratory of Aerology, Toulouse, France

^c University of Bamako, Mali

^d University of Yaounde, Cameroon

^e Institute for Geological and Mining Research, Cameroon

^f University of Abomey-Calavi, Cotonou, Benin

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 July 2011

Received in revised form

25 January 2012

Accepted 3 February 2012

Keywords:

Atmospheric pollution

Black carbon

PM_{2.5}

Urban site

Traffic

ABSTRACT

Real time measurements of Black Carbon (BC) in PM_{2.5} aerosols were performed during AMMA and POLCA programs, between 2005 and 2010 in Cotonou (Benin), Dakar (Senegal), Bamako (Mali), and Yaounde (Cameroon). Indeed, BC was chosen as a metric because of its interest as an urban pollutant. The instrumented sites are representative of the traffic source. At Dakar, BC concentrations are high from November to April ($13,000 \pm 3500 \text{ ng m}^{-3}$) and lower from May to September ($8000 \pm 3200 \text{ ng m}^{-3}$). In dry season (November–April), high BC concentrations occurred as a result of northeasterly long-range transport of polluted air masses over West Africa, in addition to local emissions. However, during wet season (May–September) reduced traffic levels, school vacations and wet deposition processes contribute to lower BC concentration levels. Measured diurnal BC peak concentrations, at all sites, mainly occur during morning and evening rush-hour periods, indicating the paramount role of traffic. Highest values are observed between 5–9 a.m. and from 5 p.m. to 9 p.m. depending on the site, while lowest are observed at night time and middle afternoon when activities of the population are reduced. BC source apportionment from absorption measurements also confirmed the relative importance of traffic (88%) versus biomass burning (12%). Also, BC measurements were functions of days of the week, with highest values occurring on Fridays and lowest ones on Sundays. Spatial variations associated to BC levels are very different from one site to another, revealing different types of sources with strong variations at the regional scale. It appears that mean BC concentrations in Dakar are lower by a factor of two, compared to those observed in Bamako, but remain higher than in some other West African sites (e.g. Cotonou, Yaounde). Overall, BC concentrations in our different sites are comparable to reported European and Asian megacity levels. Finally, using measured BC/PM_{2.5} ratios, we have estimated PM_{2.5} mass concentrations in Dakar from June 2008 to June 2009 to be $44.4 \pm 14.3 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, well above the WHO (2005) threshold of $10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. This paper clearly highlights high pollution levels in West African large cities, with potential important impacts on the health of the regional population.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Atmospheric chemistry in West African rural areas and typical inter-tropical ecosystems has been the subject of programs such as DECAFE (1986–1992), IDAF (IGAC/DEBITS/Africa) (since 1994),

EXPRESSO (1996), AMMA (2005–2006), ... (Lacaux et al., 1993; Galy-Lacaux et al., 2001; Delmas et al., 1999; Liousse and Galy-Lacaux, 2010). Nevertheless, pollution and specifically, particulate emissions in urban African areas and their related health impacts have been poorly studied. There are indications that these areas are strong pollutant sources, with urban emissions quite comparable to sources in Europe, North America and Asia (Assamoi and Liousse, 2010; Favez et al., 2008). Rapid population growth, aged vehicle fleets, poor fuel quality, high per-vehicle emissions, and meteorological conditions contribute to severe atmospheric pollution in large West and Central African cities. Just visiting these regions is

* Corresponding author. Laboratory of Aerology, Toulouse, France.

Tel.: +33 0 5 61 33 27 21.

E-mail addresses: doueh@aero.obs-mip.fr (E.H.T. Doumbia), lioc@aero.obs-mip.fr (C. Liousse).

¹ Tel.: +33 0 5 61 33 27 66.

enough to realize the poor quality of the air. In 2004, a preliminary POLCA program (for "POLLution des Capitales Africaines") was carried out in several African capitals during 15 days. Preliminary measurements (NO_2 , SO_2 , O_3 , HNO_3 , NH_3) highlight, for example, NO_2 concentration levels well above the WHO threshold of $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (Lioussé and Galy-Lacaux, 2010). To better understand the role of atmospheric aerosols in air quality and their potential impact on health, a program dedicated to urban pollution was required. Supported by CORUS2 program (Cooperation for Academic and Scientific Research), a second POLCA program was launched in 2007 for 3 years. The objectives were to characterize atmospheric pollution including both gases and particles in some African capitals (Dakar in Senegal, Bamako in Mali and Yaounde in Cameroon) and to jointly study the impact of such pollution on human health, especially in terms of respiratory diseases. This paper deals with the first results of particulate pollution in the framework of the POLCA program presenting a focus especially on Black Carbon concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

- Documentation about $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in over developed countries has been seen to be more pertinent than PM_{10} concentrations for health purposes, particularly regarding particle penetration and deposition in the human respiratory tract. Indeed, excessive $\text{PM}_{2.5}$ concentrations have been shown to negatively affect human respiratory and cardiac health (Pope et al., 2002). About 90% of black carbon aerosols reside in the $\text{PM}_{2.5}$ fraction, contributing to about 5–15% in the urban atmosphere (Viidanoja et al., 2002).
- Black carbon (BC) is well known to be a combustion tracer, emitted by fossil fuel combustion (traffic, domestic fires, industries...), most notably from diesel exhausts, together with various types of biomass burning (Lioussé et al., 1993). Moreover, black carbon aerosol particles have been seen to have a detrimental impact on human health (Pope et al., 2002). Atmospheric BC concentrations vary widely from a background level of 1.1 ng m^{-3} at the South Pole (Hansen et al., 2001), to $10,000\text{--}20,000 \text{ ng m}^{-3}$ in Paris near the roadside (Ruellan and Cachier, 2001), to as much as $50,000 \text{ ng m}^{-3}$ in Kanpur, India (Tripathi et al., 2005). Moreover, since average residence times of BC aerosols are in the order of days to weeks, depending on the meteorology, they can be transported up to a few thousand

kilometres far away from source regions (Husain et al., 2007). Thus, observed BC concentrations at a given site likely reflect both local emissions (e.g. two wheel and vehicles in Africa) and components from regional sources (e.g. biomass burning events in Africa).

In this work, we have investigated aerosol BC content within four typical source regions. Dakar is a populated area with about 70% public transport vehicles over 10 years old and mainly diesel. In Bamako, BC emissions are mainly due to traffic (two gasoline or gasoline/oil wheels) and solid fuel combustion (for example 35–50% of the population are using wood and charcoal as their main source of domestic energy (Assamoi and Lioussé, 2010)). In Yaounde, traffic is dominated by yellow diesel taxi with a minority of personal cars (12.6%). In Cotonou (Benin), most of the population use motorcycles as their main mode of transport. Note that all motor vehicles using fossil fuels highly emit particulate matter especially gasoline/oil engines.

Using aethalometer-collected data at Dakar for one year, and at Bamako, Yaounde and Cotonou for different periods, the objectives of this study are: (1) to analyze variations of BC concentration at the four sites with a focus on Dakar, (2) to compare BC levels with rural African sites and urban sites elsewhere, and (3) to give a first estimation of the exposure levels at Dakar to $\text{PM}_{2.5}$ aerosol.

2. Experimental method

2.1. Experimental sites

Black Carbon concentrations were automatically measured with three aethalometers (Magee Scientific, USA) with quartz fiber filter tape system with a 2-min time step. During this process the tape only moves when attenuation reaches maximum value of 100. Note that no humidity removal has been performed during measurements. The four sites (Fig. 1) can be described as follows:

- 1) Dakar ($14^\circ 40' 20'' \text{ N}$, $17^\circ 25' 22'' \text{ W}$, sea level), is a coastal city in west Senegal with a population of about 3 million people (25% of the national population), and about 550 km^2 in area. Most (86%) vehicle transits in Dakar are made by rapid cars and minibuses. The sampling site is installed at Guigon pharmacy

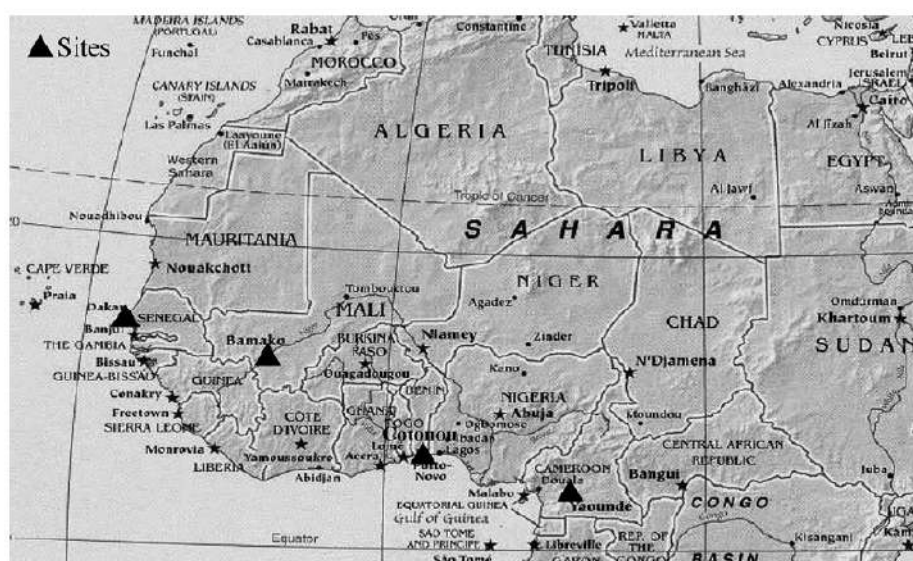


Fig. 1. Location map of the monitoring sites.

located near a crossroads at Sandaga main market: such a site is then affected by intense traffic from several nearby roads. For this study a seven-wavelength aethalometer (portable model AE-42) with PM_{2.5} inlet was operated between April 2008 and July 2009 at a flow rate of 2 L min⁻¹. Data were scanned with a short time-base, so as to eliminate nearby contamination peak-values which tend to increase BC concentrations by a factor of 2 to 3 (Liousse and Cachier, 1992).

- 2) Bamako (12°39'N, 8°04'W, altitude 380 m), is located in southwestern Mali. It is a city of nearly 2.2 million inhabitants (2009) and covers an area of about 267 km². The site is largely influenced by domestic fires and motorcycle emissions with 46% of the population owning a motorcycle (DHS, 2006). In Bamako, POLCA instruments including the seven-wavelengths aethalometer (model AE-42) with a PM_{2.5} inlet was installed in April 2008 at the Nimaga building. The aethalometer operated at a flow rate of 4 L min⁻¹. This studied site is located downtown, at a crossroads near the great market. BC data were also collected at different points of the city during the POLCA intensive campaign in January 2009: they will be presented too.
- 3) Yaounde (3.52°N, 11.31°E, altitude 750 m), political capital of Cameroon, is a city of nearly 2 million inhabitants (2002), with an area of 304 km². The city is characterized by a progressive rate of motorization and old vehicles (Matcheubou et al., 2009). A seven-wavelengths aethalometer (model AE-31), with a flow rate of 5 L min⁻¹, was installed in town center representative of two traffic sites near a crossroads (one at Elig-Essoma from June to August 2004 and another at Mvog-Mbi in August 2010).
- 4) Cotonou (6.21°N, 2.23°E, altitude 5 m), located on the coast of the Gulf of Guinea, covers a surface area of 67.5 km² with a population of 1.2 million inhabitants (2008). The city is polluted because of the increasing number of old second-hand cars (more than 240,000) and using of two-stroke engine (with gasoline mixed to oil as a very dirty fuel) like taxis (Assamoi and Liousse, 2010). Moreover, gasoline is of poor quality due to the illegal import of sub-standard products from neighboring Nigeria (Fanou et al., 2006). The model AE-21 aethalometer (two wavelengths: 350 and 880 nm), operated at a flow rate of 4 L min⁻¹, was installed in the town center on the Sogema building at Dantokpa market in May 2005 at the beginning of the wet season.

Let us precise that measurements could be longer in Bamako, Yaounde and Cotonou but some technical problems occurred with the aethalometers due to sampling conditions in Africa.

2.2. The aethalometer measurements

The operating principle of aethalometer is based on measurements of the optical attenuation of a light beam transmitted through samples on collected filters. Optical attenuation (ATN) is defined as $ATN = 100 \ln(I_0/I)$, where I_0 is the intensity of transmitted light through the original filter and I , the intensity of light transmitted through the filter parts where deposited aerosols are collected (Hansen et al., 1984). It is assumed that ATN only increases due to light absorption by BC accumulated on the filters. Therefore, BC concentrations reported from aethalometers are calculated from the attenuation rate of change, using the specific attenuation coefficient (m² g⁻¹) that varies widely (Petzold et al., 1997). This variability is due to particle coating and ageing and to the chemical variability of aerosol mixtures (Liousse et al., 1993). Attenuation coefficients of 15.4, 16.6, 22.2, 24.8, 28.1, 31.1, and 39.5 m² g⁻¹ were used for the 950, 880, 660, 590, 520, 470 and 370 nm wavelength respectively, as recommended by the manufacturer. The 660 nm

wavelength was chosen to investigate BC particles, excepted in Cotonou where values are given at 880 nm. Recent papers (Schmid et al., 2006; Collaud et al., 2010) have shown that additional corrections for instrumental artifacts and dust absorption are required.

Corrections account for the optical aerosol particles embedded in the filter. Among artifacts, there is the attenuation effect due to the filter loading, which can increase σ_{ATN} by 7–25% depending on the sites and the scattering artifact that takes into account the mean scattering of all aerosol embedded into the filter. Scattering correction decreases σ_{ATN} on average by 2–12% depending on the site measurement (Collaud et al., 2010). Because of lack of scattering data in parallel to our measurements, the maximum correction (12%) proposed by Collaud et al. (2010) for urban areas was applied to our data.

Another important artifact is the interaction of dust particles with aethalometer measurements. Two reasons can explain its importance. First, the Sahel region is subject to frequent dust events (Klose et al., 2010) and MODIS satellite aerosol images suggest that such dust events reach the West African area. Second, some dust (Caquineau et al., 1998) particles absorb light at visible wavelengths and synergistic effects can be expected to affect aerosol absorption coefficients when BC and dust are present. Note that, a “brown carbon” component is also expected to absorb light. Such phenomenon will not be considered here. Fialho et al. (2005) have proposed a new approach so as to decouple the contributions to attenuation data of multiple optical absorbing aerosols and especially BC and dust measured with a multi-wavelength aethalometer. Applying this method, measured BC concentrations were globally decreased by about 11% to only consider BC particles. Finally, when taking into account all of these corrections; the uncertainty on BC given by aethalometer is of the order of 30%.

Recent studies have shown that information delivered by multi-wavelength aethalometers can be used in conjunction with complementary carbon measurements, to provide source apportionment of carbonaceous aerosols: biomass burning, domestic wood combustion versus fossil fuel like traffic sources (Sandra Dewi et al., 2008a; Favez et al., 2010; Sciare et al., 2011). We chose the model of Sciare et al. (2011) which relies on the different Angstrom Absorption Exponents for fossil fuel and biomass burning to derive concentrations of BC apportioned to fossil fuel (BC_{ff}) and biomass burning (BC_{bb}). The following equations are used:

$$b_{abs,\lambda} = b_{abs,ff,\lambda} + b_{abs,bb,\lambda} \quad (1)$$

$$\left(b_{abs,ff,470 \text{ nm}} / b_{abs,ff,950 \text{ nm}} \right) = (470/950)^{-\alpha_{ff}} \quad (2)$$

$$\left(b_{abs,bb,470 \text{ nm}} / b_{abs,bb,950 \text{ nm}} \right) = (470/950)^{-\alpha_{bb}} \quad (3)$$

$$BC_{ff} = b_{abs,ff,950} / MAE_{950 \text{ nm}} \quad (4)$$

$$BC = BC_{ff} + BC_{bb} \quad (5)$$

where $b_{abs,ff,Xnm}$ is the absorption coefficient of fossil fuel at Xnm ($X = 470, 950$); and $b_{abs,bb,Xnm}$ is the absorption coefficient of biomass burning at Xnm ($X = 470, 950$). In Eqs. (2) and (3), α_{ff} and α_{bb} represent the Angstrom absorption exponents of fossil fuel and wood burning, respectively. In this study, values of 1.1 and 2.0 were used for α_{ff} and α_{bb} , respectively, based on values previously reported for fossil fuel and wood burning aerosols (Sandra Dewi et al., 2008a; Favez et al., 2010). In Eq. (4), $MAE_{950 \text{ nm}}$ represents the Mass Absorption Efficiency calculated as the ratio between BC (thermo-optical method, DRI instrument) concentrations and b_{abs} at 950 nm. A mean MAE value of $15.1 \pm 3.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was obtained

from the data obtained during the intensive campaign at Dakar in December 2009 (data not presented here), with a regression coefficient of 0.53. This value is higher than in Sciare et al. (2011). This can be due to African sampling (Lioussé et al., 1993). Note that in this model an assumption is made to use similar MAE values for fossil fuel and biomass burning sources. Further details of the model may be found in Sciare et al. (2011).

3. Results and discussion

3.1. Seasonal BC concentration patterns at Dakar

Fig. 2 displays corrected BC aethalometer measurements from June 2008 to July 2009 at Dakar, compared to biomass burning BC emissions in Senegal (Lioussé et al., 2010). Seasonal variations show larger monthly mean BC concentrations between 15,500 and 11,500 ng m^{-3} during the dry season (November–April) and lower from May to September (6000 to 10,000 ng m^{-3}), with annual mean value of $10,500 \pm 3500 \text{ ng m}^{-3}$. The mean monthly emissions varied from 0.3 to 700 kg of BC per month, with a maximum value occurring in January. As above recalled, BC variations are influenced both by meteorological conditions, local and regional source variations: (1) in the dry season, high BC levels are most likely due to local traffic pollution. However, as shown by Figs. 2 and 3a, biomass burning BC emissions from surrounding countries can impact Dakar. Indeed, continental aerosol is transported by trade winds (or the Harmattan) from northeast Senegal. Note that, the dry season is also characterized by stable atmospheric conditions in favor of high concentration. Finally when the model described in the above paragraph is applied to aethalometer data set at Dakar to obtain BC source apportionment, fossil fuel emissions has been found to be 87% ($13.04 \pm 1.74 \mu\text{g m}^{-3}$) predominant compared to 13% ($1.88 \pm 0.33 \mu\text{g m}^{-3}$) for biomass burning emissions; (2) During the wet season, from April/May to September, Dakar is influenced by cool and humid maritime air masses, loaded with maritime aerosols (Fig. 3b). This period, associated with the monsoon over the study area, is characterized by wet deposition processes. In addition, the wet season coincides with the school vacation in Dakar and thus traffic decreases. This is in agreement with BC source apportionment model which gives less fossil fuel and less biomass burning BC concentrations in the wet season than in the dry season (89% ($7.87 \pm 0.81 \mu\text{g m}^{-3}$) and 11% ($0.98 \pm 0.18 \mu\text{g m}^{-3}$), respectively). However, relative importance of fossil fuel is slightly higher than biomass burning in the wet season than in the dry season. Note that, further investigations are needed due to uncertainties on MAE and α calculations. Similar patterns may be noticed in Yaounde (Table 1) where BC concentrations are higher at the

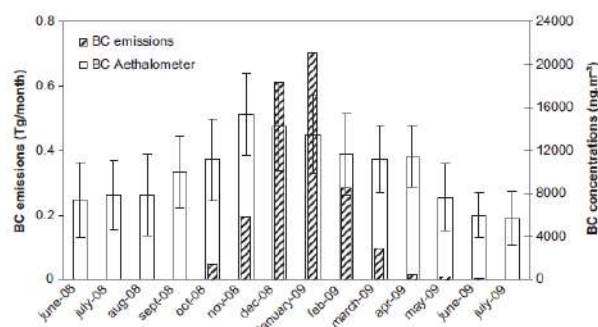


Fig. 2. Plot of corrected BC aethalometer concentrations and monthly mean biomass burning BC emissions in Senegal.

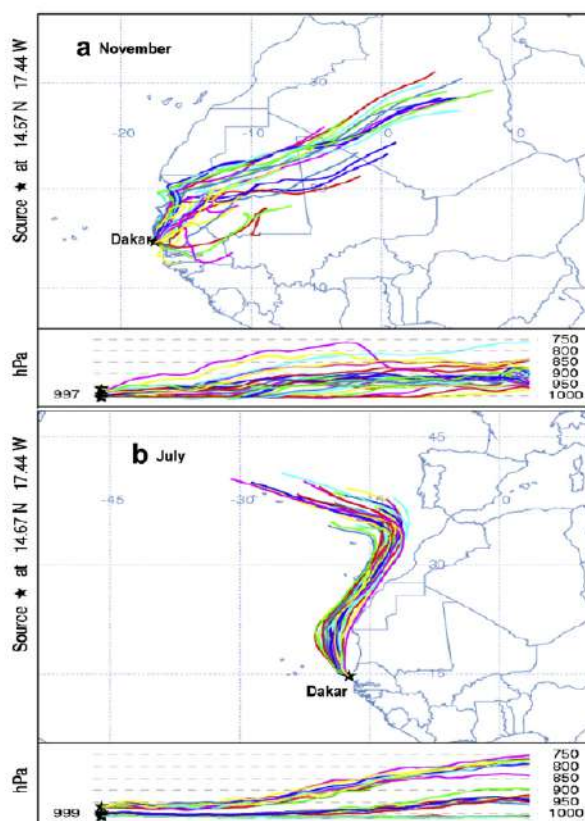


Fig. 3. Seven-day HYSPLIT air mass back trajectories for two representative months: (a) shows a set of typical trajectories during one period in the dry season, (b) shows a set of typical trajectories during one period in the wet season. Trajectory altitude is at 104 m above the Dakar sampling site.

beginning of August than during the rest of the sampling period when the wet season is well established (May–June).

3.2. Diurnal BC variations in different cities, with a focus on Dakar

BC diurnal variations were investigated by calculating average BC concentrations at the same time every day for each month. At Dakar, average hourly BC concentrations were found to range between 400 to 21,000 ng m^{-3} . Significant, well-defined diurnal BC variations for two representative months of the wet/summer and dry/winter periods are shown in Fig. 4. In July 2009, during the wet season, the average diurnal profile was relatively flat, with a discernible pre-dawn minimum in the morning and a wide peak from 7 a.m. to 2 p.m., including morning commuting. Average hourly BC concentration was 7400 ng m^{-3} , with concentrations never exceeding 50,000 ng m^{-3} . In November 2008, during the dry season, average diurnal profiles also show a large morning peak (between 7 a.m. and 2 p.m.) and a clear afternoon commuting peak (between 5 and 7 p.m.), with maximum mean concentration of 30,000 ng m^{-3} . A well defined minimum occurs at 3 p.m. and at night time. Diurnal profiles in November are not very different from those in July, except that maximum morning BC concentrations were higher, approaching nearly 80,000 ng m^{-3} whilst the afternoon maximum was more than twice as high. Morning BC peaks arise from the combined effect of boundary layer development, which mixes aerosols from the nocturnal residual layer to the

Table 1

Average BC concentrations in different sites including our measurements (all the data were obtained with optical methods).

Type	Location	Period	BC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	References
Urban, traffic	Dakar, Senegal	June 08–July 09	5.7–15.4	This work
	Bamako, Mali	April 2008	19.2 ± 8.9	This work
	Cotonou, Benin	May 2005	4.9 ± 3.9	This work
	Yaounde, Cameroon	June–July 2004	2.4 ± 0.8	This work
	Site 1			
	Site 2	August 2010	5.7 ± 2.3	This work
	Paris, France	Aug.–Oct. 97	10–20	Ruellan and Cachier, 2001
	Singapore, Asia	Jan.–Dec. 00	3–14	Balasubramanian et al., 2003
	Kanpur, India	December 04	12.3	Tripathi et al., 2005
	Karachi, Pakistan	Apr. 06–Apr. 07	2–15	Vincent et al., 2009
Suburban	Beijing, China	Jan. 03–Aug. 04	1.2–16.3	Guinot et al., 2007
	Xi'an, China	Sept 03–April 04	16.5 ± 9.8	Li, 2004
	Marylebone, London	Oct–Dec 06	12.2	Green et al., 2007
	California, USA	May 99–Dec 99	1.4	Watson and Chow, 2001
	Gif sur Yvette, France	Oct 89–March 90	0.3–15	Lioussé and Cachier, 1992
Rural	Lamto, Ivory Coast	Jan 1991	3.4 ± 1.1	Cachier et al., 1995
	Djouougou, Benin	Dec 05–Feb 06	0.4–8.2	Lioussé et al., 2010
	Banizoumbou	Dec. 04–Nov. 05	0.4–1.6	Lioussé et al., 2010

surface shortly after sunrise and from increasing local anthropogenic activities in the urban area. Low BC concentrations in the afternoon are attributed to aerosol dispersion, due to boundary layer thickening in addition to lower traffic density. As shown earlier, lower BC values in July can be partly explained by wet deposition, the beginning school vacation in Dakar and the absence of biomass burning influence.

Fig. 5 displays the time series of integrated BC concentrations observed at Bamako in April 2008 (dry season), at Cotonou in May 2005 (beginning of the wet season) and at Yaounde in June 2004 (end of the wet season). Average, maximum and minimum BC

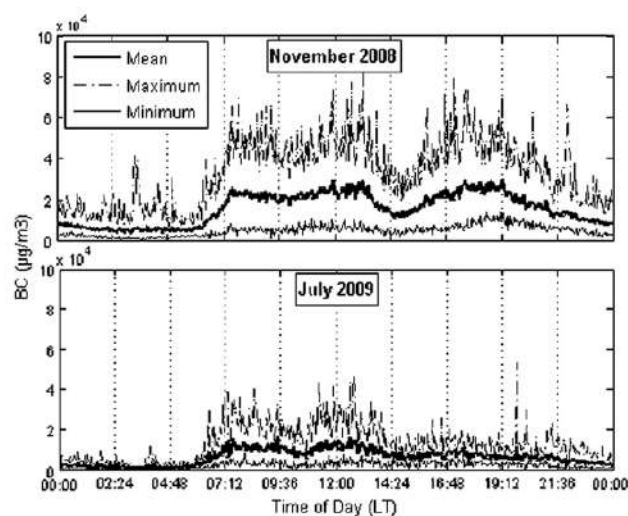


Fig. 4. Diurnal profiles of the maximum, average and minimum aethalometer measured BC concentrations in Dakar for two selected months (hours in local time LT).

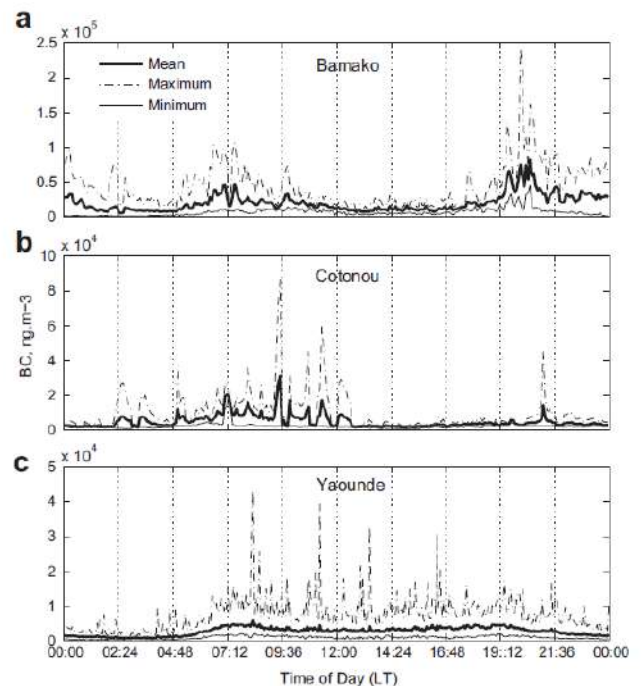


Fig. 5. Diurnal profiles of the maximum, average and minimum Aethalometer BC concentration in Bamako (April 2008), Cotonou (May 2005) and Yaounde (June 2004) (hours in local time LT).

values display consistent diurnal variations, with morning and evening peaks. At Bamako, average BC values are about $19,000 \pm 13,000 \text{ ng m}^{-3}$, with minimum values of about 1000 ng m^{-3} occurring at night time (1–6 a.m.) and in the afternoon (from about 1 to 6 p.m.), then increasing to $50,000\text{--}70,000 \text{ ng m}^{-3}$ in the evening (Fig. 5a). In the morning, there is a peak between 6 and 8 a.m., consistent with morning rush hour traffic combined with the low boundary layer height which prevents aerosol particle vertical dispersion. The most striking feature of this figure is that higher BC concentrations are observed during evening hours (7–9 p.m.) than in the morning. This may be attributable to two features:

- Firstly, local source contribution is high: at this time, intense domestic fires occur (most people use wood and charcoal combustion for cooking); tire burning is often observed in the city; and traffic sources are important due to commuting people.
- Secondly, this is due to the fumigation effect since Bamako is located in a basin and in the evening pollutants become trapped near the surface in the residual boundary layer.

Such a peak is later than in Dakar (6 p.m.). Also, BC concentrations in Bamako are about 2 times higher than in Dakar.

Observed diurnal BC profiles at Cotonou present a large peak in the morning, pretty much at the same time as in Bamako, although the morning and late afternoon peaks are lower in Cotonou (Fig. 5b). Average BC concentrations were about $5000 \pm 4000 \text{ ng m}^{-3}$. Patterns for both cities display strong morning rush hour peaks and decreased concentrations during the afternoon. However, evening BC concentration peak in Cotonou occurs later and is narrower than in Bamako (about 9 p.m. only). Concentrations are up to four times lower in Cotonou than in Bamako. This is largely due to the meteorological conditions at Bamako which do not favor pollutant

dispersion. In addition, the DHS report shows more vehicles in Bamako than in Cotonou in 2005 and charcoal is more widely used for cooking. Finally, Cotonou sampling is situated at the beginning of wet season whereas Bamako sampling was done during the dry season. Let us note that results also show that mean BC concentrations in Cotonou are in the same range compared to Dakar for the same month ($7000 \pm 3000 \text{ ng m}^{-3}$).

Diurnal BC variations in Yaounde (Fig. 5c) show the same profiles as in Dakar (Fig. 4), with less important morning and evening peaks. Consequently, Yaounde and Dakar are expected to have identical local sources of BC emissions which are diesel. Average BC concentration during June is $3000 \pm 700 \text{ ng m}^{-3}$ and $6000 \pm 2000 \text{ ng m}^{-3}$ at Yaounde and Dakar, respectively. This difference can be explained by a difference in season: in Yaounde, June corresponds to the end of the wet season whereas in Dakar it is the beginning. Moreover let us underline the altitude of the measurement site (1002 m for Elig-Essomo site) whereas Dakar is at sea level. In summary, even if only a limited number of BC measurements are presented in this work, BC levels measured at traffic site at Bamako appear significantly higher than in Dakar, Cotonou and Yaounde. This comparative study also highlights the strong variability in pollutant sources in major cities in Africa (e.g. different diurnal variations have been shown).

3.3. Weekly BC concentration variations in different cities

We examined BC concentrations as a function of the day of the week in our sampling sites. Weekday measurements, from Mondays to Thursdays, provide robust baseline data for these four days and were averaged so as to generate a single, typical diurnal profile while profiles for Fridays, Saturdays, and Sundays were generated separately. The resulting profiles for Dakar, Bamako and Yaounde are shown in Fig. 6. At Dakar, from Mondays through Fridays, midnight concentrations are about 5000 ng m^{-3} , decreasing to a minimum of 2500 ng m^{-3} at 5 a.m. (Fig. 6a). The morning traffic peaks rise rapidly to about $19,000 \text{ ng m}^{-3}$ just before 8 a.m., before remaining approximately constant until 1 p.m. Thereafter, concentrations rapidly decrease to values of 8000 ng m^{-3} , before rising again to $15,000 \text{ ng m}^{-3}$ at 6 p.m., followed by another rapid decrease to 5000 ng m^{-3} at midnight. The individual BC profiles of weekend days shows several different features from this general pattern. The first significant difference is found for Sundays, when BC peaks are much lower than the rest of the week. Mean BC concentrations are 50% lower on Sundays than during weekdays (from Mondays to Thursdays). This is also the case on Saturdays, with concentrations 18% lower than on weekdays. Note that on Sunday night BC values are higher than the other days, implying enhanced vehicle circulation, likely a result of the population returning after the weekend. Unfortunately, traffic count data are not available to confirm these hypotheses.

Fig. 6b shows day of the week BC data gathered during the month of April 2008 at Bamako. Results display similar trends to those observed in Dakar. However, morning and evening peaks are much higher and evening peaks occurred later as previously shown (about 8 p.m.). The figure clearly shows that the Friday morning BC peak is much higher than the Monday to Thursday peaks due to more intense activities on Friday (last day of the week, preparation of the weekend, day of market). Also, this Friday morning peak is as high as the BC peaks found during Friday and Saturday evening: that is certainly due to the use of domestic fires for cooking, in addition to other population activities. Note that meteorological conditions contribute to high BC values when the wind was usually low. The generated diurnal profiles in Bamako were fairly consistent throughout the week but the largest differences between the different profiles were during the nighttime.

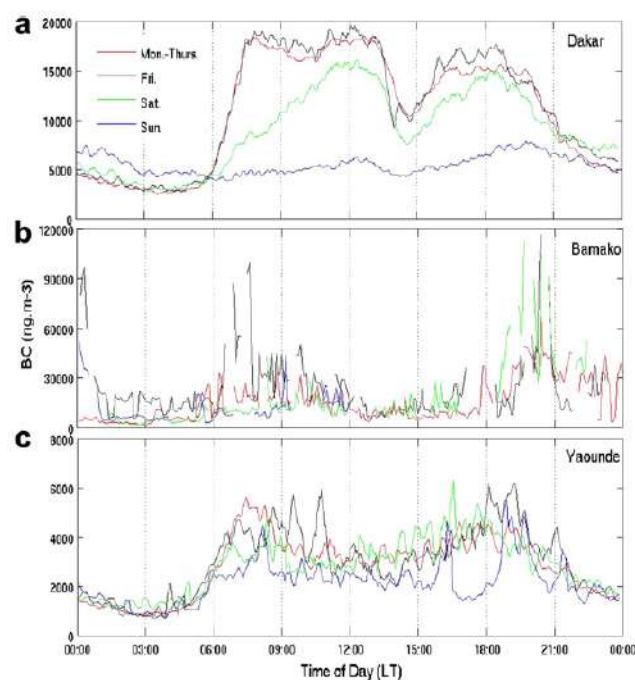


Fig. 6. Diurnal plots of the geometric mean of BC measurements for different days of the week averaged: a) Dakar, during the period from June 2008 to July 2009; b) Bamako during April 2008; and c) Yaounde during June 2004.

Finally, Fig. 6c presents weekly BC concentrations in Yaounde in June 2004, with lower values on Sundays. This figure confirms that pollution sources in Yaounde and Dakar are quite comparable. Note that at a monthly or seasonal scale, lower BC values in Yaounde than in Dakar can be also partly explained by the two rainy seasons and more aerosol wet deposition.

3.4. In-town BC variability: the Bamako case

A mobile experiment was carried out in the streets of Bamako by a vehicle equipped with a portable aethalometer. During the experiment, the vehicle was stopped at particular points and measurements taken for a few minutes, before continuing. Fig. 7 displays the time series of 1-min integrated BC concentrations observed along the vehicle's trajectory in Bamako on January 23, 2009. Clearly, BC data showed high isolated peaks, with concentrations significantly increasing for periods of only a few minutes to values exceeding $90,000 \text{ ng m}^{-3}$. These results are in agreement with previous studies conducted in Milan or Los Angeles (Invernizzi et al., 2011; Zhu et al., 2002). Indeed in such works, BC concentration changes have been observed in a distance of less than 1-km far from the emission source due to rapid BC dilution and/or differences in traffic density in the same road. Our measurements also show similar average BC concentrations downtown and at our sampling site, whereas the market site shows much higher concentrations. These higher values are likely due to intense traffic within and just around the market. In addition, many activities such as small outdoor restaurants using charcoal, motorcycle repairs, etc., are found within the market and possibly contribute as manifesting particulate sources. Outside the market and in the city center, BC values are lower, for example at Point G near the hospital and near the Niger River BC concentrations was found to be about 1000 ng m^{-3} . These latter points can be considered as representative of background pollution. From these results, it can be inferred

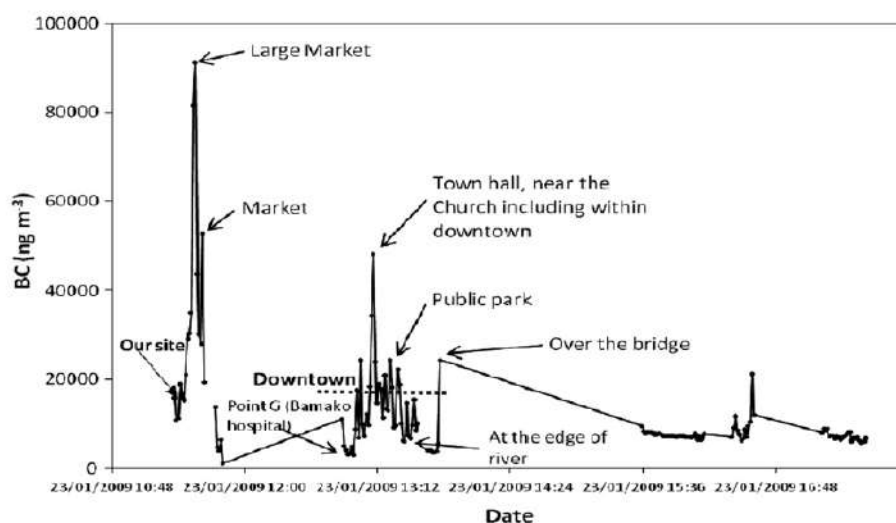


Fig. 7. Spatial variation of BC concentrations as measured in different places of Bamako (January, 2009).

that Bamako has various sources of particulate BC which strongly affect the city in highly localized areas. Let us recall that our site is representative of downtown conditions. Such a phenomenon of large variation in the concentrations within town center is also noticed in Yaounde when scrutinizing BC concentration levels at two different sites (Table 1).

3.5. BC concentration measurements compared with African rural sites and other worldwide metropolis

Table 1 summarizes BC data obtained in our study with literature data. In our sites, we have found that a yearly mean BC value is about $10.4 \pm 3.5 \mu\text{g m}^{-3}$ at Dakar. Average BC concentration obtained during April in Bamako is $19.2 \pm 8.9 \mu\text{g m}^{-3}$ whereas in Yaounde measured BC is from 2 to $8 \mu\text{g m}^{-3}$ (from June to August). At Cotonou mean BC value is $4.9 \pm 3.9 \mu\text{g m}^{-3}$ in May. In Table 1, it may be seen that, these values are in the same range than those obtained at some African rural sites during intense winter biomass burning periods. For example, BC at Cotonou, Yaounde and at Djougou is of the same order ($0.4\text{--}8.2 \mu\text{g m}^{-3}$) (Lioussé and Galy-Lacaux, 2010), thus confirming that urban pollution can be as important as the biomass burning source in West Africa.

Average BC levels obtained in our study are at the top of the range of values found in the literature, and of the order of those for some megacities and/or traffic sites. Green et al. (2007) has reported BC values of $12.2 \mu\text{g m}^{-3}$ at Marylebone, London (traffic site). Ruellan and Cachier (2001) measured average BC concentrations ranging between 10 and $20 \mu\text{g m}^{-3}$ in Paris also at a roadside site (Table 1). Guinot et al. (2007) reported average BC concentration varying from $1.2\text{--}16.3 \mu\text{g m}^{-3}$ in Beijing, China. BC measurement in Karachi, Pakistan, in April 2006 and April 2007 by Vincent et al. (2009) ranged between 2 and $15 \mu\text{g m}^{-3}$, whereas measurements by Balasubramanian et al. (2003) varied from 3 to $14 \mu\text{g m}^{-3}$ in Singapore. With such a comparison, we may underline exceptionally high pollution levels found in Africa comparable to other megacities and/or industrial areas. As mentioned here, sources are different (very aged vehicle fleet, poor quality fuel, charcoal burning) than in developed countries and often much more polluting. Indeed, recent measurements of emissions have demonstrated that BC and OC emission factors have to be multiplied by factors of about 10 for 2-stroke motorbikes compared to

those of northern countries (Guinot et al., submitted for publication; Assamoi and Lioussé, 2010). Moreover such large values in our study are associated with other meteorological effects (e.g. the location of Bamako in a basin, as well as low wind speeds and stable atmospheric conditions which affect the West African region as a whole).

4. Derivation of estimated PM_{2.5} mass concentrations

Exceptionally high BC concentrations have been obtained in Dakar and it is of interest to see if such pollutant levels may have an impact on health. However, even if there is an evident link between BC and health issues, no legal limit of concentration exists for BC in Senegal or for the world. Let us note that there is recent proposition to consider BC as a new metric or indicator of air pollution in urban megacities (Janssen et al., 2011). The World Health Organization (WHO) suggests only guidelines for particles smaller than $2.5 \mu\text{m}$ (PM_{2.5}) that are considered to contribute to the health effects observed in urban environments. Consequently, in this section we tentatively derive PM_{2.5} mass concentrations from our BC trends by establishing a ratio between BC and PM_{2.5}. The method used is based on chemistry measurements performed at Dakar on PM_{2.5} aerosols. Starting from June 1, 2008 to July 9, 2009, BC measurements were performed using an aethalometer. From November 16, 2007 to June 16, 2008, PM_{2.5} aerosol samples were collected on a weekly basis and analyzed for carbonaceous aerosol (BC and OC) determined using DRI method (Chow et al., 1993), water soluble ions (Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , etc.) by Ion Chromatography (Kouvarakis et al., 2002) and other trace elements (Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Pb, Cd, Cu, etc.) using ICP-MS (Rocholl et al., 1997). Note that for the first 16 days in June, 2008 (the only period common to these two series of experiments) BC concentrations as measured by aethalometer, are comparable with BC measured on filters using the DRI analyzer (thermo-optical method). The PM_{2.5} mass reconstructed from our chemical analysis is then defined as:

$$\text{Mass PM}_{2.5} = [\text{BC}] + [\text{OM}] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Dust}] \quad (6)$$

For deriving the amount of carbonaceous material in aerosols, we consider the sum of $[\text{BC}] + [\text{OM}]$, assuming that

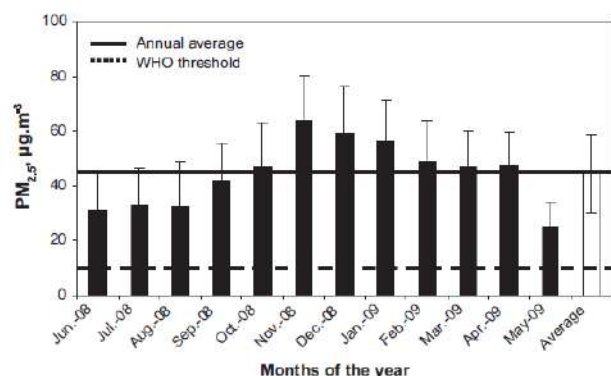


Fig. 8. Monthly mean PM_{2.5} mass concentrations in Dakar.

[OM] = $1.3 \times [\text{OC}]$, the 1.3 conversion factor having been derived from other urban studies with an estimated uncertainty of ± 0.20 (Stelson and Seinfeld, 1981). Dust concentration was explicitly determined from aerosol composition (Al concentration obtained from ICP-MS) following Guieu et al. (2002) and a conversion factor of Al to dust of 1/0.071 was used. Nevertheless, Al concentration is only available for November 16, 2007–February 18, 2008 period. Therefore, the second period uses calcium data obtained from November 16, 2007 to June 16, 2008 with the IC to calculate dust mass concentrations. According to Sciare et al. (2005), we determine dust mass concentrations in PM_{2.5} using the following relationship: dust mass = $10.96 \pm 1.00 \text{ nss-Ca}^{2+}$, where $\text{nss-Ca}^{2+} = \text{Na}^+ - 0.038 \times \text{Ca}^{2+}$ refers to non sea salt calcium concentrations. Thus, estimated dust from PM_{2.5} in Dakar using Al and Ca²⁺ concentrations are $8.42 \pm 6.67 \mu\text{g m}^{-3}$ and $7.90 \pm 5.86 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Consequently, the reconstructed PM_{2.5} masses generated by Eq. (6) are associated with uncertainties due to chemical analysis but also to missing species in Eq. (6) such as some ions and anthropogenic metals which were measured to be negligible in mass. Taking into account such uncertainties with the uncertainties due to OC-to-OM and Ca²⁺-to-Dust conversion factors, estimated reconstructed mass uncertainty was assumed to be of the order of 30%.

BC/PM_{2.5} ratios were calculated from the two dust estimates from November, 2007 to February, 2008 and November, 2007 to June, 2008 respectively, to be 0.18 ± 0.10 and 0.22 ± 0.12 . Using these values, we considered an average ratio of 0.2 ± 0.10 to estimate PM_{2.5} mass concentrations from BC in Dakar.

Resulting daily mean PM_{2.5} varied from about 24–80 $\mu\text{g m}^{-3}$, with an average 57 $\mu\text{g m}^{-3}$ for the dry season. This is sometimes more than the US-EPA daily PM_{2.5} standard of 65 $\mu\text{g m}^{-3}$. This value is comparable to previous studies in Dakar by Guerreiro et al. (2005b), who found that daily PM_{2.5} concentrations ranged from 23 to 62 $\mu\text{g m}^{-3}$ with a mean value of 38 $\mu\text{g m}^{-3}$. From June 2008 to May 2009, annual average PM_{2.5} concentrations in Dakar were $44.4 \pm 14.3 \mu\text{g m}^{-3}$, four times higher than the WHO (2005) threshold of 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Fig. 8). This result is of the order of concentrations (64.5, 39 or 39–53 $\mu\text{g m}^{-3}$) reported for traffic sites in Beijing, China (Guinot et al., 2007), Paris (Ruellan and Cachier, 2001) or Accra, Ghana (Dionisio et al., 2010), respectively. Consequently, pollutants in urban African areas need to be urgently monitored.

5. Conclusion

Aethalometer BC measurements were conducted at Dakar from June 2008 to July 2009, at Bamako during April 2008, at Cotonou during May 2005 and Yaounde from June to July 2004 and June 2010.

BC values display strong temporal and spatial variations. Annual average BC concentrations at Dakar were $10,500 \pm 3500 \text{ ng m}^{-3}$, comparable to levels found at African rural sites during biomass burning periods and as high as those found in European and Asian megacities. BC concentrations in Dakar were higher in the dry season ($13,000 \pm 3500 \text{ ng m}^{-3}$) than in wet season partly due to biomass burning transport with north-easterly winds. Also in wet season, lower BC concentrations (of about $8000 \pm 3200 \text{ ng m}^{-3}$) may be due to prevailing monsoon winds, indicative of south-western air masses bringing relatively clean marine aerosols to Dakar, in addition to wet deposition and school vacation at this period. Finally a source apportionment from aethalometer data has shown that BC concentrations in Dakar are largely influenced by traffic emissions (88%) compared to biomass burning emissions (12%).

At Dakar, Cotonou and Yaounde, diurnal BC concentrations show highest values between 5–9 a.m., coincident with the commuting period and lowest values from 10 a.m. to 5 p.m. In contrast, in Bamako, highest observed BC concentrations occurred between 7 and 9 p.m. with two peaks and lowest values appeared during the mid-afternoon. Diurnal patterns largely result from traffic and meteorological conditions (e.g. changes in the mixed layer height) with a strong contribution from domestic fires at Bamako and Cotonou. Note that increased mixed layer heights favor dilution of pollutants in the late morning and afternoon. Also, BC measurements were functions of days of the week, with highest values occurring on Fridays and lowest ones on Sundays. Note that these concentrations are expected to vary within cities following results obtained in Bamako during our mobile experiments. These results confirm that in West and Sub-Saharan African great cities there is now a “hot spot” of emissions, particularly due to the emissions from vehicle engines, domestic fires and in some cases biomass burning.

Estimated PM_{2.5} concentrations in Dakar indicate that daily averages vary from about 24 to 80 $\mu\text{g m}^{-3}$. The annual average is $44.4 \pm 14.3 \mu\text{g m}^{-3}$, well above the WHO threshold of 10 $\mu\text{g m}^{-3}$. Clearly, aerosol particles in these regions can play a significant role in public health issues for the local population. This is what we are going to study now with results of intensive POLCA experiments in Dakar and Bamako.

References

- Assamoi, E.-M., Liousse, C., 2010. A new inventory for two-wheel vehicle emissions in West Africa for 2002. *Atmos. Environ.* 44, 3869–3996.
- Balasubramanian, R., Qian, W.B., D'ecceari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., 2003. Comprehensive characterization of PM_{2.5} aerosols in Singapore. *J. Geophys. Res.* 108 (D16), 4523.
- Cachier, H., Liousse, C., Buat-Menard, P., 1995. Particulate content of savanna fire emissions. *J. Atmos. Chem.* 22, 123–148.
- Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M.C., Chatenet, B., 1998. Saharan dust: day ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophys. Res. Lett.* 25 (7), 983–986.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A., Purcell, R.G., 1993. The DRI Thermal/Optical Reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmos. Environ.* 27A (8), 1185–1201.
- Collaud, C.M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J.S., Jennings, S.G., Moerman, M., Petzold, A., Schmid, O., Baltensperger, U., 2010. Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 457–474.
- Delmas, R.A., et al., 1999. Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO): An overview. *J. Geophys. Res.* 104 (D23), doi:10.1029/1999JD900291, 30, 609–630, 624.
- Dionisio, K.L., Arku, R.E., Hughes, A.F., Vallarino, J., Carmichael, H., Spengler, J.D., Agyei-Mensah, S., Ezzati, M., 2010. Air pollution in Accra neighborhoods: spatial, socioeconomic, and temporal patterns. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2270–2276.
- DHS (Demography Health Survey), 2006. DHS final reports. Available from: http://www.measuredhs.com/pubs/browse_region.cfm.
- Fanou, L.A., Mobio, T.A., Creppy, E.E., Fayomi, B., Fustoni, S., Moller, P., Kyrtopoulos, S., Georgiades, P., Loft, S., Sanni, A., Skov, H., Ovrebø, S., Autrup, H.,

2006. Survey of air pollution in Cotonou, Benin air monitoring and biomarkers. *Sci. Tot. Environ.* 358, 85–96.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Alfaro, S.C., El-Araby, T.M., Harhash, M.A., Abdelwahab, M.M., 2008. Seasonality of major aerosol species and their transformations in Cairo megacity. *Atmos. Environ.* 42 (7), 1503–1516.
- Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boreave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., D'Anna, B., 2010. Intercomparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5295–5314.
- Fialho, P., Hansen, A.D.A., Honrath, R.E., 2005. Absorption coefficient by aerosols in remote area: a new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven-wavelength Aethalometer data. *Aerosol Sci.* 36, 267–282.
- Galy-Lacaux, C., Carmichael, G.R., Song, C.H., Lacaux, J.P., Modi, L., 2001. Heterogeneous processes involving nitrogenous compounds and Saharan dust inferred from measurements and model calculations Region. *J. Geophys. Res.* 106 (D12), 12559–12578.
- Green, D., Alexander, J., Fuller, G., 2007. Marylebone Road Aethalometer Trial Report. Environmental Research Group, King's College, London. 41p.
- Guerreiro, C., Laupsa, H., Sivertsen, B., 2005b. Ambient Air Pollution Screening Study Dakar 2005. Kjeller (NILU OR 17/2006).
- Guieu, C., Loye-Pilot, M.-D., Ridame, C., Thomas, C., 2002. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: some biochemical implications for the Western Mediterranean sea. *J. Geophys. Res.* 107. doi:10.1029/2001JD001536.
- Guinot, B., Cachier, H., Sciare, J., Tong, Y., Xin, W., Jianhua, Y., 2007. Beijing aerosol: atmospheric interactions and news trends. *J. Geophys. Res.* 112 (D14314). doi:10.1029/2006JD008195.
- Guinot, B., Liousse, C., Cachier, H., Guillaume, B., et al. New emission factor estimates for bio-fuels and mobile sources. *Environ. Sci. Technol.*, submitted for publication.
- Hansen, A.D.A., Rosen, H., Novakov, T., 1984. The aethalometer: an instrument for the real time measurement of optical absorption by particles. *Sci. Tot. Environ.* 36, 191–196.
- Hansen, J.E., Ruedy, R., Sato, M., Imhoff, M., Lawrence, W., Easterling, D., Peterson, T., Karl, T., 2001. A closer look at United States and global surface temperature change. *J. Geophys. Res.* 106, 23947–23963.
- Husain, L., Dutkiewicz, V.A., Khan, A.J., Ghauri, B.M., 2007. Characterization of carbonaceous aerosol in urban air. *Atmos. Environ.* 41, 6872–6883.
- Invernizzi, G., Ruprecht, A., Mazza, R., De Marco, C., Mocnik, G., Sioutas, C., Westerdahl, D., 2011. Measurement of black carbon concentration as an indicator of air quality benefits of traffic restriction policies within the ecopass zone in Milan, Italy. *Atmos. Environ.* 45, 3522–3527.
- Janssen, N.A., Hoek, G., Simic-Lawson, M., Fischer, P., Bree, L.V., Brink, H.T., Keuken, M., Atkinson, R., Anderson, H.R., Brunekreef, B., Cassee, F.R., 2011 Aug 2. Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared to PM₁₀ and PM_{2.5}. *Environ. Health Perspect.* (epub ahead of print).
- Klose, M., Shao, Y., Karremann, M.K., Fink, A.H., 2010. Sahel dust zone and synoptic background. *Geophys. Res. Lett.* 37 (L09802). doi:10.1029/2010GL042816.
- Kouvarakis, G., Doukelis, Y., Mihalopoulos, N., Rapsomanikis, S., Sciare, J., Blumthaler, M., 2002. Chemical, physical and optical characterization of aerosol during PAUR II experiment. *J. Geophys. Res.* 107, 814. doi:10.1029/2000JD000866.
- Lacaux, J.P., Cachier, H., Delmas, R., 1993. Biomass burning in Africa: an overview of the impact on the atmospheric chemistry. In: *Fire in the Environment: Its Ecological, Climatic and Atmospheric Importance*, N. W., pp. 159–191.
- Li, Y., 2004. Characterization and source apportionment of carbonaceous aerosols over Xi'an atmosphere, Master degree dissertation, CAS (in Chinese).
- Liousse, C., Cachier, H., 1992. Measurement of black carbon aerosols in the atmosphere of two different source regions: real time data for the Paris region and a savana site of the Ivory Coast. *Environ. Technol.* 13, 959–967.
- Liousse, C., Cachier, H., Jennings, S.G., 1993. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: variation of the specific attenuation cross-section. *Atmos. Environ.* 27A, 1203–1211.
- Liousse, C., Guillaume, B., Grégoire, J.M., Mallet, M., Galy, C., Pont, V., Akpo, A., Bedou, M., Castéra, P., Dungall, L., et al., 2010. Western African aerosols modelling with updated biomass burning emission inventories in the frame of the AMMA-IDAF program. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7347–7382.
- Liousse, C., Galy-Lacaux, I., 2010. Pollution urbaine en Afrique de l'ouest. *La Météorologie*, p. 71.
- Matcheubou, A., Nkeng, G.E., Tsalefac, M., Tatiéset, T.T., 2009. Problématique de la gestion de la pollution de l'air en milieu urbain: le cas de Yaoundé. *Afr. J. Sci. Technol.* 10 (1), 1–15.
- Petzold, A., et al., 1997. Near field measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content. *J. Geophys. Res.* 102, 29,867–29,880.
- Pope, A., Burnett, R., Thun, M., Calle, E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J. Am. Med. Assoc.* 287, 1132–1141.
- Ruellan, S., Cachier, H., 2001. Characterization of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmos. Environ.* 35, 453–468.
- Rocholl, A.B., Simon, K., Jochum, P., Bruhn, F., Gehann, R., Kramar, U., Luecke, W., Molzahn, M., Pernicka, E., Seufert, M., Spettel, B., Stummeier, J., 1997. Chemical characterization of NIST silicate glass certified reference material SRM 610 by ICPMS, TIMS, LIMS, SSMS, INAA, AAS and PIXE. *Geostand. Newslett.* 21, 101–114.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M.R., Lanz, V.A., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2008a. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3316–3323.
- Schmid, O., Artaxo, P., Arnott, W.P., Chand, D., Gatti, L.V., Frank, G.P., Hoffer, A., Schnaiter, M., Andreae, M.O., 2006. Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. I: Comparison and field calibration of absorption measurement techniques. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3443–3462.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M.O., Maenhaut, W., Sarda-Estève, R., 2005. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2253–2265.
- Sciare, J., d'Argoues, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., Gros, V., 2011. Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime. *J. Geophys. Res.* doi:10.1029/2011JD015756.
- Stelson, A.W., Seinfeld, J.H., 1981. Chemical mass accounting of urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 15, 671–679.
- Tripathi, S.N., Dey, S., Tare, V., Satheesh, S.K., 2005. Aerosol black carbon radiative forcing at an industrial city in northern India. *Geophys. Res. Lett.* 32 (L08802).
- Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Aarnio, P., Koskentalo, T., 2002. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.* 36, 3183–3193.
- Vincent, A., Dutkiewicz, Alvi, S., Ghauri, B.M., Choudhary, M.I., Husain, L., 2009. Black carbon aerosols in urban air in South Asia. *Atmos. Environ.* 43, 1737–1744.
- Watson, J.G., Chow, J.C., 2001. Estimating middle-neighborhood and urban-scale contributions to elemental carbon in Mexico City with a rapid response aethalometer. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 51, 1522–1528.
- WHO (World Health Organization), 2005. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide. Global update 2005 – summary of risk assessment.
- Zhu, Y.F., Hinds, W.C., Kim, S., Shen, S., Sioutas, C., 2002. Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmos. Environ.* 36, 4332–4335.

Annexe 5 : PUBLICATION 2

Cet article porte sur l'étude sur le long terme (novembre 2005-octobre 2009) de la composition chimique des aérosols atmosphériques prélevés à Djougou dans les fractions PM_{2.5} et PM₁₀. Ce site est une zone rurale localisée dans le Nord-ouest du Bénin, caractérisée par un écosystème de savane humide et appartenant au domaine climatique soudano-guinéen à deux saisons.

Cette étude originale dans la région Ouest africaine, renseigne sur les niveaux de concentrations des éléments chimiques majeurs carbonés et ioniques composant l'aérosol de Djougou sur un pas de temps hebdomadaire et sur les variations saisonnières des éléments. Elle analyse également les principales sources d'émission de ces aérosols ainsi que l'impact des propriétés climatiques saisonnières sur ces émissions.

Citation : Ouafo-Leumbe M.-R., Galy-Lacaux C., Liousse C., Pont V., Akpo A., Doumbia T., Gardrat E., Zouiten C., Sigha-Nkamdjou, Ekodeck G.E. (2017). Chemical composition and sources of atmospheric aerosols at Djougou (Benin). Meteorol Atmos Phys. DOI 10.1007/s00703-017-0538-5

Chemical composition and sources of atmospheric aerosols at Djougou (Benin)

Marie-Roumy Ouafu-Leumbe^{1,2} · Corinne Galy-Lacaux¹ · Catherine Lioussé¹ ·
Veronique Pont¹ · Aristide Akpo³ · Thierno Doumbia¹ · Eric Gardrat¹ ·
Cyril Zouiten⁴ · Luc Sigha-Nkamdjou⁵ · Georges Emmanuel Ekodeck⁶

Received: 13 January 2017 / Accepted: 6 June 2017
© Springer-Verlag GmbH Austria 2017

Abstract In the framework of the INDAAF (International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa) program, atmospheric aerosols were collected in PM_{2.5} and PM₁₀ size fractions at Djougou, Benin, in the West Africa, from November, 2005 to October, 2009. Particulate carbon, ionic species, and trace metals were analyzed. Weekly PM_{2.5} and PM₁₀ total mass concentrations varied between 0.7 and 47.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 1.4–148.3 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. We grouped the aerosol chemical compounds into four classes: dust, particulate organic matter (POM), elemental carbon (EC), and ions. We studied the annual variation of each class to determine their contribution in the total aerosol mass concentration and finally to investigate their potential emission sources. On an annual basis, the species presented a well-marked seasonality, with the peak of mass concentration for both sizes registered in dry season, 67 ± 2 to 86 ± 9 versus 14 ± 9 to $34 \pm 5\%$ in wet season. These values

emphasized the seasonality of the emissions and the relative weak interannual standard deviation indicates the low variability of the seasonality. At the seasonal scale, major contributions to the aerosol chemistry in the dry season are: dust (26–59%), POM (30–59%), EC (5–9%), and ions (3–5%), suggesting a predominance of Sahelian and Saharan dust emissions and biomass burning source in this season. In the wet season, POM is predominant, followed by dust, EC, and ions. These results point out the contribution of surrounded biofuel combustion used for cooking and biogenic emissions during the wet season.

1 Introduction

Atmospheric aerosols studies in Africa have been identified as very important. On one hand, important fluxes of solar radiation and high temperatures and relative humidity bring out a severe photochemical activity throughout the year. On the other hand, there are significant emissions of particulate matter in this region. Indeed, the African continent is the biggest source at the global scale of mineral particles from the Sahel and Sahara (Delmas et al. 2005; Laurent et al. 2008; Haywood et al. 2008; Marticorena et al. 2010) and of carbonaceous aerosols originated from biomass burning. Biomass burning intensity could be compared with that of emissions from fossil-fuel burning in developed countries (Cachier et al. 1989; Lioussé et al. 1996, 2010; Andreae and Merlet 2001). In addition, Lioussé et al. (2014) have shown the increase of the relative importance of particulate emissions from domestic fires and fossil fuel in Africa (Assamoi and Lioussé 2010). These aerosols are known to play an important role in the climate change (IPCC 2007, 2013) through their direct impact on the radiative budget either by scattering or

Responsible Editor: S. T. Castelli.

✉ Marie-Roumy Ouafu-Leumbe
marieroumi@yahoo.fr

✉ Corinne Galy-Lacaux
lacc@aero.obs-mip.fr

¹ Laboratoire d'Aérodynamique, UMR 5560, Toulouse, France

² Université de Douala, Douala, Cameroon

³ Université d'Abomey Calavi, Cotonou, Benin

⁴ Géosciences Environnement Toulouse UMR 5563, Toulouse, France

⁵ Institut de Recherches Géologiques et Minières, Yaoundé, Cameroon

⁶ Laboratoire de Géologie de l'Ingénieur et d'Altérodynamique, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroon

Published online: 26 June 2017

 Springer

absorbing of solar and infrared radiations, and by altering the microphysic and radiative properties of clouds and ice layers (DeMott et al. 2003; Mallet et al. 2009; Koehler et al. 2009). Aerosols affect also other environmental processes such as alkalinity of precipitations and soils and have deleterious effects on human health (WHO 2000; Thomson et al. 2006; Val et al. 2013). Adverse health, environmental, and climate effects of aerosols depend on evolution of their chemical, optical, and microphysical properties from their sources to their deposition (Pye 1987; Claquin et al. 1999; Caquineau et al. 2002; Formenti et al. 2011).

Since the 1990s, several international campaigns have been performed on the African continent with some focus on aerosol studies. These programs were mainly devoted to biomass burning aerosol studies during short-term experiments or enhanced observed period (EOP) such as DECAFE (Lacaux et al. 1995), EXPRESSO (Delmas et al. 1999; Ruellan et al. 1999), or SAFARI-1992 (Lindesay et al. 1996), SAFARI-2000 (Swap et al. 2002a, b). Results allowed to characterize aerosols physico-chemical properties related to biomass burning sources. More recently, during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analyses), the latest major program in West African rural areas (<http://www.amma-international.org>), different authors worked on aerosol emissions (Marticorena et al. 2010; Liousse et al. 2010), aerosol optical properties (Mallet et al. 2008; Pelon et al. 2008; Solmon et al. 2008) to study the transport, the vertical distribution, and the spatial variability of dust and carbonaceous particles. These studies include aerosol impacts based on measurements (surface and profiles), modeling and satellite (Liousse et al. 2010; Reeves et al. 2010; Marticorena et al. 2010; Crumeyrolle et al. 2011; Formenti et al. 2011; Haywood et al. 2008). Note that experimental intensive studies were mainly conducted during short observation periods from June to August 2006, corresponding to the wet season in the Sahelian region.

Since 1994, the INDAAF (International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa) <http://indaaf.obs-mip.fr> program has been initiated to study the evolution of the chemical composition of the atmosphere in Africa. The measurement network is composed of ten stations representative of the main African ecosystems (dry savannas–wet savannas–forest). Long-term measurements of the chemical composition of precipitations and aerosols and atmospheric gases concentrations are performed using international standardized protocols. The INDAAF program is recognized by the GAW (Global Atmospheric Watch) program of WMO (World Meteorological Program) as a contributing network and by CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique, France) as an SNO (Service National d'Observation).

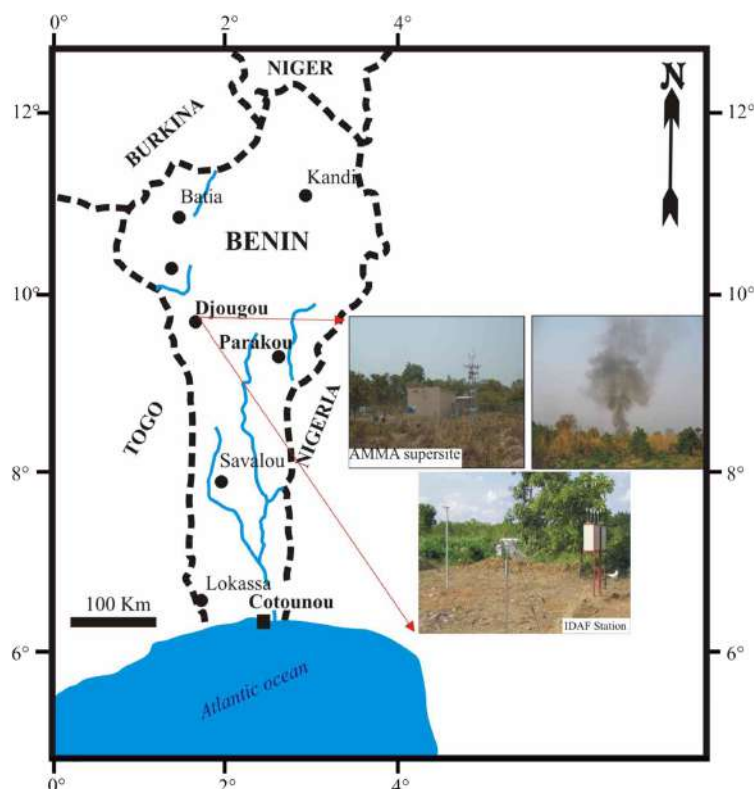
In this paper, we present the work performed at the Djougou rural site representative of African humid savanna

in the framework of the INDAAF, associated with the AMMA LOP (Long Observation Program) programs. Our study relies on a 4 year original database at Djougou (wet savanna) from November 2005 to October 2009 that represent the longest data set available for Africa. Weekly aerosol collection has been performed to document the main regional variabilities. Chemical composition of aerosols (particulate carbon, water-soluble ions species (WSIS), and trace elements) has been determined with a size segregation (PM_{2.5} and PM₁₀), poorly documented until now in tropical rural atmosphere. The use of a long-term series of 4 years of measurements allowed a comprehensive study of aerosol characteristics at the regional scale of the African wet savanna. Our analysis will be devoted on one hand to provide a comprehensive description of the seasonal and inter annual variation of the aerosol chemical composition as a function of size and to determine the main types of aerosol sources. On the other hand, meteorological factors and relationships between chemical elements enable us to find the seasonal contribution of both natural and anthropogenic sources of aerosols. Finally, ground aerosol measurements will be compared to AOD (Aerosol Optical Depth) and Angström data obtained for the same site: this comparison allows to evaluate the relative importance of ground measurements versus columnar measurements.

2 Materials and methods

2.1 Site description and meteorology

Djougou is located in the northwest region of Benin (latitude 9°41'N, longitude 1°39'E), at approximately 400 km from Atlantic Ocean and Cotonou (capital of Benin) in the South and from Sahel in the North (Fig. 1). Its geological bedrock is composed of granite and of gneiss dominated by the quartzites of Tanéka in the northwest of Benin. Djougou is surrounded by a hilly plateau landscape, which is punctuated with the outcrops of mounts Tanéka (654 m) in the northwest, and Kouffe and Sabarao (658 m) in the southeast. It is on an interfluvium of 450 m height which separates two watersheds (Ouémé and Donga). The soils of the region, of ferrallitic and ferruginous nature (Faure 1977), are suitable for the local agriculture which represents around 77% of the economic activities of the population (Commune de Djougou 2010). There is no industrial production in Djougou. Roads are not tarred (some roads are practicable only during the dry season). Vehicles boil down to old bush-taxis, motorcycles taxis, minibuses, and trucks which assure the transport of people and goods. The measurement site is 1 km from Nangatchori village where domestic fires are used for cooking. Djougou site is surrounded by a woody and shrub humid savannah ecosystem

Fig. 1 Location map of the Djougou site

strewed with important forest areas evolving under the strong demographic pressure. The type of climate is sudano-guinean with one dry season and one cold season. The two seasons are distinguished by the passage of the inter-tropical convergence zone, with the northeasterly African harmattan wind predominating between November and April and the southwesterly African monsoon blowing between May and October (<http://www.amma-catch.org/spip.php?article62>). Meteorological parameters registered at Djougou from 2005 to 2009, namely precipitations depth, temperature, relative humidity (RH), wind direction (WD), and wind speed (WS), are presented in Fig. 2. Data are provided by the AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) program. Seasonal analysis of these parameters does not present a big disparity between the 4 years of study. Precipitations depth oscillates between 1143 and 1537 mm with minimum and maximum registered in 2006 and 2009, respectively. Ambient temperature and relative humidity vary from 23.5 to 27.3 °C (ave. 25.1 °C) and 67.0–84.2% (ave. 77.3%) in wet season,

whereas in dry season, they are included in the range 24.1–30.0 °C (ave. 27.4 °C) and 17.2–64.3% (ave. 39.4%), respectively. Major winds directions are classically southwest in wet season and northeast during dry season. Wind speeds are always low and are ranged from 0.6 to 1.3 m s⁻¹ in both seasons.

2.2 Sampling and analysis

At the Djougou site, aerosols were collected continuously, weekly integrated on filters, from November, 2005 to October, 2009 (long-term observation period). January 2006 and from June to August 2006 periods were studied within the framework of the AMMA SOP intensive program.

During the long-term observation period, 414 aerosols samples were collected with two samplers specifically designed and developed for the INDAAF program (<http://indaaf.obs-mip.fr>). Each sampler is equipped by independent air inlet pumps connected each one at a filter support. This latter is surmounted with a sampling head

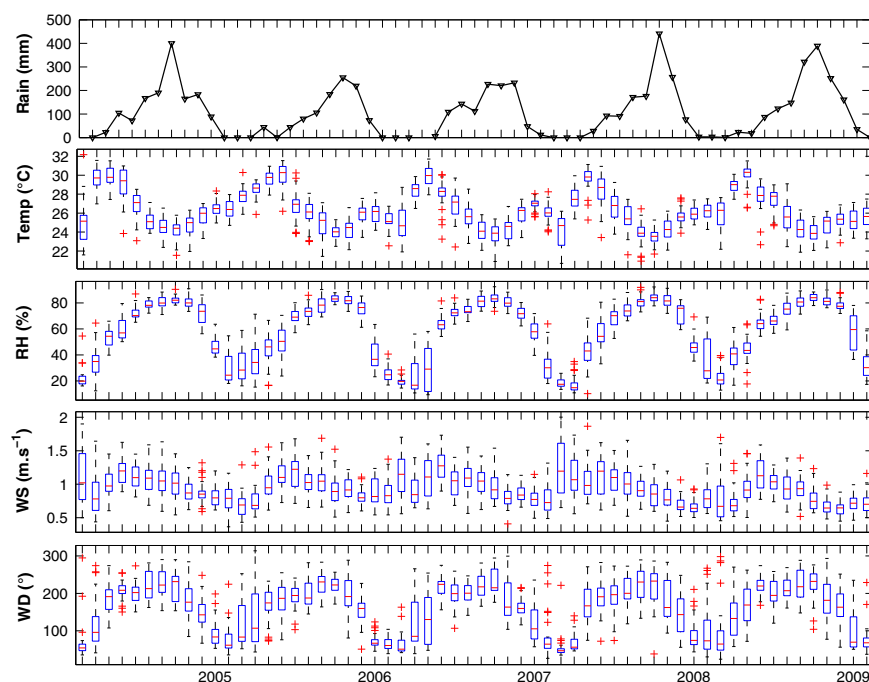


Fig. 2 Monthly precipitation (mm), mean temperature (°C), relative humidity (%), speed (m s^{-1}), and direction (°) of winds at Djougou from 2005 to 2009

corresponding to an aerodynamic particles diameter. Two Mini Partisol PM_{2.5} and PM₁₀ low air inlets (Rupprecht and Patashnick) operate at a flow rate of 5 l min^{-1} and the air volume sample is measured with a precision of $\pm 0.01 \text{ m}^3$ using a gas meter. Sampling of PM₁₀ and PM_{2.5} (aerodynamic particles diameters) aerosol are collected on quartz fiber filters (Whatman QMA, 47 mm diameter and $0.5 \mu\text{m}$ of porosity) to characterize particulate carbon and on Teflon filters (Pall Zefluor, 47 mm diameter and $0.5 \mu\text{m}$ of porosity) intended for analysis of major ions and trace elements. Quartz fiber filters were cleaned by burning at 450°C for 48 h before exposition. For each filter type, a field blank is included with the samplers sent into the field. The time between field deployment and analysis is the same for both the blanks and experimental samples. After collection and before analysis, the samples and blanks were stored at 4°C .

2.2.1 Analytical methodology

2.2.1.1 Carbonaceous aerosols

Organic carbon (OC), elemental carbon (EC), and total carbon (TC) were measured

on a 0.55 cm^2 punch from each quartz filter by thermo-optical reflectance following the Interagency Monitoring of Protected Visual Environments (IMPROVE) protocol. Analysis are performed at Laboratoire d'Aérodologie of Toulouse, using a DRI model 2001 Thermal/Optical Carbon Analyser (Atmoslytic Inc., Calabasas, CA, USA) (Chow et al. 1993, 2004, 2005; Fung et al. 2002; Cao et al. 2003; Chiappini et al. 2013). In pure helium (He) atmosphere, OC fractions are obtained in the four first stages of temperature (OC1, OC2, OC3, and OC4 at 120, 250, 450, and 550°C , respectively). After pyrolysis, a rise of 2% of oxygen (O_2) is added in 98% inert He and EC fractions are obtained following three temperature steps (EC1, EC2, and EC3 at 550, 700, and 800°C , respectively). Sum of OC fractions added to pyrolyzed carbon fraction (OP) gives the concentration of OC in the sample, whereas EC concentration is the difference between sum of EC fractions and OP. The detection limits are 122.4 ± 59.7 , 9.0 ± 59.7 , and $131.4 \pm 59.7 \text{ ng m}^{-3}$ for OC, EC, and TC, respectively.

2.2.1.2 Major ions

To determine the mineral water-soluble components, half of sampled filters have been

extracted in 10 ml extra pure water (resistivity $\approx 18.2 \text{ M}\Omega$) by ultrasonic stirring for 15 min. Two Dionex ion chromatographs (DX 500 and ICS 1000) equipped, respectively, with an anion exchange column IonPac AS11, and a cation exchange column IonPac CS12A are used to separate the ions. A NaOH gradient is used as the anion eluent, while a 20 mM solution of methane sulfonic acid ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$) is used as the cation eluent. Mineral elements obtained are Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3CO_2^- , HCO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} . The limit of detection is $2.50 \pm 0.19 \text{ ng m}^{-3}$ for anions and cations.

Since 1996, the analytical Laboratoire d'Aérodologie participated in the quality control inter-comparison program organized twice a year by the World Meteorological Organization (<http://qasac-americas.org/>). According to the results of our quality assurance program, analytical precision is estimated to be around 5% for all ions.

2.2.1.3 Trace metals Half sampled Teflon filter is first mineralised by acid digestion with 10 ml concentrated HNO_3 and 0.5 ml HF (Lamaison 2006) using a closed vessel microwave accelerated reaction system (MARS 5, CEM Corporation) at high pressure (700 psi) (Celo et al. 2010). The digestion is realized in two steps: a rise in temperature at 160°C in 15 min and holding for 10 min, and then, a second rise at 180°C in 10 min and holding for 30 min. After a 12 h cooling period, the solutions are evaporated at 70°C during 48 h, and reconcentrated in 10 ml of HNO_3 at 0.37 N before analysis by ICP-MS. This new protocol was developed and performed at the Laboratoire d'Aérodologie (this study) with the contribution of the Clean Room team of Laboratory of Environmental Geosciences of Toulouse. ICP-MS analyses are performed with a 7500 ce Agilent Technologies instrument equipped with a collision cell, and using In and Re as internal standards. For the samples, quality control and measurement performance are checked using NIST SRM 1648 "Urban Particulate Matter". The detection limit is less than 10 ppt. For all the samples, the final blank values and detection limit on filters are taken into account for final concentrations calculations. 13 trace metals are considered in this work: Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba, La, Th, Pb, and Cd.

2.2.2 Aerosol mass calculation

To determine the mass concentration of aerosol measured each week, the chemical species are grouped into four classes, representing dust, particulate organic matter (POM), EC, and water-soluble inorganic species (WSIS). Concentrations are estimated from the measured concentrations of ions and elements. Particulate matter (PM) is estimated according the equation: $[\text{PM}] = [\text{POM}] + [\text{Dust}] + [\text{EC}] + [\text{WSIS}]$.

POM were obtained by multiplying OC by a factor 2.1 or 1.8 (Turpin and Lim 2001) for aged or fresh carbonaceous aerosols, respectively. These factors are commonly used for estimation of the hydrogen and oxygen associated with OC in rural zones. The aged aerosols were defined from the EC/TC ratio value ($26 \pm 5\%$) in agreement with Ruellan et al. (1999). In our study, EC/TC is always higher than 26%, and thus, a factor of 2.1 is applied to calculate POM from OC. Dust composition is variable and site-dependent, but a satisfactory approximation of dust mass is classically obtained using multi-element data and the following equation: $[\text{Dust}] = 2.20 [\text{Al}] + 2.49 [\text{Si}] + 1.94 [\text{Ca}] + 2.42 [\text{Fe}] + 1.94 [\text{Ti}]$ (Guinot et al. 2007; Doumbia 2012). Silica was determined using the ratio between Si and Al given by Chiapello et al. (1997) for desert dust $[\text{Si}] = 2.03 [\text{Al}]$.

3 Results and discussions

To study the seasonal variability, seasons were separated in wet (May–October) and dry (November–April) on the base of the rainfall regime measured at Djougou (Fig. 2). Table 1 gives average seasonal concentration of carbonaceous species (OC: organic carbon, and EC: elemental carbon), minerals (WSIS: water-soluble ion species), and trace metals in PM_{2.5} and PM₁₀ particles, calculated over the 4 years studied (November 2005 to October 2009).

3.1 Carbonaceous species

3.1.1 OC and EC variations

The temporal variation of OC and EC concentrations and OC/EC ratios for PM_{2.5} and PM₁₀ at the Djougou site are shown in Fig. 3. Weekly OC concentrations ranged from 0.5 to $9.2 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{2.5} fraction and from 0.5 to $18.8 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁₀ fraction, with mean value of 1.6 ± 1.3 and $2.9 \pm 2.9 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{2.5} and PM₁₀, respectively. Weekly EC concentrations varied between 0.1 to $5.0 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{2.5} and 0.3– $9.2 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁₀. Mean concentration of EC in PM_{2.5} is $0.7 \pm 0.6 \mu\text{g m}^{-3}$ and $1.2 \pm 1.3 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁₀. EC ranges in PM_{2.5} shows the same order of magnitude than results obtained (0.01 – $9.7 \mu\text{g m}^{-3}$) between 1994 and 2000 in a background semi-arid site in Zimbabwe (Nyanganyura et al. 2007) where carbonaceous aerosol essentially arises from biomass burning as on our studied site.

Annual variation of OC and EC concentrations in both fractions presents a well-marked seasonality. During the dry season, mean OC concentrations in PM_{2.5} fraction are 2.3 ± 2.0 , 1.8 ± 1.2 , 1.9 ± 0.7 , and $2.2 \pm 2.0 \mu\text{g m}^{-3}$ measured in 2006, 2007, 2008, and 2009, respectively. For

Table 1 Seasonal average and extreme values of concentrations for carbonaceous, major ions, and metal elements for PM2.5 and PM10 in Djougou calculated for the 4 year studied period (2005–2009)

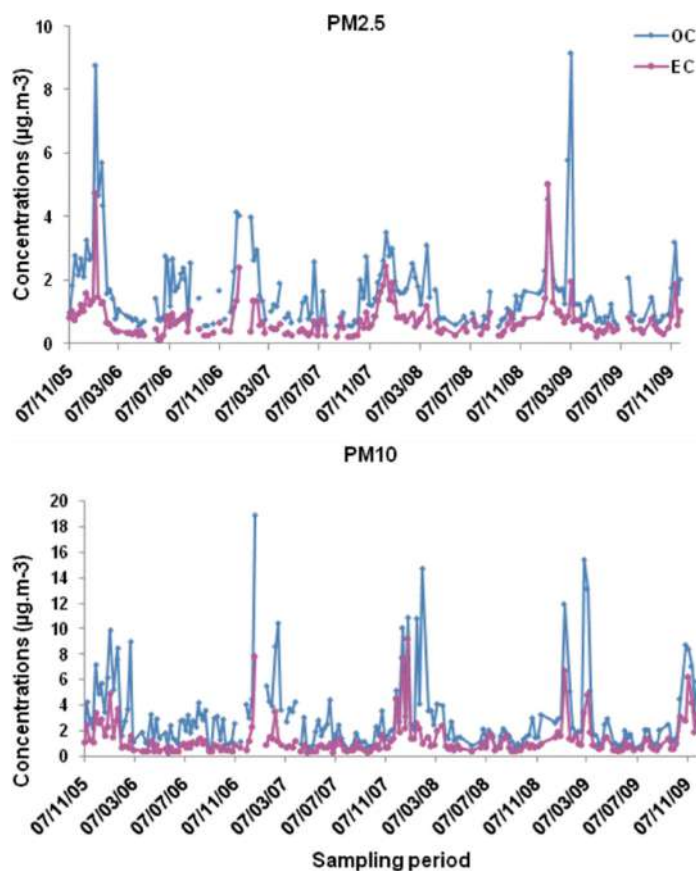
Species	PM2.5				PM10			
	Dry		Wet		Dry		Wet	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
Carbonaceous ($\mu\text{g m}^{-3}$)								
TC	3.1	0.6–14.0	1.5	0.5–3.7	5.9	1.0–26.7	2.5	0.8–11.5
OC	2.1	0.5–9.2	1.1	0.5–2.7	4.3	0.7–18.8	1.7	0.5–8.7
EC	0.9	0.2–5.0	0.5	0.1–1.0	1.7	0.3–9.2	0.8	0.3–3.1
WSIS (ng m^{-3})								
Cl^-	14.7	2.6–70.9	5.1	2.7–20.9	36.3	2.9–290.2	12.0	2.3–64.7
NO_3^-	87.4	10.7–478.8	81.6	11.7–604.9	305.0	18.5–1760.9	152.2	8.9–2140.7
SO_4^{2-}	72.1	5.1–782.7	54.9	6.4–492.9	245.5	15.0–1765.7	167.7	8.9–1329.0
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	20.4	1.9–181.8	7.9	1.6–50.5	66.4	5.6–396.0	22.2	1.6–155.5
CH_3CO_2^-	11.7	3.5–53.8	5.1	3.2–12.0	20.9	3.2–90.4	9.5	3.0–41.6
HCO_2^-	10.9	3.6–50.5	7.4	3.6–12.6	18.4	3.4–88.9	14.0	3.2–341.1
Na^+	34.2	3.6–249.3	13.1	3.8–41.9	93.8	4.8–715.0	30.6	3.5–186.9
NH_4^+	21.6	3.4–210.2	29.3	3.3–175.3	59.0	6.4–453.1	133.9	3.0–6086.6
K^+	43.7	3.1–364.2	12.7	3.1–74.2	148.6	3.8–1768.4	27.5	2.6–206.3
Mg^{2+}	10.6	0.9–77.0	3.0	0.9–10.9	41.3	1.2–197.4	8.7	0.8–96.4
Ca^{2+}	131.1	11.7–835.8	36.0	12.3–101.6	507.7	15.6–3210.4	79.8	11.3–567.7
Traces (ng m^{-3})								
Al	402.2	35.9–2563.9	110.3	37.8–311.7	1418.1	43.6–8967.6	222.8	31.6–1585.9
Fe	186.2	16.6–1187.3	51.1	17.5–144.3	696.4	21.4–4403.8	109.4	15.5–778.8
Ti	21.7	1.9–138.5	6.0	2.0–16.8	79.9	2.5–505.6	12.6	1.8–89.4

PM10 size, concentrations are 4.1 ± 2.8 , 4.8 ± 4.1 , 4.1 ± 3.6 , and $4.1 \pm 4.2 \mu\text{g m}^{-3}$ measured in 2006, 2007, 2008, and 2009, respectively. Concentration levels did not show a large difference from 1 year to another one in both sizes. EC concentrations obtained for the 4 years are 1.0 ± 0.9 , 0.7 ± 1.0 , 1.0 ± 0.6 , and $1.1 \pm 1.0 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, for PM2.5 and 1.6 ± 1.2 , 1.4 ± 1.6 , 2.0 ± 2.2 , and $1.8 \pm 1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM10. EC concentrations in PM10 are comparable with those reported by Liousse et al. (2010) using aethalometer measurements performed in the dry season of 2006 and 2007 at Djougou (1.7 and $1.4 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively). These results are also comparable with those obtained in the literature using aethalometer measurements ($1.9 \mu\text{g m}^{-3}$) conducted during FOS-DECAFE in the 1991 dry season at Lamto, a humid savanna ecosystem in Ivory Coast (Liousse and Cachier 1992).

In the wet season, OC and EC concentrations do not present any significative interannual variability as during dry season. OC concentrations measured are 1.5 ± 0.8 , 1.1 ± 0.7 , 0.9 ± 0.3 , and $0.9 \pm 0.4 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively for PM2.5 and 2.1 ± 1.0 , 1.6 ± 1.0 , 1.4 ± 0.6 , and $1.8 \pm 1.8 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, for PM10. For EC, the mean concentrations are 0.5 ± 0.3 , 0.4 ± 0.2 , 0.5 ± 0.2 , and $0.5 \pm 0.2 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, in PM2.5 and 0.7 ± 0.3 , 0.7 ± 0.3 , 0.8 ± 0.4 , and $1.0 \pm 0.7 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, in PM10.

The seasonality of carbonaceous aerosol concentrations is influenced by seasonal variations in their emissions and formation, as well as by meteorological factors (precipitation depth and relative humidity) recorded on the site (Fig. 2). Indeed, OC and EC concentrations are higher in the dry season compared to wet season throughout the sampling period. They exhibited a low variability in each size and in each season. This result demonstrates the yearly repetitive influence pattern in this region indicating the stability of emission sources amplitude of carbonaceous aerosols and the parameters which govern them. Comparable values for EC in PM2.5 and PM10 were obtained in Morogoro rural site in Tanzania (Mkoma et al. 2013) during the 2005 dry season and the 2006 wet season. However, OC is two or three times higher in Morogoro than in Djougou. This difference can be explained by the variation in source strength and partly by meteorological conditions. In Morogoro, agriculture is practiced on an industrial scale (<http://obtala.com/agriculture-morogoro-farms.html>), while in Djougou, it is mainly a subsistence agriculture. In addition, the average annual precipitation is higher at Djougou [1339 mm (Akpo et al. 2015) versus 870 mm (Mkoma et al. 2013)]. At Djougou, the OC and EC emissions are mainly related to the biomass burning source during the dry season. Indeed, agriculture represents 70% of the economic activities of the population of

Fig. 3 Weekly OC and EC concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) at Djougou in PM_{2.5} and PM₁₀ fractions from November 2005 to October 2009



Djougou (Commune de Djougou 2010) who practises slash-and-burn farming. The cultures get organized around the seasons, the dry season corresponds to the period of clearing and burning off the fields, whereas sowing and the harvests are done during the rainy season. In addition, dry season often means seasonal fires and biomass burning occurs without specific reasons, just for tradition. Note that such seasonality in EC concentrations is well captured by modeling works showing the link between biomass burning emission sources, meteorological factors, and EC concentrations (Lioussé et al. 2010).

The carbonaceous aerosols are also emitted by biofuel combustions which are quite commonly used for domestic cooking in the Nangatchori village and all others villages around the measurement site. Biofuel combustion is probably the principal source of EC during the wet season. A study of emission sources of black carbon performed

from 2000 to 2007 in Benin shows that biomass burning is the major source ($61 \pm 6\%$ of the total sources) followed by domestic fires (25%) (Lioussé et al. 2010, 2014).

3.1.2 OC and EC ratio

EC is emitted directly by primary combustion sources such as biomass burning (Lioussé et al. 1996; Andreae and Gelencser 2006), traffic (He et al. 2008), and coal combustion (Han et al. 2008). Part of OC (primary organic carbon) is also emitted by combustion and primary biogenic sources, whereas secondary organic carbon is formed by the oxidations of volatile organic compounds (Lioussé et al. 1996, 2005; Odum et al. 1997; Seinfeld and Pandis 1998). The relationship between OC and EC and the mass ratio of OC to EC can be used to identify origins, emission, and transformation characteristics of carbonaceous aerosols

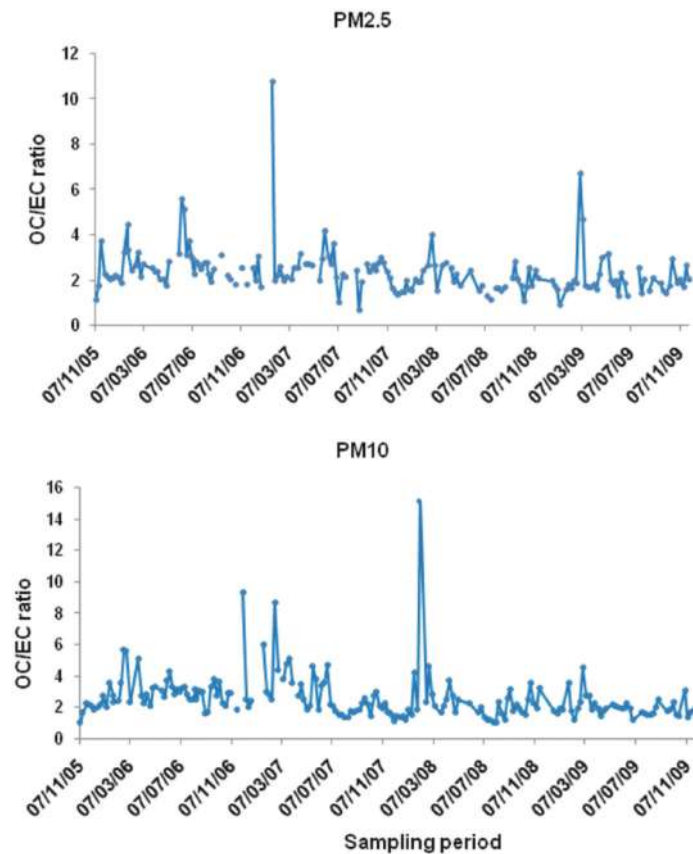
(Turpin and Huntzicker 1991). Some studies provide that OC/EC ratio exceeding 2.0 has been used to indicate the presence of secondary organic aerosols (Turpin et al. 1990; Hildermann et al. 1991; Chow et al. 1996). That is the case with our data shown in Fig. 4, which presents the weekly time series of OC/EC ratio in the two sizes during the studied period. OC/EC ratios oscillated between 0.7 and 10.8 with an average of 2.3 ± 1.1 and between 1.0 and 15.1 with an average of 2.6 ± 1.7 for PM_{2.5} and PM₁₀, respectively. Such high OC/EC values could indicate the presence of secondary organic carbon. Moreover, the large OC/EC range also suggests that carbonaceous aerosols measured at Djougou are linked to a mixture of sources.

Average OC/EC ratios in dry season were 2.4, 2.8, 2.1, and 2.2 for PM_{2.5} (mean: 2.4) and 2.8, 4.4, 2.7, and 2.2 (mean 3.0) for PM₁₀ in 2006, 2007, 2008, and 2009, respectively. During the wet season, average OC/EC were 2.9, 2.5, 1.8, and

1.9 (mean 2.3) for PM_{2.5} and 2.9, 2.3, 1.9, and 1.9 (mean 2.3) for PM₁₀ in 2006, 2007, 2008 and 2009, respectively. Mean PM₁₀/PM_{2.5} ratios for OC and EC during the dry season were 2.3 and 1.8 (range 1.0–11.9 and 1.0–6.0), respectively. In the wet season, these ratios were 1.9 and 1.9 (range 1.0–9.5 and 1.0–10.0) for OC and EC, respectively. Thereby, OC and EC present comparable concentration levels in coarse and fine modes, except for the 2007 dry season, where OC was higher in PM₁₀ than in PM_{2.5}.

The ratios obtained show that there is a slight seasonal variation in this value with a relative enrichment in organic carbon during the dry season. These results confirm the predominance of primary sources, notably biomass burning, domestic fires, fire wood, and animal waste. However, in dry 2007, OC/EC was higher in PM₁₀ fraction, involving a mixing sources and the formation of secondary organic carbon (SOC). On one hand, according to the

Fig. 4 Weekly OC/EC ratio at Djougou in PM_{2.5} and PM₁₀ fractions from November 2005 to October 2009



biomass burning emissions calculation around the Djougou site from 1° to 4° in dry seasons 2006 and 2007 (Lioussé personal communication), in 2007, the biomass fires mainly come from 4° to Djougou. On the other hand, the dusts received were emitted from the Sahara. The dusts so transported on the long distance have probably served to condensation nuclei to OC, forming the SOC. Indeed, SOC can be formed during long-distance transport from source regions to sampling sites (Renjian et al. 2012).

Finally, during the wet season, the ratio value obtained in 2006 and 2007 is up to 2, whereas it was lower than 2 in 2008 and 2009 for the two fractions. This difference may be due to higher hydrophilic character of OC than EC (Cooke et al. 1999) linked to higher precipitations in 2008 and 2009 (1372 and 1537 mm, respectively) than in 2006 and 2007 (1143 and 1200 mm, respectively).

3.2 Water-soluble ionic species

3.2.1 Concentration levels

The chemical characteristics of water-soluble ions in the PM_{2.5} and PM₁₀ fractions collected during the sampling period are given in Table 1. In both sizes, the mean concentration for the anions Cl^- , NO_3^- , CH_3CO_2^- , HCO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, and SO_4^{2-} and the cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} , are generally higher in the dry season compared to the wet season except for NH_4^+ which presents no real seasonality as displayed in Fig. 5. However, some compounds (SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, and NH_4^+) exhibit a peak in wet season of the year 2006 as observed for OC, which may be due to weak precipitations registered in this year. Indeed, 2006 is the weakest rainy year in the studied period with about 1143 mm that represents the minimum registered over the period 2005–2009 with a mean annual rainfall equal to 1339 mm (Akpo et al. 2015).

At both sizes, the major contributors to ions were Ca^{2+} , NO_3^- , and SO_4^{2-} in dry season, and SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ in wet season. Year-to-year, the mean concentrations of WSIS varied from 6 to 8% in dry season and from 31 to 32% during wet season for PM_{2.5} and PM₁₀, respectively. The weak variation in the dry season can be explained by the relative stability of source emissions and of climatologic parameters. During this season, the relative humidity is low (Fig. 2), meaning the presence of small quantity of water vapor in the atmosphere. Thus, in spite of hydrophilic character of species, we have very little under soluble form. In the wet season, the more important variation of the mean concentrations is probably due to the variation of the height and number of day of precipitations as already explained for the year 2006. This latter being with the speed and the wind direction, the parameters influencing the atmospheric inorganic particles load in this season.

In PM₁₀ fraction, Ca^{2+} was ten times higher in dry season than in wet season. Indeed, during the dry season, the study site receives mainly the harmattan winds of northeast direction and loaded by large quantities of Sahelian and Saharan dust (Tulet et al. 2008; Lioussé et al. 2010; Marticorena et al. 2010) rich in CaCO_3 . It is also submitted to biomass burning activities which can be also a source of Calcium by resuspension of the surface soil particles (Gaudichet et al. 1995).

NO_3^- also shows a distinct seasonal variation reaching its peak in dry season. Nitrate is formed in the atmosphere predominantly through oxidation of NO_x from a number of sources for the studied site including biomass burning, combustion of biofuel used for cooking, and biogenic source related to recently wetted-soils (Delon et al. 2008; Williams et al. 2009). The NO_3^- seasonal peak indicates that the biomass burning source in dry season is higher than the biogenic ones prevailing at the beginning of the wet season. The emissions issued from combustion of biofuel being constant throughout the year (Delon et al. 2010). Comparable results were found by Adon et al. (2010) who showed that the NO_2 concentrations were twice and four times more important in dry season than in wet season at the wet savannas of Lamto and Djougou, respectively. NO_2 in these ecosystems is mainly related to savannah fires.

SO_4^{2-} shows a seasonal cycle with maximum values in the dry season. This seasonal pattern is typical of sulfate, due to enhanced photochemical activity and higher concentrations of hydroxyl radical, which can oxidize SO_2 from soils and biomass burning (Arndt et al. 1997) to SO_4^{2-} (Li et al. 2014). SO_4^{2-} is also emitted directly from biomass burning (Mkoma et al. 2013). In the wet season, SO_4^{2-} and NO_3^- are the most abundant ions demonstrating the ascendancy of biogenic emissions on those issues of biomass fires and Sahelian dust at the studied site during this season.

NH_4^+ concentration does not present a well-marked seasonality at Djougou. In our site, this element can be attributed to two main sources. We can point out the agriculture and chemical reaction of NH_3 gas in aqueous phase mainly in wet season, NH_3 being volatilized from animals excreta.

Cl^- , Na^+ , K^+ , and Mg^{2+} are usually found as major elements of the marine and of the terrigenous contributions in the aerosols. Our sampling site is located at about 400 km of the sea. On one hand, at this distance, the marine contribution is considered as negligible, according to Putaud et al. (2004) and on the other hand, soil and dust particles in savannah region are generally observed to contribute to those ions (Duan et al. 2006). Indeed, the soils of the Djougou region are ferrallitic and ferruginous nature, and their major mineral constituents are white and black micas (muscovite and biotite, respectively), the feldspars of

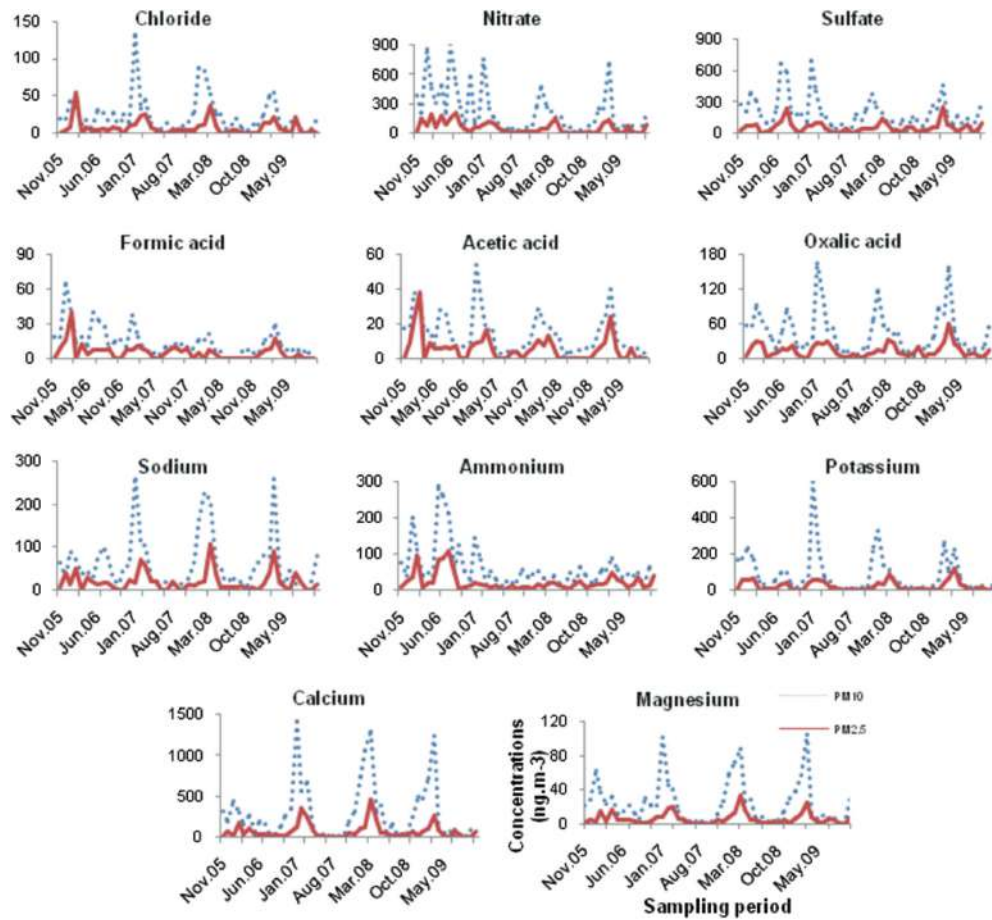


Fig. 5 Temporal variations of concentrations (ng m^{-3}) of water-soluble ionic species at Djougou from November 2005 to October 2009

potassium (orthose), and sodic and calcic plagioclases (albite and anorthite, respectively). The partial or total hydrolysis of these primary minerals leads to the liberation of ions (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) in the scavenging solution. Besides this source, K^+ , Cl^- , and Ca^{2+} with $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ can be emitted by savannah biomass burning (Gaudichet et al. 1995).

3.2.2 Ionic balance

The ionic balance can be employed to determine potential missing ionic species, which have not been measured using ionic chromatography, such as CO_3^{2-} (Theodosi et al. 2011). For this purpose, ionic balance corresponding to

equivalent ratio between anion (AE) and cation (CE) was calculated both for the fine ($\text{PM}_{2.5}$) and coarse ($\text{PM}_{10}-\text{PM}_{2.5}$) aerosol fractions for both seasons. Fine and coarse sizes are used here with the goal to characterize the real impact of the coarse particles on the acidity of aerosols at Djougou. In our study, AE and CE are calculated with the following equations and from the species given by ionic chromatography:

$$\text{AE} = \frac{[\text{Cl}^-]}{35.5} + \frac{[\text{NO}_3^-]}{62} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{48} + \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{59} + \frac{[\text{HCO}_2^-]}{45} + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{44},$$

$$\text{CE} = \frac{[\text{Na}^+]}{23} + \frac{[\text{K}^+]}{39} + \frac{[\text{NH}_4^+]}{18} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12},$$

where $[X]$ represents the measured mass concentration of the different elements. The charge equivalent balance (AE/CE) was calculated for each individual sample and was found to be less than 1. AE/CE mean values are 0.53 and 0.38 for fine and coarse particles, respectively, in the dry season and 0.95 and 0.68, respectively, in the wet season. The difference between cations and anions may be due to existence of CO_3^{2-} in these fractions which is not included in our calculation. If this is the case, CO_3^{2-} is expected to be associated with Ca^{2+} and it is quite reasonable, because Saharan dusts are enriched in calcite (CaCO_3) according to Mace et al. (2003). To check this assumption, we have determined the linear regression between the anionic deficit (cations minus anions) and Ca^{2+} concentrations. During the dry season, a statistically significant correlation ($R^2 = 0.99$) with a slope around 1 (slope = 1.10), are found for both sizes, confirming that CO_3^{2-} is really associated with Ca^{2+} and probably the missing anion in both aerosol fractions during this season. The correlation obtained during the wet season is 0.76 and 0.01 for fine and coarse, respectively, with a slope of 1.04 and 0.35, respectively. The slope value of fine size also indicates the presence of CaCO_3 . However, the correlation less than 1 can signify some missing cations into the equation. Then, we assume here that all Ca^{2+} is present as CaCO_3 and recalculate the ion balance with Ca^{2+} excluded. The new mean AE/CE ratio is 1.32, implying that the aerosol at Djougou is acidic in wet season in the fine size. The pattern is completely different in the coarse size. Probably, the coarse Sahelian dusts are washed out before reaching the measurement site, explaining the absence of CaCO_3 in the aerosols. Therefore, Ca^{2+} measured in the coarse size during the wet season can arise from vegetation (Crozat 1979). The mean AE/CE ratio (0.68) points out the basic character of aerosols in these size and season, whereas it is neutral during the dry season for both sizes.

3.3 Trace metals

3.3.1 Concentration levels

Analysis of trace elements' results concern the period from February, 2006 to October, 2009. Total annual average metal elements concentrations are 0.5 and $1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM2.5 and PM10, respectively. Al and Fe have the highest concentrations for both fractions, accounting for more than 94% of the total trace elements mass concentration over the whole period (Al accounting for about 66% in PM2.5 and 63% in PM10) at the seasonal scale. Note that silica which is expected to be the major metallic constituents of aerosols in the region (the geological bedrock is rich in aluminosilicates) is not mentioned, because it was not analyzed.

Metal elements also show a well-marked seasonal evolution at Djougou. The trace metals concentrations are higher in dry season than in wet season (up to 2.0 and $8.0 \mu\text{g m}^{-3}$ in PM2.5 and PM10, as monthly values, respectively). The interannual mean concentration values for dry season are $0.8 \mu\text{g m}^{-3}$ in PM2.5 and $3.3 \mu\text{g m}^{-3}$ in PM10 against $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ in PM2.5 and $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$ in PM10 registered during the wet season.

3.3.2 Crustal contribution

In the absence of other significant sources such as industry, Al can be used as a non-ambiguous tracer of mineral dust (Mason 1966). The crustal origin of the other elements (Fe, Ti, K, Na, Ca, and Mg) is put into evidence by calculating their linear regressions with respect to Al (Formenti et al. 2011). Note that the concentrations of K, Na, Mg, and Ca used in this calculation are those obtained from IC and Al, Fe, and Ti by ICP-MS. For our calculations, we have used the mean monthly concentrations of metal elements from April, 2007. During the dry season and in both sizes, the Pearson regression coefficients were comprised between 0.82 and 0.99 for Fe, Ti, Na, and Mg, and 0.70 for Ca. These significant correlations show that the crustal emission is the main source of Fe, Ti, Na, Mg, and Ca as found by Formenti et al. (2011). This is consistent with the coexistence, in mineral dust, of aluminosilicate species (such as clays and feldspars) traced by Al and calcium carbonate species (such as calcite and dolomite gypsum) traced by Ca (Rajot et al. 2008; Formenti et al. 2008). K presents a high correlation in PM10 (0.95) and a mean correlation in PM2.5 (0.61) with Al, showing that it is significantly influenced by another source such as biomass burning in fine fraction. During the wet season, Fe and Ti were also strongly correlated with Al in both sizes (0.93–0.99), whereas Na, K, and Mg exhibited a mean correlation to good ($0.95 \leq r \leq 0.57$ and $0.62 \leq r \leq 0.68$ in PM10 and PM2.5, respectively). In the wet season, precipitations are ten times higher than in dry season (in average 1047 versus 117 mm during study period). These important precipitations reduce significantly the contribution of long transport of dust entailing a predominance of the local sources on the regional emissions of minerals. According to Crozat (1979), vegetation is also a probable source contribution of these elements particularly for K^+ in wet season.

The enrichment factor is used to confirm the results found above and to characterize crustal or anthropogenic emissions for other measured trace metals. The formula used for the calculation of EF is:

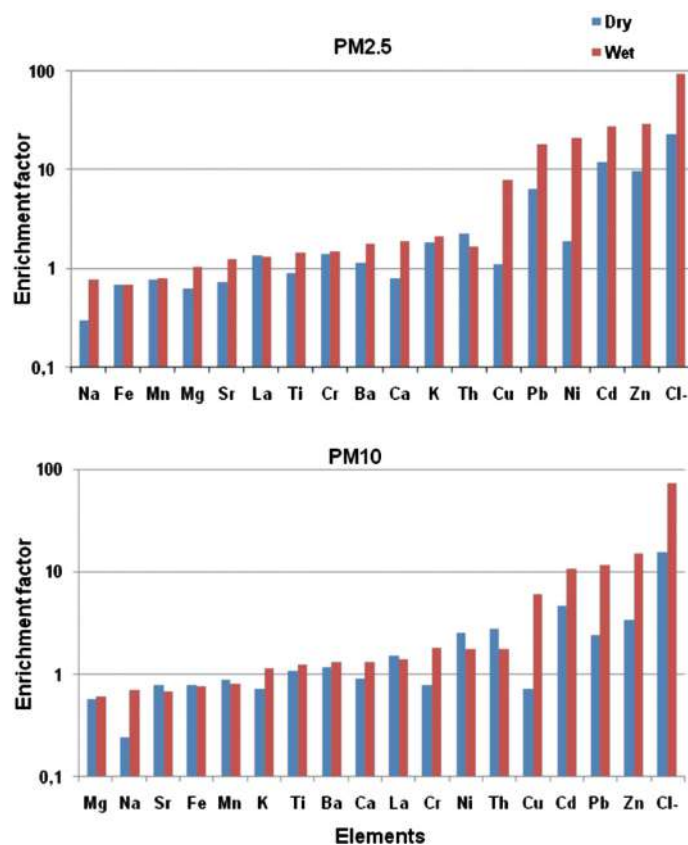
$$\text{EF}_x = [C_x/C_r]_{\text{aerosol}} / [C_x/C_r]_{\text{crust}}$$

where C_x is the concentration of element x and C_r is the concentration of reference element. $[C_x/C_r]_{\text{aerosol}}$ and $[C_x/C_r]_{\text{crust}}$ is the concentration ratio of element x to element r in the aerosol sample and in crustal (Mason 1966), respectively. In this work, Al was taken as the reference crust element assuming low contribution of anthropogenic source and because it was the most abundant trace element. In general, EF lower or close to 1 points out the crustal source. EF greater than ten supposes the large contribution of other sources (Torfs and Van Grieken 1997; Al-Momani et al. 1998; Calvo et al. 2008) and EF between 1 and 10 indicates the contribution of other sources besides crust. In this study, EF shown in Fig. 6 is lower than 1 for Fe, Na, Mg, Mn, and Sr in both sizes and in both seasons. For Ca^{2+} , it is lower than 1 in dry season and slightly above 1 in wet season for the two sizes. Such EF values suggest the dominance of the terrigenous source of these elements. In dry season, EF K is lower than 1 in PM10 (0.72) and

greater than 1 in PM2.5 (1.87) confirming dominance of crustal source contribution and a contribution of biomass burning in PM10 (Formenti et al. 2011) and PM2.5 (Ruellan et al. 1999), respectively, in this season. During the wet season, EF K is higher than 1 in both sizes (2.17 and 1.16 in PM10 and PM2.5, respectively) and is probably due to additional source. Indeed, according to Crozat (1979), many elements can be issued from vegetation during the rainy season and particularly the potassium.

EFCl is widely higher than ten in both sizes and both seasons, indicating a non-crustal source. Cd and Zn also presented an EF higher than 10, except in PM10 in dry season (4.63 and 3.40, respectively). The EF of Ni, Cu, Ba, La, Cr, and Th are up to 1 and lower than 10 indicating other multiple sources contribution of these elements besides crustal source in the region. However, in PM10 during dry season, Cr and Cu are provided only by dust, their EF being then lower than 1. Elements enumerated

Fig. 6 Enrichment factor of elements at Djougou (from February 2006 to October 2009)



above can effectively arise from many sources. As described, they can be issued from biogenic processes for Zn, Pb, Cu, and combustion of coal and of fuel oil (Pb, Ni, Cu) and also from agriculture (Zn, Pb, Cd, Ni, Cu). According to Morales et al. (1996), biomass burning could also be an important source of trace elements such as Zn, Cu, and Pb. In 1987, Maenhaut and Akilimali found that several elements were significantly influenced by biomass burning emissions in Butare, Rwanda. Gaudichet et al. (1995) within the framework of FOS/DECAFE experiment also found that Zn, Cl, K, Cu, and Mn were emitted by vegetation fires at Lamto (rural site in Ivory Coast) according to their combustion type (flaming or smoldering).

To summarize, at Djougou, some elements such as Fe, Na, Mg, Mn, and Sr have a natural source (crustal), whereas elements as K, Ca, Ni, Cu, Ba, La, and Cr have both natural (crustal and biogenic) and anthropogenic sources (biomass burning and domestic fires). And, finally, elements as Cl, Cd, and Zn are provided mainly by anthropogenic sources.

3.4 Chemical speciation and ambient concentrations of PM_{2.5} and PM₁₀

This section aims to investigate the temporal and seasonal patterns of the aerosol chemical speciation using the established speciation into four groups of species corresponding to dust, particulate organic matter (POM), EC, and ions. Their concentrations were estimated as detailed in Sect. 2.2.2. Results are plotted on Fig. 7. Figure 7 displays the annual and seasonal (dry and wet seasons) variations of aerosols mass concentration at Djougou in PM_{2.5} and PM₁₀ fractions. In general, both sizes display the same seasonal pattern with a concentration peak for each compound during the dry season, and minimum values during the wet season. On an annual basis, the mass concentrations of EC, POM, dust, and ions correspond, respectively, to 67 ± 2 , 66 ± 5 , 75 ± 8 , and $71 \pm 16\%$ in PM_{2.5} and 68 ± 3 , 71 ± 4 , 86 ± 9 , and $73 \pm 14\%$ in PM₁₀ during the dry season versus 33 ± 2 , 34 ± 5 , 25 ± 9 and $29 \pm 16\%$ in PM_{2.5} and 32 ± 3 , 29 ± 4 , 14 ± 9 and $27 \pm 14\%$ in PM₁₀ during the wet season. The high percentage values obtained in dry season confirm the seasonality of emissions and the relative weak standard deviation especially for EC and in a lesser extent for POM confirm the theory of yearly repetitive pattern for combustion sources contribution for the four studied years. As for the contribution of each compound basis on an annual total mass of the aerosol, during the dry season, dust is the most important (range 56–59%), followed by POM (range 30–35%), EC (range 5–9%), and ions (range 3–5%) in PM₁₀ size, except in 2006 where POM is the most

abundant (46 versus 39% for dust). In PM_{2.5}, dust and POM have the comparable values in 2007 (48 and 41%, respectively) and 2008 (46 and 41%, respectively). In contrast, POM is higher in 2006 (59 versus 26% for dust) and 2009 (49 versus 36% for dust). Indeed, as shown in Fig. 7, the site measurement got less events dust during these periods. Furthermore, dust and ions are found as more important in PM₁₀, whereas POM and EC in PM_{2.5}. The scheme is different during the wet season where POM (48–63%) is more abundant than dust (20–36%), EC (8–14%), and ions (4–11%) in PM₁₀. For PM_{2.5} size, POM is also predominant (45–65%), followed by dust (19–40%), EC (10–16%) and ions (1–6%). During the wet season, concentration of dust tends to be lower, probably because Saharan aerosol is generally washed out before reaching the monitoring site. Moreover, in this season, organic matter can also be produced by biogenic emissions. Note also that EC has a higher contribution in wet season compared to the dry season, suggesting that the domestic fires are an important source emission both for EC and OC throughout the year. These observations lead three main sources contribution: Saharan and local dust, domestic fires and biomass burning, and biogenic sources.

From the chemical speciation, the weekly aerosol mass concentrations of PM_{2.5} and PM₁₀ have been estimated as described in Sect. 2.2.2. Their variations are presented in Fig. 8. Mass concentrations vary from 0.7 to $47.3 \mu\text{g m}^{-3}$ and 1.4 to $148.3 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Mean levels recorded are $6.4 \pm 7.0 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{2.5} and $18.6 \pm 21.9 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁₀. Comparable values of PM_{2.5} particle concentrations were reported by Nyanganyura et al. (2007) for a semi-arid remote site in Zimbabwe.

With the aim to validate qualitatively, the aerosol mass reconstruction, fine (PM_{2.5} fraction), and coarse (corresponding to the difference between PM₁₀ and PM_{2.5}) concentration values' pattern has been compared with variation of aerosol optical depth (AOD) for fine and coarse particles, as shown in Fig. 9. For this purpose, we use level 2 sunphotometric products distinguishing fine and coarse mode contribution on AOD. Note that measurements were performed at Djougou from November 2005 to May 2007 in the framework of the AERONET (Aerosol Robotic NETwork) network with the sun photometer instrument. In this paper, AOD at 500 nm and Angström coefficient between 440 and 870 nm are scrutinized. The higher Angström values correspond to fine particles (Mallet et al. 2008; Péré et al. 2009; Lioussé et al. 2010) and comparable variation between the AOD (whatever AOD_{fine}, or AOD_{coarse}) and corresponding mass concentration (respectively, PM_{2.5} and coarse size in Fig. 9) means that aerosol concentrations in the PBL mainly drive the columnar optical extinction. Thus, local measurements are likely to be influenced by different

Fig. 7 Seasonal and annual species mass concentration of aerosols in PM_{2.5} and PM₁₀ sizes at Djougou

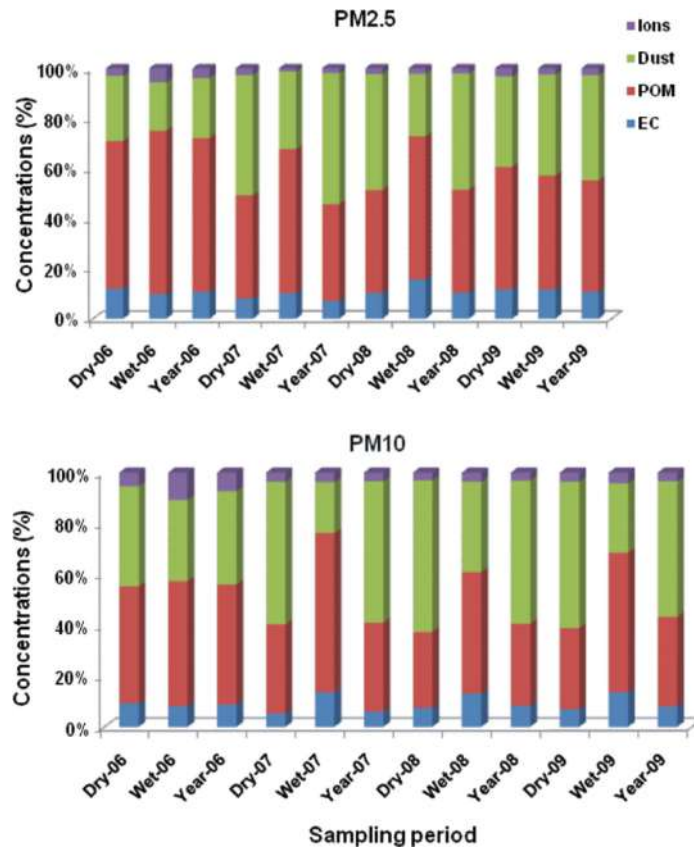


Fig. 8 Time series of PM_{2.5} and PM₁₀ mass concentration at Djougou from November 2005 to October 2009

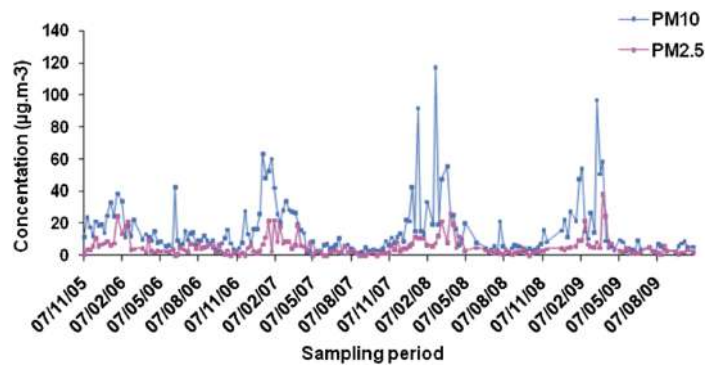
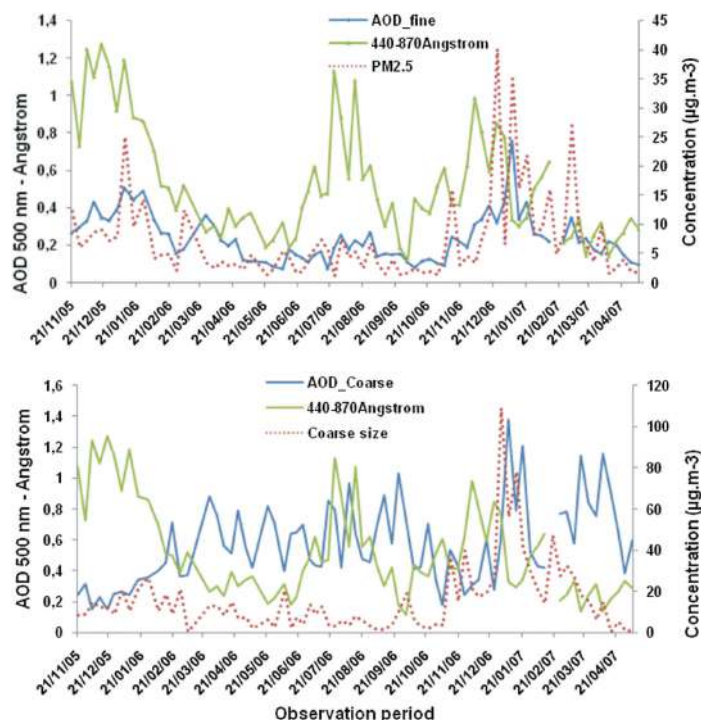


Fig. 9 Comparison between fine and coarse concentrations and aerosol optical depth (AOD) from November 2005 to May 2007; coarse fraction is the difference between PM10 and PM2.5



sources whose transport in low atmospheric layers depends on multi-scale dynamic processes. Figure 9 shows that AOD, fine, and coarse aerosol concentrations display in general terms a different variation in dry and wet seasons 2006, whereas this variation is similar in dry season 2007. The seasonal Angström coefficients corresponding are 0.73, 0.46, and 0.45, respectively. These results involve that the year 2006 is dominated by local emissions compared to 2007, where the regional emissions of biomass burning are higher. The biomass burning emissions calculation around the Djougou site from 1° to 4° in dry seasons 2006 and 2007 (Lioussé personal communication) showed that, in 2006, Djougou site was more influenced by biomass burning than in 2007. Moreover, dust source is more important in 2007, since coarse fraction and AOD coarse present a good correlation, as shown in Fig. 9. Besides, with regard to the value of the Angström coefficient, year 2006 presents a fine particles signature higher than 2007. We found the same pattern regarding the chemical aerosol speciation with a higher relative contribution of EC in 2006 and a dust contribution more abundant in 2007.

4 Conclusion

Analysis of the 4 year monitoring of atmospheric aerosol in PM2.5 and PM10 fractions at Djougou has provided data on their chemical composition close to seasonal trends and sources. The chemical species measured were carbonaceous, cationic, anionic, and trace compounds. They were grouped into four classes, representing EC, POM, WSIS, and dust. On the whole, variation of concentration of these species presents a strong seasonality in both size fractions, with highest level registered during the dry season. On average, from 1 year to another one, carbonaceous aerosols exhibited a low variability in each size and in each season indicating the stability of emission sources amplitude and the parameters which govern them. The average OC/EC ratios in dry season (2.4 ± 1.2 and 3.0 ± 2.3 for PM2.5 and PM10, respectively) and in wet season (2.3 ± 0.8 in both sizes) indicated the presence of secondary organic carbon mostly in PM10 during the dry season 2007. Moreover, the large OC/EC range also suggests that carbonaceous aerosols measured at Djougou are linked to a mixture of sources.

Year-to-year, the mean concentrations of WSIS varied to 6% and to 8% in dry season and to 31% and to 32% during wet season for PM_{2.5} and PM₁₀, respectively. The weak variation in the dry season was linked to stability of source emissions and of climatologic parameters, whereas the more important variation in the wet season was probably due to the variation of the height and number of day of precipitations. The major contributors to ions in both sizes were Ca^{2+} , NO_3^- , and SO_4^{2-} in dry season, and SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ in wet season. This distribution depended to relationship between their emission sources and climatologic parameters.

As regards the trace elements, they also presented a well-marked seasonal evolution. The highest concentrations registered during the dry season were affected to Al following by Fe.

The chemical speciation was used to investigate the temporal and seasonal variation of class species and the associated sources. In general, during the dry season, dust was the most important compound (range 56–59%), followed by POM (range 30–35%) in the PM₁₀ fraction, except in 2006 where POM was the most abundant. However, in PM_{2.5} size, dust and POM had the comparable concentration in 2007 and 2008, while POM was highest in 2006 and 2009. The main sources that emerge were Saharan and Sahelian dust for the coarse fractions and biomass burning and domestic fires for the fine fractions.

During the wet season, POM was more abundant than dust, EC, and WSIS in PM₁₀ and PM_{2.5}. Moreover, EC had a higher contribution compared to the dry season, suggesting that the domestic fires are an important source emission throughout the year. Three main sources were then highlighted: biofuel combustion for domestic use, biogenic, and local dust emissions.

From the chemical speciation, the weekly aerosol mass concentrations of PM_{2.5} and PM₁₀ have been estimated. Mass concentrations found varied from 0.7 to 47.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 1.4 to 148.3 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Mean levels recorded were $6.4 \pm 7.0 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{2.5} and $18.6 \pm 21.9 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁₀.

With the aim to validate qualitatively the aerosol mass reconstruction, fine (PM_{2.5} fraction) and coarse (corresponding to the difference between PM₁₀ and PM_{2.5}) concentration values' pattern has been compared with variation of aerosol optical Depth (AOD) for fine and coarse particles. This pattern has explained and justified that obtained in the chemical speciation where the relative contribution of POM was more important in 2006 than in 2007, whereas dust was more abundant in 2007.

Acknowledgements The authors wish to thank Celestin Darakpa, local observatory of the Djougou INDAAF site for sampling. We also thank IRD and INDAAF programs for L. Ouafu funding, the AMMA

and AMMA2 programs for research funding, and the AMMA-CATCH regional observing system for meteorological data. F. Candaudap and GET laboratory are acknowledged for metallic elements analysis.

References

- Adon M, Galy-Lacaux C, Yoboué V, Delon C, Lacaux JP, Castera P, Gardrat E, Pienaar J, Al Ourabi H, Laouali D, Diop B, Sighe-Nkamdjou L, Akpo A, Tathy J, Lavenu F, Mougin E (2010) Long-term measurements of sulphur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive samplers. *Atmos Chem Phys Discuss* 10:4407–4461
- Akpo A, Galy-Lacaux C, Laouali D, Gardrat E, Castéra P (2015) Five years study of rainwater chemistry and wet deposition in the wet savanna of Djougou, Benin (West Africa). *Atmos Environ* 115:110–123
- Al-Momani IF, Aygun S, Tuncel G (1998) Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin. *J Geophys Res* 103:8287–8293
- Andreae MO, Merlet P (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochem Cycles* 15:955–966
- Andreae MO, Gelencser A (2006) Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos Chem Phys* 6(10):3131–3148
- Arndt RL, Carmichael GR, Streets DG, Bhatti N (1997) Sulfur dioxide emissions and sectorial contributions to sulfur deposition in Asia. *Atmos Environ* 31:1553–1572
- Assamoi E, Liousse C (2010) Focus on the impact of two wheel vehicles on African combustion aerosols emissions. *Atmos Environ* 44:3985–3996
- Cachier H, Bremond MP, Buat-Menard P (1989) Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus B*. doi:10.1111/j1600-08891989tb00316
- Calvo AI, Pont V, Liousse C, Dupre B, Mariscal A, Zouiten C, Gardrat E, Castera P, Lacaux CG, Castro A, Fraile R (2008) Chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France during CAPITOUL experiment. *Meteorol Atmos Phys*. doi:10.1007/s00703-008-0319-2
- Cao JJ, Lee SC, Ho KF, Zhang XY, Zou SC, Fung K, Chow JC, Watson JG (2003) Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta region, China during 2001 winter period. *Atmos Environ* 37:1451–1460
- Caquineau S, Gaudichet A, Gomes L, Legrand M (2002) Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions. *J Geophys Res*. doi:10.1029/2000jd000247
- Celo V, Dabek-Zlotorzynska E, Mathieu D, Okonskaia I (2010) Validation of simple microwave-assisted acid digestion method using microvessels for analysis of trace elements in atmospheric PM 25 in monitoring and fingerprinting studies. *Open Chem Biomed Methods J* 3:141–150
- Chiappello I, Bergametti G, Chatenet B, Bousquet P, Dulac F, Santos Soares E (1997) Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic. *J Geophys Res* 102:701–713
- Chiappini L, Verlhac S, Aujay R, Maenhaut W, Putaud JP, Sciare J, Jaffrezou JL, Liousse C, Galy-Lacaux C, Alleman L, Pantelidis P, Leoz E, Favez O (2013) Clues for a standardised thermal-optical protocol for the assessment of organic and elemental carbon within ambient air particulate matter. *Atmos Meas Tech Discuss* 6:10231–10268
- Chow JC, Watson JG, Pritchett LC, Pierson WR, Frazier CA, Purcell RG (1993) The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis

- system: description, evaluation and applications in US Air quality studies. *Atmos Environ* 27:1185–1201
- Chow JC, Watson JG, Lu Z, Lowenthal DH, Frazier CA, Solomon PA, Thuillier RH, Magliano K (1996) Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS = AUSPEX. *Atmos Environ* 30:2079–2112
- Chow JC, Watson JG, Kuhns H, Etyemezian V, Lowenthal DH, Crow D, Kohl SD, Engelbrecht JP, Green MC (2004) Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. *Chemosphere* 54:185–208
- Chow JC, Watson JG, Chen L-WA, Paredes-Miranda G, Chang M-CO, Trimble D, Fung KK, Zhang H, Zhen Yu J (2005) Refining temperature measures in thermal/optical carbon analysis. *Atmos Chem Phys* 5:2961–2972
- Claquin T, Schulz M, Balkanski YJ (1999) Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources. *J Geophys Res* 104:22243–22256
- Commune de Djougou (2010) Plan de développement communal (PDC) deuxième génération. : Centre International de Recherche et d'Actions pour le Développement Local (CIRADEL.be). p 114
- Cooke WF, Liousse C, Cachier H, Feichter J (1999) Construction of a 1°x1° fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model. *J Geophys Res* 104(22):137–162
- Crozat G (1979) Sur l'émission d'un aérosol riche en potassium par la forêt tropicale. *Tellus* 31:52–57
- Crumeyrolle S, Tulet P, Gomes L, Garcia-Carreras L, Flamant C, Parker DJ, Matsuki A, Formenti P, Schwarzenboeck A (2011) Transport of dust particles from the Bodélé region to the monsoon layer—AMMA case study of the 9–14 June 2006 period. *Atmos Chem Phys* 11:479–494
- Delmas RA, Druilhet A, Cros B, Durand P, Delon C (1999) Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO): an overview. *J Geophys Res Atmos* 104:30609–30624
- Delmas R, Megie G, Peuch VH (2005) Physique et chimie de l'atmosphère. Belin
- Delon C, Reeves CE, Stewart DJ, Serca D, Dupont R, Mari C, Chaboreau JP, Tulet P (2008) Biogenic nitrogen oxide emissions from soils – impact on NO_x and ozone over West Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Experiment): modeling study. *Atmos Chem Phys* 8:2351–2363
- Delon C, Galy-Lacaux C, Boone A, Liousse C, Serca DM, Diop B, Akpo A, Lavenu F, Mougine E, Timouk F (2010) Atmospheric nitrogen budget in Sahelian dry savannas. *Atmos Chem Phys* 10:2691–2708
- DeMott PJ, Sassen K, Poellot MR, Baumgardner D, Rogers DC, Brooks SD, Prenni AJ, Kreidenweis SM (2003) African dust aerosols as atmospheric ice nuclei. *J Geophys Res Lett*. doi:10.1029/2003GL017410
- Doumbia T (2012) Caractérisation physico-chimique de la pollution atmosphérique urbaine en Afrique de l'Ouest et étude d'impact sur la santé, Thèse Doctorat. Univ Paul Sabatier, Toulouse
- Duan FK, He KB, Ma YL, Yang FM, Yu XC, Cadle SH, Chan T, Mulawa PA (2006) Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China: 2001–2002. *Sci Total Environ* 355:264–275
- Faure P (1977) Carte pédologique de reconnaissance de la République Populaire du Bénin au 1/200000: Feuille de Djougou. Notice explicative no 66(4). ORSTOM, p 49
- Formenti P, Rajot JL, Desboeufs K, Caquineau S, Chevaillier S, Nava S, Gaudichet A, Journet E, Triquet S, Alfaro SC, Chiari M, Haywood JM, Coe H, Highwood EJ (2008) Regional variability of the composition of mineral dust from Western Africa: results from the AMMA SOP0/DABEX and DODO. *J Geophys Res Atmos* 113:D00C13
- Formenti P, Rajot JL, Desboeufs K, Said F, Grand N, Chevaillier S, Schmechtig C (2011) Airborne observations of mineral dust over western Africa in the summer monsoon season: spatial and vertical variability of physico-chemical and optical properties. *Atmos Chem Phys* 11:6387–6410
- Fung KK, Chow JC, Watson JG (2002) Evaluation of OC/EC speciation by thermal manganese dioxide oxidation and the IMPROVE method. *J Air Waste Manag Assoc* 52:1333–1341
- Gaudichet A, Echalar F, Chatenet B, Quiseft G, Malingre Cachier H, Buat-Menard P, Artaxo P, Maenhaut W (1995) Trace elements in tropical African Savanna biomass burning aerosols. *J Atmos Chem* 22:19–39
- Guinot B, Cachier H, Oikonomou K (2007) Geochemical perspectives from a new chemical aerosol mass closure. *Atmos Chem Phys* 7:1657–1670
- Haywood JM, Pelon J, Formenti P, Bharmal N, Brooks M, Capes G, Chazette P, Chou C, Christopher S, Coe H, Cuesta J, Derimian Y, Desboeufs K, Greed G, Harrison M, Heese B, Highwood EJ, Johnson B, Mallet M, Marticorena B, Marsham J, Milton S, Myhre G, Osborne SR, Parker DJ, Rajot JL, Schulz M, Slingo A, Tanre D, Tulet P (2008) Overview of the dust and biomass-burning experiment and african monsoon multidisciplinary analysis special observing period-0. *J Geophys Res*. doi:10.1029/2008JD010077
- Han YM, Cao JJ, Chow JC, Watson JG, An ZS and Liu SX (2008) Distribution and origin of carbonaceous aerosol over a rural high-mountain lake area, northern china and its transport significance. *Atmos Environ* 42:2405–2414
- He L-Y, Hu M, Zhang Y-H, Huang X-F, Yao T-T (2008) Fine particle emissions from on-road vehicles in the zhujiang tunnel, china. *Environ Sci Technol* 42(12):4461–4466. doi:10.1021/es7022658
- Hildermann LM, Markowski GR, Cass GR (1991) Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environ Sci Technol* 25:744–759
- IPCC, Climate Change (2007) The physical basis. In: Forster P, Ramaswamy V, Artaxo R, Bernsten T, Betts R, Fahey DW, Haywood J, Lean J, Lowe DC, Myhre G, Nganga J, Prinn R, Raga G, Schulz M, Van Dorland R (eds) Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Cambridge University Press, Cambridge
- IPCC (2013) Changements climatiques 2013, les éléments scientifiques: contribution du Groupe de travail I au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental Sur l'évolution du climat Résumé
- Koehler KA, Kreidenweis SM, DeMott PJ, Petters MD, Prenni AJ, Carrico CM (2009) Hygroscopicity and cloud droplet activation of mineral dust aerosol. *Geophys Res Lett* 36:L22801
- Lacaux JP, Brustet JM, Delmas R, Menaut JC, Abbadie B (1995) Biomass burning in the tropical savannas of Ivory-Coast—an overview of the field experiment fire of Savannas (Fos/Decafer-91). *J Atmos Chem* 22:195–216
- Lamaison L (2006) Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle Thèse Doctorat. Univ des Sciences et Technologies, Lille
- Laurent B, Marticorena B, Bergametti G, Léon JF, Mahowald NM (2008) Modeling mineral dust emissions from the Sahara desert using new surface properties and soil database. *J Geophys Res*. doi:10.1029/2007JD009484
- Li Y, Schwandner FM, Sewell HJ, Zivkovich A, Tigges M, Raja S, Holcomb S, Molenaar JV, Sherman L, Archuleta C, Lee T, Collett JF (2014) Observations of ammonia, nitric acid, and fine particles in a rural gas production region. *Atmos Environ* 83:80–89
- Lindesay JA, Andreae MO, Goldammer JG, Harris GW, Annegarn HJ, Garstang M, Scholes RJ, van Wilgen BW (1996) The

- IGBP/IGAC SAFARI-92 field experiment: background and overview. *J Geophys Res* 101:521–530
- Lioussse C, Cachier H (1992) Measurement of black carbon aerosols in the atmosphere of two different source regions: real time data for the Paris region and a savanna site of the Ivory Coast. *Environ Technol* 13(10):959–967
- Lioussse C, Penner JE, Chuang C, Walton JJ, Eddleman H (1996) A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J Geophys Res* 100:19411–19432
- Lioussse C, Michel C, Bessagnet B, Cachier H, Rosset R (2005) 0-D-Modelling of carbonaceous aerosols over greater Paris focusing on the organic particle formation. *J Atmos Chem* 51:207–221
- Lioussse C, Guillaume B, Grégoire JM, Mallet M, Galy C, Pont V, Akpo A, Bedou M, Castéra P, Dungall L, Gardrat E, Granier C, Konare A, Malavelle F, Mariscal A, Mieville A, Rosset R, Serça D, Solmon F, Tummou F, Assamoi E, Yoboue V, Van Velthoven P (2010) Updated African biomass burning emission inventories in the framework of the AMMA-INDAAF program, with an evaluation of combustion aerosols. *Atmos Chem Phys* 10:1–16
- Lioussse C, Assamoi E, Criqui P, Granier C, Rosset R (2014) African combustion emission explosive growth from 2005 to 2030. *Environ Res*. doi:10.1088/1748-9326/9/3/035003
- Mace KA, Kubilay N, Duce RA (2003) Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: an association with atmospheric dust. *J Geophys Res*. doi:10.1029/2002JD002997
- Mallet M, Pont V, Lioussse C, Gomes L, Pelon J, Osborne S, Haywood J, Dubuisson P, Roger JC, Mariscal A, Thouret V, Goloub P (2008) Aerosol direct radiative forcing on Djougou (Benin) during the AMMA dry season experiment. *J Geophys Res*. doi:10.1029/2007JD009419
- Mallet M, Tulet P, Serça D, Solmon F, Dubovik O, Pelon J, Pont V, Thouren O (2009) Impact of dust aerosols on the radiative budget, surface heat fluxes, heating rate profiles and convective activity over West Africa during March 2006. *Atmos Chem Phys* 9:7143–7160
- Marticorena B, Chatenet B, Rajot JL, Traore S, Coulibaly M, Diallo A, Kone I, Maman A, Ndiaye T, Zakou A (2010) Temporal variability of mineral dust concentrations over West Africa: analyses of a pluriannual monitoring from the AMMA Sahelian Dust Transect. *Atmos Chem Phys* 10:8899–8915
- Mason BJ (1966) Introduction to geochemistry. Wiley, New York
- Mkoma SL, Kawamura K, Fu PQ (2013) Contributions of biomass/biofuel burning to organic aerosols and particulate matter in Tanzania, East Africa, based on analyses of ionic species, organic and elemental carbon, levoglucosan and mannosan. *Atmos Chem Phys* 13:10325–10338
- Morales JA, Pirela D, Duran J (1996) Determination of the levels of Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn and Cu in aerosols of the western Venezuelan savannah region. *Sci Total Environ* 180:155–164
- Nyanganyura D, Maenhaut W, Mathuthu M, Makarau A, Meixner FX (2007) The chemical composition of tropospheric aerosols and their contributing sources to a continental background site in northern Zimbabwe from 1994 to 2000. *Atmos Environ* 41:2644–2659
- Odum JR, Jungkamp TPW, Griffin RJ, Forstner HJL, Flagan RC, Seinfeld JH (1997) Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environ Sci Technol* 31(7):1890–1897. doi:10.1021/es960535i
- Pelon J, Mallet M, Mariscal A, Goloub P, Tanre D, Bou Karam D, Flamant C, Haywood J, Pospichal B, Victori S (2008) Microlidar observations of biomass burning aerosol over Djougou (Benin) during African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observation Period 0: dust and biomass-burning experiment. *J Geophys Res*. doi:10.1029/2008JD009976
- Péré JC, Pont V, Mallet M, Bessagnet B (2009) Mapping of PM10 surface concentrations derived from satellite observations of aerosol optical thickness over South-Eastern France. *Atmos Res* 91:1–8
- Putaud JP, Raes F, Van Dingenen R, Brüggemann E, Facchini MC, Decesari S, Fuzzi S, Gehrig R, Hüglin C, Laj P, Lörber G, Maenhaut W, Mihalopoulos N, Müller K, Querol X, Rodriguez S, Schneider J, Spindler G, ten Brink H, Törseth K, Wiedensohler A (2004) A European aerosol phenomenology 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos Environ* 38:2579–2595
- Pye K (1987) Aeolian dust and dust deposits. Academic Press, London, p 334
- Rajot JL, Formenti P, Alfaro SC, Desboeufs K, Chevaillier S, Chatenet B, Gaudichet A, Journet E, Marticorena B, Triquet S, Maman A, Mouget N, Zakou A (2008) AMMA dust experiment: an overview of measurements performed during the dry season special observation period (SOP0) at the Banizoumbou (Niger) supersite. *J Geophys Res Atmos* 113:D00C14
- Reeves CE, Formenti P, Afif C, Ancellet G, Attié JL, Bechara J, Borbon A, Cairo F, Coe H, Crumeyrolle S, Fierli F, Flamant C, Gomes L, Hamburger T, Lambert C, Law KS, Mari C, Jones RL, Matsuki A, Mead MI, Methven J, Mills GP, Minikin A, Murphy JG, Nielsen JK, Oram DE, Parker DJ, Richter A, Schlager H, Schwarzenboeck A, Thouret V (2010) Chemical and aerosol characterization of the troposphere over West Africa during the monsoon period as part of AMMA. *Atmos Chem Phys* 10:7575–7601
- Renjian Z, Jun T, Ho KF, Zhenxing S, Gehui W, Junji C, Suixin L, Leiming Z, Lee SC (2012) Characterization of atmospheric organic and elemental carbon of PM2.5 in a typical semi-arid area of Northeastern China. *Aerosol Air Qual Res* 12:792–802
- Ruellan S, Cachier H, Gaudichet A, Masclet P, Lacaux JP (1999) Airborne aerosols over central Africa during the experiment for regional sources and sinks of oxidants (EXPRESSO). *J Geophys Res* 104:673–690
- Seinfeld JH, Pandis SN (1998) From air pollution to climate change. Atmospheric chemistry and physics. Wiley, New York, p 1360
- Solmon F, Mallet M, Elguindi N, Giorgi F, Zakey A, Konare A (2008) Dust aerosol impact on regional precipitation over western Africa, mechanisms and sensitivity to absorption properties. *Geophys Res Lett*. doi:10.1029/2008GL035900
- Swap RJ, Annegarn HJ, Otter L (2002a) Southern African Regional Science Initiative (SAFARI 2000) summary of science plan. *S Afr J Sci* 98:119–124
- Swap RJ, Annegarn HJ, Suttles JT, Haywood J, Helmlinger MC, Hely C, Hobbs PV, Holben BN, Ji J, King MD, Landmann T, Maenhaut W, Otter L, Pak B, Piketh SJ, Platnick S, Privette J, Roy D, Thompson AM, Ward D, Yokelson R (2002b) The Southern African Regional Science Initiative (SAFARI 2000), overview of the dry season field campaign. *S Afr J Sci* 98:125–130
- Theodosi C, Grivas G, Zampas P, Chaloulakou A, Mihalopoulos N (2011) Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM1, PM2.5, PM10) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmos Chem Phys* 11:11895–11911
- Thomson MC, Molesworth AM, Djingarey MH, Yameogo KR, Belanger F, Cuevas LE (2006) Potential of environmental models to predict meningitis epidemics in Africa. *Trop Med Int Health* 11(6):781–788
- Torfs K, van Grieken R (1997) Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. *Atmos Environ* 31:2179–2192
- Tulet P, Mallet M, Pont V, Pelon J, Boone A (2008) The 7–13 March 2006 dust storm over West Africa: Generation, transport, and

- vertical stratification. *J Geophys Res* 113:D00C08. doi:[10.1029/2008JD009871](https://doi.org/10.1029/2008JD009871)
- Turpin BJ, Cary RA, Huntzicker JJ (1990) An in situ, time-resolved analysis for aerosol organic and elemental carbon aerosol. *Sci Technol* 12:161–171
- Turpin BJ, Huntzicker JJ (1991) Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles Basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmos Environ* 29:3527–3544
- Turpin BJ, Lim H-J (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35(1):602–610
- Val S, Liousse C, Doumbia T, Galy-Lacaux C, Cachier H, Marchand N, Badel A, Gardrat E, Sylvestre A, Baeza-Squiban A (2013) Physico-chemical characterization of African urban aerosols (Bamako in Mali and Dakar in Senegal) and their toxic effects in human bronchial epithelial cells: description of a worrying situation. *Part Fibre Toxicol* 10:10
- WHO (2000) Air quality guidelines for Europe, 2nd edn. Organisation mondiale de la Santé, Bureau régional OMS de l'Europe, Série européenne, No. 91. OMS, Publications régionales, Copenhague
- Williams JE, Scheele MP, van Velthoven PFJ, Cammas JP, Thouret V, Galy-Lacaux C, Volz-Thomas A (2009) The influence of biogenic emissions from Africa on tropical tropospheric ozone during 2006: a global modelling study. *Atmos Chem Phys* 9:5729–5749
- Yang L, Zhou X, Whang Z, Zhou Y, Cheng S, Xu P, Gao X, Nie W, Wang X, Wang W (2012) Airborne fine particulate pollution in Jinan, China: concentrations, chemical compositions and influence on visibility impairment. *Atmos Environ* 55:506–514

Web citation

- AMMA web site: <http://www.amma-international.org>
- INDAAF web site: <http://indaaf.obs-mip.fr>
- Climate feature at Djougou in Benin: <http://www.amma-catch.org/spip.php?article62>
- Population of Djougou: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Djougou>
- Quality control of analyses by the World Meteorological Organization: <http://qasac-americas.org/>
- Agriculture in Morogoro: <http://obtala.com/agriculture-morogoro-farms.html>