



Evaluation de l'impact sur la santé de l'aérosol de combustion pour différentes sources urbaines en Afrique de l'Ouest en saison sèche et humide : caractérisation physico-chimique et toxicologique

Aka Jacques Adon

► To cite this version:

Aka Jacques Adon. Evaluation de l'impact sur la santé de l'aérosol de combustion pour différentes sources urbaines en Afrique de l'Ouest en saison sèche et humide : caractérisation physico-chimique et toxicologique. Ecologie, Environnement. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30049 . tel-02880155

HAL Id: tel-02880155

<https://theses.hal.science/tel-02880155>

Submitted on 24 Jun 2020

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)

Présentée et soutenue par :

Aka Jacques ADON

le Jeudi 20 Juin 2019

Titre :

Évaluation de l'impact sur la santé de l'aérosol de combustion pour différentes sources urbaines en Afrique de l'Ouest en saison sèche et humide: caractérisation physico-chimique et toxicologique.

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDU2E : Océan, Atmosphère, Climat

Unité de recherche :

LA- Laboratoire d'Aérodologie (Université de Toulouse -CNRS)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Cathy LIOUSSE-LEAL et Armelle BAEZA-SQUIBAN

Jury :

Céline MARI	Directrice de Recherche, LA, Toulouse	Présidente du Jury
Béatrice MARTICORENA	Directrice de Recherche, UPEC, Paris	Rapporteure
Arouna DIEDHOU	Directeur de Recherche, IRD, Grenoble-Alpes	Rapporteur
Sylvain BILLET	Maître de conférence, UCEIV, Cote d'Opale	Rapporteur
Véronique YOBOUE	Professeur Titulaire, LaPA-MF, UFHB, Abidjan	Examinatrice
Catherine LIOUSSE	Directrice de recherche, LA, Toulouse	Directrice de thèse
Armelle BAEZA	Professeur de Toxicologie, BFA, Paris	Co-directrice

*« Celui qui observe le vent ne sèmera point, et celui qui regarde les nuages ne moissonnera point. Comme tu ne sais pas quel est le chemin du vent, ni comment se forment les os dans le ventre de la femme enceinte,**Dès le matin sème ta semence, et le soir ne laisse pas reposer ta main; car tu ne sais point ce qui réussira, ceci ou cela, ou si l'un et l'autre sont également bons** ».*

Le sage Ecclésiaste.



Dédicace

A la mémoire de :

✚ *Mon Père;*

✚ *Ma Mère;*

✚ *Mon frère.*

À

- ma grande famille

« ...N'abandonne jamais... même si... »

« ...Avec beaucoup de sagesse on a beaucoup de chagrin, et celui qui augmente sa science augmente sa douleur »

Remerciements

Cette thèse a été réalisée grâce au support financier du programme Européen DACCWA et encadrée par le LA (Laboratoire d'Aérodynamique), unité mixte de Recherche CNRS/Université Paul Sabatier (UMR 5560).

En premier lieu, je souhaite tout naturellement remercier mes encadrants de thèse, Mme Catherine LIOUSSE et Mme Armelle BAEZA, d'avoir accepté la lourde charge de diriger ce travail, principaux acteurs ayant rendu cette aventure possible. Par leur exigence, leur rigueur scientifique, elles m'ont toujours guidé à l'essentiel des problèmes dans un souci marqué sans cesse par la clarté et la simplicité. Ce travail n'aurait jamais été mené à terme sans elles. Merci à vous pour votre patience, vos conseils, votre facilité d'accès ainsi que la confiance accordée. Votre abnégation pour le travail de recherche, le suivi attentif de mes travaux m'ont vraiment encouragé. Tous ces points auront été des éléments déterminants pendant ces trois années, notamment dans les moments creux et les phases de grands doutes. Je vous suis infiniment reconnaissant d'avoir su orienter mon travail et pour m'avoir laissé une grande autonomie dans mes activités de recherche.

Ensuite, j'exprime mes remerciements à Madame YOBOUE Véronique, Professeur Titulaire au Laboratoire de Physique de l'Atmosphère et de la Mécanique des Fluides (LAPA-MF) de l'UFR des Sciences des Structures de la Matière et Technologie (SSMT) de l'Université Félix Houphouët BOIGNY d'Abidjan-Cocody (UFHB), Directrice de l'équipe «Aérosols et pollution». Elle m'a chaque fois guidé à l'essentiel de mes préoccupations. Au-delà de son dynamisme, de son soutien inestimable et sa rigueur scientifique qui ont largement contribué à l'élaboration de ce travail, elle a efficacement contribué à la résolution des problèmes auxquels je fus confronté.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury : Mme MARTIORENA Béatrice (rapporteuse), Mr Sylvain BILLET (Rapporteur), Mr Arona DIEDHIOU (rapporteur), Mme Celine MARI (examinatrice), et Mme YOBOUE Véronique (examinatrice) pour leur temps consacré à la lecture et à la critique du manuscrit. Merci pour vos nombreuses suggestions et conseils qui ont permis d'améliorer ce manuscrit. Merci également pour vos encouragements, grandement appréciés.

Remerciements

Merci également à Hélène CACHIER, et à Benjamin GUINOT, membres de mon comité de thèse, pour avoir assisté scientifiquement le déroulement de cette thèse. Les nombreuses questions scientifiques soulevées lors de discussions m'ont permis d'améliorer ce travail. Merci pour votre grande disponibilité et vos conseils avisés.

Je voudrais adresser mes remerciements au Professeur TROKOUREY Albert, Professeur Titulaire, Directeur du laboratoire de chimie Physique de l'UFR des Sciences des Structures de la Matière et Technologie (SSMT) de l'Université Félix Houphouët BOIGNY d'Abidjan-Cocody (UFHB) pour ses immenses qualités humaines, pour sa grande disponibilité et ses conseils avisés. Vous m'avez donné le gout de la recherche.

Par ailleurs, tout travail de thèse ne peut s'accomplir sans le support d'un laboratoire d'accueil. A ce titre, je remercie le Docteur Céline MARI, Directrice du Laboratoire d'Aérologie et les membres du laboratoire pour m'avoir accepté dans leurs locaux et pour le support logistique dont j'ai bénéficié tout au long de l'élaboration de ma thèse. Merci encore à vous Céline MARI, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et permis de bénéficier d'excellentes conditions de travail. Je tiens également à remercier Mme Marisa VIALET, pour son dynamisme et pour ses services. Un grand merci à l'équipe informatique du LA, toujours réactifs, souriants et présents pour aider et régler toutes sortes de problèmes. Merci à l'ensemble de l'équipe EDI (Emission Dépôt Impact) pour la bonne humeur quotidienne et tout particulièrement sa directrice, pour son enthousiasme constant et son énergie débordante. Toute ma gratitude à Corinne GALY-LACAUX, pour sa précieuse aide technique, j'ai apprécié votre gentillesse et votre disponibilité pour le travail. Je pense également à Hélène CACHIER qui n'a pas hésité à effectuer plusieurs déplacements pour m'apprendre les techniques d'analyse de WSOC (Water Soluble Organic Carbon), avec le nouvel équipement acquis par le LA. Merci à Cyril ZOUTEN du GET (Géoscience Environnement Toulouse), qui m'a également appris à analyser les éléments traces et métaux de transition, à Eric GARDRAT (LA), à Mai-Lan Tran, et à toute l'équipe BFA (Biologie Fonctionnelle et Adaptative) de l'université Paris Diderot. Mes remerciements vont aussi à l'endroit de Claire DELON, Jean-Francois LEON, Véronique PONT, Dominique SERCA, Karine MERCADIER, Virginie REDON, Thierno DOUMBIA, à Edith KOUADIO, à Flore TOCQUET.

Je tiens à exprimer ma connaissance à la présidence de l'Université Paul Sabatier, à la présidence de l'Université de Paris Diderot, et à toute l'équipe de DACCIIWA.

Remerciements

Je voudrais adresser mes remerciements à G  n  vieve SOUCAIL, Directrice de l'Ecole Doctorale SDU2E, au Professeur Arsene KOB  A, Directeur du laboratoire LAPA-MF, au Professeur DONGUI BINI KOUAME de l'Université de Daloa, au Professeur Paul ASSAMOI (LAPA-MF) de l'Université Félix Houphouet Boigny d'Abidjan, et au Professeur Aristide AKPO de l'Université d'Abomey Cavaly.

A ceux qui ont partagé le terrain avec moi, en l'occurrence l'équipe EDI, l'équipe «Aérosols et pollution», le LAPA-MF, l'université Abomey Cavaly, je leur dis sincèrement merci pour l'assistance et la parfaite collaboration. Aux Doctorants du SD2E à ceux du LAPA-MF, du WASCAL, et de SSMT, je voudrais vous adresser toute ma reconnaissance pour la solidarité dont vous avez fait preuve tout au long de cette aventure, je retiens que nous constituons désormais une famille au-delà de la recherche.

Que tous ceux, trop nombreux pour être cités nommément, qui de près ou de loin m'ont aidé, aussi bien dans la vie en général que dans la réalisation de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Merci à ma famille, mes frères et sœurs d'avoir prié et continue de prier pour moi, et à tous mes amis.

Remerciements

Financements

Financements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme Européen DACCWA, et financée par DACCWA. Le projet Dynamics-aerosol-chemistry-cloud interactions in West Africa est financé par le 7ème Programme Cadre de l'Union Européenne pour étudier l'influence des émissions anthropiques et naturelles sur la composition atmosphérique au Sud de l'Afrique de l'Ouest et pour évaluer leur impact sur la santé humaine et des écosystèmes et la productivité agricole. Il s'agit d'un grand projet (~10 millions d'euros) avec des partenaires en Allemagne, en France, au Royaume-Uni, en Suisse, et en Afrique.

Membres du consortium

Coordinateur du projet



Karlsruhe Institute of Technology

Partenaires

France



Allemagne Ghana International Nigeria Suisse



Royaume Uni



Collaborateurs

Benin



Côte d'Ivoire



France Allemagne Ghana Togo



Royaume Uni



Ce travail a été également réalisé grâce au soutien de l'Université Paul Sabatier–Toulouse III, du Laboratoire d'Aérodynamique (LA), UMR 5560 | CNRS, de l'équipe Emission Dépot et Impact (EDI), ainsi que du Géosciences Environnement Toulouse (GET).

Il s'est fait en collaboration avec l'Université Paris Diderot, au sein de l'Unité de Biologie Fonctionnelle et Adaptative (BFA), UMR 8251 | CNRS, dans l'équipe Réponses Moléculaires et Cellulaires aux Xénobiotiques (RMCX), de celle de l'équipe Aérosol et Pollution.

Valorisations

Publications dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture

Keita, S., Liousse, C., Yoboué, V., Dominutti, P., Guinot, B., Assamoi, E.-M., Borbon, A., Haslett, S.L., Bouvier, L., Colomb, A., Coe, H., Akpo, A., **Adon, J.**, Bahino, J., Doumbia, M., Djossou, J., Galy-Lacaux, C., Gardrat, E., Gnamien, S., Léon, J.F., Ossohou, M., Natchoh, E.T., Roblou, L., 2018. Particle and VOC emission factor measurements for anthropogenic sources in West Africa. *Atmospheric Chem. Phys.* 18, 7691–7708. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7691-2018>.

Xu, H., Léon, J.-F., Liousse, C., Guinot, B., Yoboué, V., Akpo, A. B., **Adon, J.**, Ho, K. F., Ho, S. S. H., Li, L., Gardrat, E., Shen, Z. and Cao, J.: Personal exposure to PM_{2.5} emitted from typical anthropogenic sources in Southern West Africa (SWA): Chemical characteristics and associated health risks, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1–68, doi:10.5194/acp-2018-1060, 2019.

J. Adon, C. Liousse, E. T. Doumbia, A. Baeza-Squiban, H. Cachier, J.F. Léon, V. Yoboué, A. Akpo, C. Galy-Lacaux, B. Guinot, C. Zouiten, H.M. Xu, E. Gardrat, S. Keita. Physico-chemical characterization of urban aerosols from specific combustion sources in West Africa at Abidjan in Côte d'Ivoire and Cotonou in Benin in the frame of DACCIWA program. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, /acp-2019-406, 2019.

Jacques AKA ADON, May Lan TRAN, Cathy LIOUSSE, Evelyne TOURÉ N'DATCHOH, Véronique YOBOUE, Aristide Akpo, Armelle BAEZA SQUIBAN “Seasonal risk of particle-induced pulmonary inflammation in Southern West Africa” (en preparation)

Communications lors de congrès internationaux ou nationaux

1. Conference of the European DACCIWA project (Dynamics-Aerosol-Cloud-Climate in West Africa) in Yamoussoukro, Côte d'Ivoire. Biological impact of combustion aerosols. 14 to 17 October 2018: **J. Adon**, C. Liousse, A. Baeza³, V. Yoboué, M.L. Tran, A. Akpo, C. Galy-Lacaux, C. Chiron, E. Gardrat.
2. DACCIWA 5th International Conference, IVOIRY COST. Comparison of the pro-inflammatory effects of size-segregated particles sampled in different sites in Africa (Abidjan in Côte d'Ivoire and Cotonou in Benin). M. Tran, **J. Adon**, C. Liousse, A. Baeza-Squiban, V. Yoboué, A. Akpo, C. Galy-Lacaux, C. Chiron, E. Gardrat, J.F. Léon.
3. International interdisciplinary symposium. Contamination, Environment, Health and Society: from risk assessment to public action, University Toulouse, Jean Jaurès, Toulouse, France. 4- 6 July 2018. Yoboue V, C. Liousse, A. Akpo, C. Galy-Lacaux, **J. Adon**, C. Chiron, E. Gardrat, J.F. Léon.
4. Conference, Workshop on the assessment of the activities and measures of the European DACCIWA project (Dynamics-Aerosol-Cloud-Climate in West Africa), in Karlsruhe (Germany). Size characterization of aerosol composition in West Africa. 24 to 27 October 2017: **J. Adon**, C. Liousse, A. Baeza, V. Yoboué, M.L. Tran, A. Akpo, C. Galy-Lacaux.
5. EGU International Conference, Vienna, Austria. Physico-chemical characterization of African urban aerosols (Abidjan in Côte d'Ivoire and Cotonou in Benin) and their toxic effects in human bronchial epithelial cells during the dry season 2016. 23 to 28 April 2017. **J. Adon**, C. Liousse, A. Baeza, V. Yoboué, M.L. Tran, A. Akpo, C. Galy-Lacaux.
6. Conference, Workshop on the assessment of the activities and measures of the European DACCIWA project (Dynamics-Aerosol-Cloud-Climate in West Africa), in Leeds (UK). Characterisation of aerosol chemical composition by size during the wet season 2015 and the dry season 2016. **J. Adon**, C. Liousse, A. Baeza, V. Yoboué, M.L. Tran, A. Akpo, C. Galy-Lacaux.
7. Conference, in Leeds (UK). Air Pollution and Health. A Baeza-Squiban. Mai Lan Tran, **J. Adon**, C. Liousse, V. Yoboué, M.L. Tran, A. Akpo, C. Galy-Lacaux

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans les objectifs scientifiques du programme DACCIWA-WP2. Il s'agit d'établir un lien entre émissions, pollution atmosphérique et effets sur la santé humaine en termes d'inflammation du système respiratoire pour des sources de combustions urbaines, typiques d'Afrique de l'Ouest : trafic, feux domestiques et feux de décharge à Abidjan (Côte d'Ivoire) et à Cotonou (Bénin) pendant les saisons sèches et humides 2015-2017.

Nos résultats montrent que les concentrations particulières observées sur l'ensemble des sites dépassent largement les recommandations de l'OMS. Le site influencé par les feux domestiques est le site le plus pollué, dominé par une fraction importante de particules ultrafines (UF) et fines (F). La comparaison des sites trafic révèle que les concentrations moyennes pour chaque classe de taille sont plus élevées d'un facteur deux à Cotonou qu'à Abidjan. La caractérisation physicochimique de ces particules (carbone organique, carbone élémentaire, carbone organique soluble, ions, poussières, éléments traces) souligne que le carbone organique et les poussières sont les deux plus importants contributeurs pour les particules de taille fine et ultrafine avec plus de carbone organique à Abidjan et de poussières à Cotonou respectivement. Des études biologiques ont été menées en parallèle afin d'évaluer la réponse pro-inflammatoire induite par les particules prélevées sur chaque site, en quantifiant la libération de la cytokine IL-6 par des cellules épithéliales bronchiques humaines. Il en résulte que les particules provenant du site feu domestique sont les plus pro-inflammatoires toutes saisons confondues alors que les fractions fines et ultrafines des particules des deux sites trafic provoquent des effets comparables non négligeables à chaque saison, le site de Cotonou se démarquant par la réactivité de sa fraction grossière, liée à la présence de poussières. Les particules F et UF des sources de combustion semblent donc avoir un impact important. Ceci est confirmé par l'analyse croisée entre les données physicochimiques et toxicologiques qui montre que la composante carbonée de l'aérosol (EC, OC, WSOC) est la mieux corrélée au biomarqueur IL-6. Ce résultat nous permet de dresser des cartes régionales d'impact inflammatoire lié aux particules carbonées et à leurs sources d'émission. Ces études permettront à terme de mettre en place des solutions de réduction des émissions pour améliorer qualité de l'air et santé.

Mots-clés : Pollution atmosphérique, DACCIWA, particule fine, ultrafine, grossière, caractérisation physico-chimique, impact toxicologique, Abidjan, Cotonou.

Abstract

This thesis is in line with the scientific objectives of the DACCIIWA-WP2 program. It is our responsibility to establish a link between emissions, air pollution and health impacts in terms of inflammation of the respiratory system for urban combustion sources, typical of West Africa: traffic, domestic fires and waste burning in Abidjan (Côte d'Ivoire) and Cotonou (Benin) during the dry and wet seasons 2015-2017.

Our results show that the particulate concentrations observed at all sites far exceed the recommendations of WHO. The site influenced by domestic fires is the most polluted site, dominated by a significant fraction of ultrafine (UF) and fine (F) particles. The comparison of traffic sites shows that the average concentrations for each size class are twice higher in Cotonou than in Abidjan. The physicochemical characterization of these particles (organic carbon, elemental carbon, soluble organic carbon, ions, dust, trace elements) underlines that organic carbon and dust are the two most important contributors for F and UF particles with more organic carbon in Abidjan and dust in Cotonou respectively. Parallel biological studies were conducted to characterize the pro-inflammatory response induced by particles collected for each site quantifying the release of the IL-6 cytokines by human bronchial epithelial cells. As a result, particles from the domestic fire site are the most pro-inflammatory particles whatever the season, while the fine and ultra-fine fractions of particles from the two traffic sites cause significant comparable effects for each season, with the Cotonou site distinguishing itself by the reactivity of its coarse fraction, linked to the presence of dust. The F and UF particles of the combustion sources therefore seem to have a significant impact. This is confirmed by the crossed analysis between physicochemical and toxicological data, which shows that the carbonaceous aerosol component of the aerosol (EC, OC, and WSOC) is best correlated with the IL-6 biomarker. This result allows us to draw up regional maps of the inflammatory impact linked to carbonaceous particles and their emission sources. These studies will eventually lead to the implementation of emission reduction solutions to improve air quality and health.

Keywords : Air pollution, DACCIIWA, fine, ultrafine, coarse particle, physicochemical characterization, toxicological impact, Abidjan, Cotonou.

Liste des abréviations

AD	Abidjan Décharge (site de mesure)
ADN	Acide DésoxyriboNucléiqu
AFD	Abidjan Feux Domestiques (site de mesure)
Al	Aluminium
AMMA	Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine
AMMABB	AMMA Biomass Burning
AOT	Epaisseur optique en aérosol
As	Arsenic
AT	Trafic d'Abidjan (site de mesure)
ATP	Adenosine TriPhosphate
AWB	Décharge d'Abidjan (site de mesure)
BC	Black Carbon
BPCO	Broncho-pneumopathie chronique obstructive
BrC	Brown Carbon
C₁₂H₂₂O₁₁	Sucrose
C₈H₅KO₄ (noté KHP)	Mono hydrogénophtalate de potassium
Ca	Calcium
Ca⁺⁺	Ion calcium
CCC	Carbon Constraint Case
CCHT	Combustion catalysée à haute température d'échantillons humides
Cd	Cadmium
CH₃Cl	Chlorure de methyle
CH₄	Méthane
CI	Chromatographie ionique
IC	Carbone inorganique ou Inorganic carbone
CIRC	Centre international de Recherche sur le Cancer
Cl⁻	Ions chlorures
CLA	Couche limite atmosphérique
ClO⁻	Hypochlorite
CO	Carbon monoxide ou monoxyde de carbone
CO₂	Carbone Dioxyde ou Dioxyde de carbone
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone Organique Total
COV	Composés organiques volatiles
COVb	Composés organiques volatiles biogéniques
COVM	Composés organiques volatiles méthaniques
COVNM	Composés organiques volatiles non méthaniques
CP	Campagnes

Liste des abréviations

Cr	Chrome
CT	Trafic de Cotonou (site de mesure)
TC	Carbone Total
Cu	Cuivre
CYP	Cytochrome-P450
Da	Diamètre aérodynamique
DACCIWA	Dynamics-aerosol-chemistry-cloud interactions in West Africa
DGI	Dekati Gravimetric Impactor
DGUA	Direction du Guichet Unique Automobile Atelier
DMS	Sulfure de diméthyle
DMSO	Diméthyl Sulfoxide
DRI	Desert Research Institute
DTT	Dithiothréitol
EAO	Espèces activées de l'oxygène
EC	Elemental Carbon ou Carbone élémentaire
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research
EDI	Emissions Dépôt Impact
EF	Emission Factor
EIS	Evaluations d'impact sanitaire
ELISA	Enzyme-Linked Immuno-Sorbent Assay
ERO	Espèces réactives oxygénées
ETM	Eléments trace métalliques
F	Fractions fines
Fe	Fer
FID	Flame Ionisation Detector ou Détecteur à ionisation de flamme
FIT	Front Intertropical
GET	Géosciences Environnement Toulouse
GIEC	Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Evolution du Climat
GSH	Glutathion sous sa forme réduite
GSSG	Glutathion sous sa forme oxydée
H	Hydrogène
H₂O₂	Peroxyde d'hydrogène
H₃PO₄	Acide phosphorique
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques ou Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
HBSS	Hanks Balanced Salt Solution
HCl	Acide chlorhydrique
HEI	Health Effects Institute
Hg	Mercure
HNO₃	Acide nitrique
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP	Inductively coupled Plasma
ICP-AES	Inductively coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy

Liste des abréviations

ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
IDAF	Igac Debits AFrica
IDDI	Infrared Difference Dust Index
IL	Interleukine
IMPROVE	Interagency Monitoring of PROtected Visual Environnements
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change ou Groupe d'Experts
K	Potassium
K⁺	Ion potassium
K₂S₂O₈	Persulfate de potassium
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KMnO₄	Permanganate de potassium
Kr	Krypton
LA	Laboratoire d'Aérologie
LQLs	Limites inférieures quantifiables
MACCcity	MACC/CityZEN project
MDA	Malondialdéhyde
Mg	Magnésium
Mg²⁺	Ion magnésium
Mn	Manganèse
Mn²	Ion manganèse
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
N	Azote
N₂	Diazote
Na	Sodium
Na⁺	Ion sodium
Na₂S₂O₈	Persulfate de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NADPH	Nicotinamide Adénine Dinicléotide Phosphate sous sa forme réduite
NC	Noyaux de condensation
NH₃	Ammoniac
NH₄⁺	Ion ammonium
Ni	Nickel
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NMHC	Non Methane HydroCarbure
NO	Monoxyde d'azote
NO₂	Dioxyde d'azote
NO₃⁻	Nitrates
NOx	Nitrogen oxide ou Oxydes d'azotes
Nrf2	NF-E2-related factor 2
NSS	Non Sea Sulfate

Liste des abréviations

O	Oxygène
O₂	Dioxygène
O₂⁻	Anion superoxyde
OC	Organic carbon ou carbone organique
OCp	Carbone organique primaire
OH•	Radical Hydroxyle
OM	Organic Matter ou matière organique
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
Pb	Plomb
PDI	Programme de doctorat interuniversitaire
PM	Particule Matter ou matière particulaire
PM_x	Matière Particulaire dont le Da < x µm
PO	Potentiel oxydant
PO₄³⁻	Ions phosphates
POLCA	Pollution des Capitales Africaines
POM	Particulate Organic Matter ou matière organique particulaire
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène ou téflon
RCP	Representative Concentration Pathways
REF	REFérence
REVIHAAP	Review of evidence on health aspects of air pollution
RONS	Réactives oxygénées et azotées
ROS	Reactive oxygen species
RPMI	Roswell Park Memorial Institute medium
RTLF	Respiratory tract lining fluid
SO₂	Sulphur Dioxide ou Dioxyde de soufre
SO₄²⁻	Ions sulfates
SOA	Secondary Organic Aerosol ou aérosol organique secondaire
SOAb	Organiques biogéniques secondaires
SOD	Superoxyde Dismutase
SODECI	Société de distribution d'eau potable de Côte d'Ivoire
PO₄³⁻	Ions phosphates
POLCA	Pollution des Capitales Africaines
POM	Particulate Organic Matter ou matière organique particulaire
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène ou téflon
RCP	Representative Concentration Pathways
REF	REFérence
REVIHAAP	Review of evidence on health aspects of air pollution
RONS	Réactives oxygénées et azotées
ROS	Reactive oxygen species
RPMI	Roswell Park Memorial Institute medium
RTLF	Respiratory tract lining fluid
SO₂	Sulphur Dioxide ou Dioxyde de soufre

Liste des abréviations

SO₄²⁻	Ions sulfates
SOA	Secondary Organic Aerosol ou aérosol organique secondaire
SOAb	Organiques biogéniques secondaires
SOD	Superoxyde Dismutase
SODECI	Société de distribution d'eau potable de Côte d'Ivoire
SOGEMA	Société de Gestion des Marchés Autonomes
SVF	Sérum de veau foetal
TC	Total Carbon ou carbone total
Ti	Titane
TNFα	Tumor Necrosis Factor Alpha
TOR	Thermo Optical Réflectance
TSP	Total Suspended Particulate
UE	Union Européenne
UF	Fraction Ultra-fine
UN	United Nations
UNAMACI	Union Nationale des Marchés de Côte d'Ivoire
V	Vanadium
VEGF	Vascular endothelial growth factor
WISOC	Water InSoluble Organic Carbon ou carbone organique insoluble
WMO/GAW	World Meteorological Organisation/ Global Atmosphere Watch
WP	Work Package ou groupe de travail
WSOC	Water Soluble Organic Carbon ou carbone organique hydrosoluble
Zn	Zinc

Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements.....	iii
Résumé	xi
Abstract	xiii
Liste des abréviations.....	xv
Table des matières	xxi
Liste des figures	xxv
Liste des tableaux	xxxi
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR L'AEROSOL EN AFRIQUE DE L'OUEST.....	7
I.1 Problématique de la pollution atmosphérique particulaire	10
I.1.1 Quelques définitions relatives à l'aérosol	10
I.1.2 Propriétés et caractérisation de l'aérosol en Afrique.....	11
I.1.2.1 Classification des particules atmosphériques	11
I.1.2.1.1 Selon le processus de formation.....	11
I.1.2.1.2 Selon la taille	11
I.1.2.2 Sources d'émission des aérosols en Afrique	14
I.1.2.2.1 Sources naturelles	14
I.1.2.2.2 Sources anthropiques	17
I.1.2.3 Transport et élimination des particules dans l'atmosphère.....	29
I.1.2.4 Paramètres influençant la dispersion des aérosols atmosphériques.....	30
I.1.2.4.1 Evolution de la stabilité de la couche limite atmosphérique au cours d'une journee.....	30
I.1.2.4.2 Vent	32
I.1.2.4.3 Effet de vallée	34
I.1.2.4.4 Inversions de température	34
I.1.2.4.5 Précipitations et humidité	35
I.1.2.5 Composantes de l'aérosol en Afrique.....	35

Table des Matières

I.1.2.5.1. Fraction minérale.....	36
I.1.2.5.2. Aérosol carboné	40
I.1.2.6 Épaisseur Optique en aérosol (AOT)	46
I.1.3 Impacts des aérosols sur l'environnement et le climat.....	48
I.2 Impacts des aérosols sur la santé.....	50
I.2.1 Cible principale des aérosols : l'appareil respiratoire	52
I.2.2 Etudes épidémiologiques des aérosols	55
I.2.3 Etudes toxicologiques	58
I.2.4 Principaux mécanismes décrits dans la toxicologie des PM	59
I.2.4.1 Inflammation	59
I.2.4.2 Stress oxydant	61
I.2.5 Généralités sur les espèces réactives de l'oxygène (EROs)	64
I.2.6 Stress oxydant induit par les PM.....	67
I.2.7 Propriétés oxydantes intrinsèques des PM	68
I.2.8 PM et stress oxydant	68
I.3 Travaux antérieurs en Afrique de l'Ouest sur l'impact de l'aérosol sur la santé.....	71
I.4 Programme DACCIWA	76
I.4.1 Description de DACCIWA ET DACCIWA-WP2	76
I.4.2 Mon étude dans DACCIWA WP2	79
CHAPITRE II : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE	81
Introduction	83
II.1 Méthodologie pour une caractérisation de la composition physico-chimique de l'aérosol de combustion.	87
II.1.1 Présentation des sites de mesure et d'échantillonnage.....	87
II.1.1.1 Présentation de la région d'Abidjan	90
II.1.1.1.1 Présentation du site 1« Abidjan Feux Domestiques	92
II.1.1.1.2 Présentation du site 2 « Abidjan Trafic (AT Adjamé) ».....	94
II.1.1.1.3 Présentation du site 3 «Abidjan Décharge (AWB Akouédo)».....	95
II.1.1.2 Présentation de Cotonou et du site 4 «Cotonou Trafic (CT)»	97
II.1.2 Protocoles d'échantillonnage de l'aérosol	99
II.1.2.1 Méthode de prélèvement et de stockage des échantillons de l'aérosol.....	100
II.1.2.2 Séries collectées.....	105

Table des Matières

II.1.3 Méthodes et techniques analytiques des particules.....	108
II.1.3.1 Masse de l'aérosol.....	108
II.1.3.2 Analyse des ions.....	109
II.1.3.3 Analyse de l'aérosol carboné.....	113
II.1.3.4 Analyses de la fraction carbonée hydrosoluble (WSOC).....	123
II.1.3.5 Analyse des éléments traces.....	134
II.2 Particules atmosphériques : étude toxicologique.....	138
II.2.1 Matériel et méthodes biologiques.....	138
II.2.1.1 Préparation des échantillonset extraction des particules pour les analyses.....	138
II.2.1.2 Choix du modèle cellulaire.....	139
II.2.1.3 Choix des concentrations d'exposition.....	140
II.2.1.4 Mesure du statut rédox intracellulaire.....	140
II.2.2 Etude de la sécrétion des cytokines pro-inflammatoires.....	142
II.3. Conclusion.....	144
CHAPITRE III : PARTICULES ATMOSPHERIQUES OUEST AFRICAINE :	
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES.....	145
Introduction.....	147
III.1 Présentation des principaux résultats de l'étude.....	149
III.2 ArticleA1.....	157
CHAPITRE IV : EFFETS PRO-INFLAMMATOIRES DANS LES CELLULES	
EPITHELIALES BRONCHIQUES HUMAINES EXPOSEES AUX PARTICULES	
ATMOSPHERIQUES DE DIFFERENTES CLASSES DE TAILLE EN AFRIQUE	
(ABIDJAN, CÔTE D'IVOIRE ET COTONOU, BENIN).	219
Introduction.....	221
IV.1 Présentation des principaux résultats de l'étude.....	224
IV.2 Article A2.....	228
CONCLUSION GENERALE.....	247
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	253
ANNEXES.....	291

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1: Schématisation des sources et des modes de formation des aérosols atmosphériques selon leur taille (Adapté d'après Whitby et Cantrell, 1976).	13
Figure I. 2: Processus de formation de nouvelles particules dans l'atmosphère.....	14
Figure I. 3: Tempête de sable en Afrique montrant un soulèvement de poussières désertiques sous l'effet du vent (http://omer7a.obs-mip.fr/mallette/fiches/Sources-naturelles-de-composes-atmospheriques).	15
Figure I. 4: Localisation de 131 'hot spots' responsables de la genèse de poussières désertiques à partir de la moyenne sur 1984-1990 de l'Aérosol Index (AI) issu des observations spatiales de TOMS (Engelstaedter et Washington, 2007b).	16
Figure I. 5: Moyenne mensuelle sur la période 1980-1992 de l'AI de TOMS (x10) illustrant les principales zones sources de poussières désertiques de l'Afrique du Nord : (A) Bodelé ; (B) Afrique de l'Ouest; (C) désert Nubien et (D) désert Libyen (Engelstaedter et al., 2006).....	17
Figure I. 6: Illustration de feux de biomasse en Afrique indiquant a) la combustion en zone savane arborée d'Afrique (Palacios-Orueta et al., 2005); b) le feu en zone savane (Delmas et al., 2005); c) le feu de forêt en Afrique (https://www.scidev.net/afrique-sub-saharienne/sante/actualites/feux-de-foret-risque-sante.html);et d) en zone savane humide d'Afrique de l'Ouest (Lamto, Côte d'Ivoire) (N'dri et al., 2012).	18
Figure I. 7: Cartes de feux de biomasse observés en Janvier (correspond à la saison sèche en Afrique de l'Ouest) et en Juillet (saison humide) de 2015 à 2017, obtenues à partir des données du capteur MODIS sur le satellite TERRA (http://earthobservatory.nasa.gov/GlobalMaps). .	19
Figure I. 8: Illustrations caractéristiques des décharges en d'Afrique de l'Ouest : a) décharge de Cotonou (Source Photo d'illustration) © AFP Bénin) ;b) décharge publique d'Akouédo à Abidjan (combustion des déchets).	21
Figure I. 9: Evolution du parc automobile (nombre de véhicules) de la Côte d'Ivoire de 2000 à 2017 (DGUA,2017), adapté de Gnamien et al, pers com.	24
Figure I. 10: Evolution du parc de taxis motos à Cotonou de 2003-2013.	26
Figure I. 11: Illustration de la pollution liée aux émissions du trafic en Afrique de l'Ouest : à gauche, à Abidjan (le 16 septembre 2016. Issouf Sanogo, AFP) ; à droite, à Cotonou (le 21 juin 2018. https://www.banouto.info/article/bien-etre/20180623-bnin-pollution-atmospherique-le-danger-vu-avec-la-chaire-ecosa).	27

Liste des figures

Figure I. 12: Transport routier au Bénin et en Côte d'Ivoire : consommation de l'essence et du gazole de 2000 à 2016.	28
Figure I. 13: Échelles géographiques de la qualité de l'air depuis l'air intérieur jusqu'aux phénomènes planétaires (Charpinet al., 2016).	29
Figure I. 14: Evolution typique de la stabilité de la couche limite au cours de la journée (Stull, 1988).	32
Figure I. 15: Diagramme de roses des vents à Abidjan et à Cotonou lors des campagnes de DACCWA sur nos sites d'étude a) en période sèche 2016 et b) en période humide 2016. ...	33
Figure I. 16: Exemple de la composition annuelle moyenne pour les PM _{2,5} et les PM ₁₀ mesurées en différents sites en Afrique de l'Ouest plus précisément à a) Bamako (Mali) et à b) Dakar (Sénégal)(Doumbia et al., 2012).	36
Figure I. 17: Classification et structure moléculaire des aérosols carbonés (Adapté de Pöschl, 2005).	41
Figure I. 18: Composite de l'épaisseur optique en aérosol à 550 nm vue par 6 satellites en moyenne pour l'année 2003,d'après S. Kinne (Korgo, 2014).	47
Figure I. 19: Impact radiatif des principaux gaz à effet de serre et aérosols (IPCC. ClimaticChange, 2014).	49
Figure I. 20: Nombre de décès attribuables à la pollution de l'air par les combustibles solides en 2016 (State Globale air /2018, HEI https://www.stateofglobalair.org/health).	50
Figure I. 21: Classement mondial des facteurs de risque selon le nombre total de décès toutes causes confondues pour tous les âges et les deux sexes en 2016 (State Globale air /2018, HEI https://www.stateofglobalair.org/health).	51
Figure I. 22: Schéma de l'appareil respiratoire indiquant le dépôt des PM dans ses différents compartiments. La fraction inhalable des particules de l'aérosol correspond aux PM qui pénètrent par le nez et la bouche et qui correspondent aux TSP. La fraction thoracique est la portion des particules inhalables passant par le larynx et qui pénètre dans la trachée et les bronches supérieures. La fraction respirable concerne les particules pénétrant dans les régions profondes des poumons.	53
Figure I. 23: Pyramide des effets aigus associés à la pollution atmosphérique : Source : Direction de la santé publique de Montréal, 2003.	56
Figure I. 24: Défense anti-oxydante contre les attaques des espèces réactives de l'oxygène assurée par des molécules anti-oxydantes et des enzymes anti-oxydantes (Young, 2001).	62

Liste des figures

Figure I. 25: Déséquilibre dans la balance redox d'une cellule (Kelly, 2003). La production excessive d'oxydants ou la déplétion des défenses anti-oxydantes vont provoquer un déséquilibre de la balance redox. Selon l'importance du stress oxydant il en résultera une inflammation voire des lésions oxydatives de lipides, protéines acides nucléiques, responsables de lésions tissulaires.	64
Figure I. 26: Schéma représentatif des événements cellulaires par la production aiguë ou chronique d'EROs par la cellule.	67
Figure I. 27: Schéma de la chaîne d'étude du WP-2 du programme DACCWA.	78
Figure I. 28: Méthodologie utilisée dans le WP2 pour la distribution régionale des risques inflammatoires, des maladies et de la mortalité.	78

Chapitre II

Figure II. 1: Méthodologie appliquée durant la thèse	86
Figure II. 2: Diagramme du vent, de la pression et de la température d'Abidjan et de Cotonou de Juillet 2015 (la saison humide) à Janvier 2017 (saison sèche) (Adon et al., 2019).....	88
Figure II. 3: Localisation géographique des sites de mesures a) à Abidjan et b) à Cotonou. ..	89
Figure II. 4: Situation géographique des trois sites de mesures dans l'agglomération d'Abidjan.	91
Figure II. 5: Site feux domestiques de Yopougon (Abidjan) avec a) des foyers de fumage de poissons et de viandes b) des femmes en pleine activité de fumage c) le bois de chauffe, et d) une vue des équipements installés.....	93
Figure II. 6: Site trafic d'Adjamé Liberté (Abidjan) indiquant a) une vue panoramique du quartier «liberté», b) une vue de face de la pharmacie, c) une vue du coffret de mesure d'aérosol sur le toit de la pharmacie des 220 logements avec des minibus (gbaka), et enfin d) une vue de l'affluence de population fréquentant le marché de «liberté» à proximité du site.....	95
Figure II. 7: Site feux de décharge (décharge d'Akouédo). Avec a) une vue d'auto-combustion de biomasse au centre de la décharge, b) une vue de combustion de biomasse à l'entrée, et c) une vue de coffret de mesure d'aérosol sur le toit d'un bâtiment à proximité de la décharge fumant.....	97
Figure II. 8: Site de mesures dans la zone de Cotonou.....	98

Liste des figures

Figure II. 9: Site trafic de Dantokpa (Cotonou) avec les principales voies du carrefour du Marché montrant a) le trafic pendant la journée avec les mobylettes 4 temps, b) les mobylettes 2 temps, c) le trafic dans l'après-midi et d) l'armoire de mesure sur le balcon de la SOGEMA.	99
Figure II. 10: Schéma de principe d'un impacteur	100
Figure II. 11: Station de prélèvement avec les trois impacteurs en parallèle.....	101
Figure II. 12: Dispositif pour la collecte d'aérosols atmosphériques avec discrimination en taille et en composition chimique.....	103
Figure II. 13: Photographies d'un collecteur de particules: impacteur DGI (à gauche), et de la composition d'un étage de l'impacteur (à droite).....	104
Figure II. 14: Photographie de l'impacteur manuel Dekati à 3étages et son principe de collecte des particules. Modèle : Impacteur PM-10 / PM-2.5 / PM-1 ou PM-2.5 / PM-1 / PM-0.1 Fabricant : DEKATI.....	104
Figure II. 15: Exemples de séries de filtres recueillis lors des campagnes des sites soumis aux émissions de particules par les feux domestiques, le trafic et la décharge.....	107
Figure II. 16: Microbalance Sartorius (modèle MC21S, de précision 1µg) utilisée pour la pesée des filtres, avec a) une vue de la salle thermostatée, b)une vue du plateau de la balance et une vue c) de la microbalance équipée d'un champ U pour éliminer les charges électrostatiques.	108
Figure II. 17: Schéma simplifié du principe de la chromatographie ionique.	110
Figure II. 18: L'ensemble des chromatographes ioniques Thermo Dionex utilisés pour l'analyse des échantillons dans le cadre du programme DACCIWA : a) ICS 1100, b) ICS 1000, c) DX 500 et d) ICS 5000.	112
Figure II. 19: Diagrammes en anneaux présentant les résultats du laboratoire analytique du LA aux programmes d'inter comparaison WMO/GAW de la période (2014-2018).....	112
Figure II. 20: Dispositif pour l'analyse thermique a) le four de précombustion destiné à l'analyse de EC et b) l'analyseur de Carbone Total.....	115
Figure II. 21: Illustration de l'analyseur de carbone suivant la méthode thermo-optique (DRI).	116
Figure II. 22: Mesure thermo-optique des composantes organique (OC), carbonates (CC), carbone élémentaire (EC). Thermogramme caractéristique.....	117
Figure II. 23: Comparaison entre les méthodes TOR et thermique pour TC, EC et OC sur la période d'étude pour l'ensemble des sites de l'étude.....	118

Liste des figures

Figure II. 24 : Comparaison entre les méthodes TOR et thermique pour TC, EC et OC sur les sites Abidjan Feux Domestiques (AFD) et Abidjan Décharge (AD).	120
Figure II. 25: Comparaison entre les méthodes TOR et thermique pour TC, EC et OC sur les sites Abidjan Trafic (AT) et Cotonou Trafic (CT).	121
Figure II. 26: Comparaison entre les méthodes TOR et thermique pour TC, EC et OC pour chaque période de campagne.	122
Figure II. 27: Illustration présentant l'ensemble du système d'analyse du WSOC : le passeur d'échantillons automatique (GE Autosampler), des analyseurs COT Sievers M9 et M9e et le support du logiciel d'acquisition (Logiciel Sievers DataPro2) (LA).	125
Figure II. 28: Principe de fonctionnement et schéma des analyseurs COT Sievers M9 et M9e.	127
Figure II. 29: Illustration présentant le four Nabertherm, programmeur, muni d'une commande, et d'un afficheur LCD destinée à l'analyse du WSOC, ce schéma indique des erlens calcinés à l'intérieur du four (LA).	128
Figure II. 30: Photo d'une étuve vue de l'extérieur et de l'intérieur.	129
Figure II. 31: Illustration présentant un dispenser (à gauche), des erlens et un distributeur d'eau ultra-pure "ELGA/MAXIMA" à droite) (LA).	129
Figure II. 32: Photo d'un secoueur automatique à agitation douce, en repos et en mouvement (LA).	130
Figure II. 33: Réponse et stabilité temporelle du système avec du KHP et du sucrose.	132
Figure II. 34: Illustrations indiquant le dispositif d'analyse des éléments traces, dosage par ICP-MS (GET).	136
Figure II. 35: Principe du test CM-H ₂ DCF permettant d'évaluer l'état redox intracellulaire.	141

Chapitre III

Figure III. 1: Rétro-trajectoires de la masse d'air sur Abidjan en période humide a) 3 jours avant le 22/07/2015) et en période sèche c) 3 jours avant le 9/01/2016) et sur Cotonou en période humide b) 3 jours avant le 13/07/2016) et en période sèche d) 3 jours avant le 7/01/2017) calculées avec le modèle HYSPLIT de la NOAA.	148
Figure III. 2: Variations saisonnières et interannuelles des concentrations des espèces ioniques mesurées sur le site du feu domestique, de la décharge, du trafic d'Abidjan et du trafic de	

Liste des figures

Cotonou, en saison sèche (Juillet 2015, Juillet 2016) et en saison humide (Janvier 2016, Janvier 2017)..... 154

Figure III. 3:Résultats de reconstruction de masse des aérosols pour les échantillons du site de feu domestique, de la décharge, du trafic d'Abidjan et du trafic de Cotonou, en saison sèche (Juillet 2015, Juillet 2016) et en saison humide (Janvier 2016, Janvier 2017). 156

Chapitre IV

Figure IV. 1:Illustration résumant les différentes étapes de l'étude.Les particules échantillonnées selon leur taille en 2 saisons et sur 4 sites différents ont été évaluées pour leur capacité à induire la sécrétion de la cytokine IL-6 utilisée comme biomarqueur de la réponse pro-inflammatoire observée dans les cellules épithéliales bronchiques humaines en culture. Les analyses de corrélation entre ce biomarqueur et les composés chimiques majeurs a permis de dégager un rapport concentration /inflammation utilisé pour modéliser le risque inflammatoire sur l'Afrique de l'Ouest..... 223

Figure IV. 2:Dosage de la sécrétion d'IL-6 par les cellules épithéliales bronchiques humaines exposées pendant 24h à 1, 5 ou 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ des fractions Coarses, Fines et Ultrafines prélevées sur les 4 sites lors de la saison sèche(CP2) et de la saison humide (CP3). * : difference significative par rapport au témoin..... 224

Figure IV. 3:Illustrant les analyses de corrélation selon les saisons entre le biomarqueur IL-6 et la composition des particules. Le graphe en radar illustre les pentes des corrélations obtenues entre le biomarqueur IL-6 et les composés chimiques majeurs, le tableau synthétisant la valeur et la significativité des coefficients de corrélation. Les 2 graphes à droite illustrent les corrélations obtenues avec EC pour les 2 saisons. 226

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1: Emissions annuelles de carbone suie (BC) et de carbone organique primaire (OCp) par les feux de biomasse en Afrique (en Tg/an).....	19
Tableau I. 2: Emission de carbone suie et de carbone organique primaire par la combustion de combustibles fossiles et de biocarburants en Afrique et à l'échelle globale pour a) 2000; b) 2005-2030.....	22
Tableau I. 3: Consommation de combustibles (biocarburant et fossile) par secteurs d'activité en Afrique pour 2005 et 2015.	23
Tableau I. 4: Emission de carbone suie et de carbone organique primaire par la combustion de combustibles fossiles et de biocarburants en Afrique pour 2015.	25
Tableau I. 5: Description de la voirie urbaine à Cotonou et à Abidjan.	28
Tableau I. 6: Concentrations moyennes de carbone suie et de carbone organique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans différentes villes ainsi que quelques rapports OC/EC à l'émission pour différentes sources en Afrique comparées aux villes industrialisées.	41
Tableau I. 7: Facteur de conversion OC en POM pour différents sites ambiants.....	45
Tableau I. 8: Facteur de conversion OC en POM pour différentes sources d'émissions.	46
Tableau I. 9: Synthèse des études sur la pollution atmosphérique urbaine et ses effets sur la santé en Afrique de l'Ouest : études toxicologiques sur des cellules en culture.....	72
Tableau I. 10: Synthèse des études sur la pollution atmosphérique urbaine et ses effets sur la santé en Afrique de l'Ouest : études épidémiologiques chez l'Homme.	73
Tableau I. 11: Groupes de travail scientifiques DACCWA.	77
Tableau I. 12: Principales tâches assignées au sein du WP2 et les principaux résultats attendus.	78

Chapitre II

Tableau II. 1: Dates et heures de prélèvement lors des campagnes intensives du programme DACCWA.....	105
Tableau II. 2: Caractéristiques de l'échantillonnage sur chacun des sites.	106
Tableau II. 3: Chromatographes du LA et les paramètres analytiques.....	111
Tableau II. 4: méthodes d'analyse du carbone particulaire	113
Tableau II. 5: Zoom sur les différentes techniques analytiques	143

Chapitre III

Tableau III. 1: Caractéristiques gravimétriques des sources des feux domestiques d'Abidjan et des combustions des déchets d'Abidjan.	149
Tableau III. 2: Caractéristiques gravimétriques des sources trafic d'Abidjan et de Cotonou.	150

Introduction générale

La prise de conscience de l'impact des activités humaines sur la qualité de l'air en milieu urbain remonte au milieu du 20^{ème} siècle avec le grand « smog » de Londres (Bell et al., 2004). Et pourtant, la pollution atmosphérique reste de nos jours un important problème de santé publique malgré les nombreuses réglementations mises en place et les progrès dans les contrôles de rejets par le développement de technologies de dépollution. Les travaux épidémiologiques et toxicologiques qui ont clairement montré l'étroite relation entre la pollution atmosphérique notamment particulaire et leurs effets sur la santé cardio-respiratoire à court et à long terme suggèrent maintenant que la pollution atmosphérique pourrait aussi contribuer aux maladies métaboliques, à des issues de grossesse et à une atteinte de la santé neurologique (Mukherjee and Agrawal, 2017). Cependant, les mécanismes biologiques sous-jacents et les déterminants physico-chimiques de la pollution impliqués dans ces effets sanitaires restent mal connus (WHO, 2013). Il est indispensable de progresser dans la connaissance car la pollution atmosphérique a un impact économique majeur en réduisant l'espérance de vie des populations les plus exposées (Apte et al., 2018). Ainsi selon le dernier World Air Quality Report (<https://www.airvisual.com/world-most-polluted.../world-air-quality-report-2018>), la pollution atmosphérique causerait environ 7 millions de décès prématurés dans le monde l'année prochaine (2020). En France, elle représente la 3^{ème} cause de mortalité, contribuant ainsi à 9 % des morts annuelles selon Santé Publique France. La mauvaise qualité de l'air touche les populations les plus fragiles comme les personnes âgées mais aussi les enfants en dégradant de manière durable leur qualité de vie.

La pollution particulaire tient une place importante parmi les différents types de pollution atmosphérique. Son caractère cancérigène pour le poumon a été acté par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) de l'OMS en 2013 et sa responsabilité dans les maladies cardiorespiratoires est maintenant avérée. Les fractions fines et ultrafines de l'aérosol sont reconnues comme étant les plus susceptibles d'induire des effets biologiques en raison de leur capacité à atteindre le poumon profond ainsi que de leurs compositions spécifiques incluant des métaux de transition et des composés organiques (Huang et al., 2003; Badyda et al., 2013; Chuang et al., 2013; Happonen et al., 2008).

Les concentrations de particules relevées à l'échelle mondiale sont très inégales (rapport HEI, 2019). L'Afrique et l'Asie sont les continents les plus concernés par la pollution atmosphérique particulaire (rapport HEI, 2018). En Europe comme en Amérique du Nord où les recherches ont initialement pointé la dangerosité des particules, des politiques de réduction

Introduction générale

des émissions anthropiques notamment de combustion ont été mises en œuvre. Par contre dans les pays en voie de développement et à revenu faible ou intermédiaire, ces politiques restent un mythe. Pourtant l'Afrique et notamment l'Afrique de l'Ouest est particulièrement concernée puisque cette région est la deuxième la plus polluée au monde après l'Asie du Sud pour ses teneurs en particules fines (rapport annuel du Health Effects Institute (HEI) et de l'Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME)). Par ailleurs, 5% des 7 millions de morts chaque année dans le monde imputables aux effets de la pollution, se trouvent en Afrique, selon l'estimation de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (WHO, 2014). Malgré cela, les données sur la pollution atmosphérique en Afrique sont très peu fournies. La pollution dans les villes africaines apparaît être du même ordre de grandeur que celle des sources industrielles des pays du Nord (Europe, Amérique du Nord) ainsi que des mégapoles asiatiques (Lioussé et Galy-Lacaux, 2010 ; Dionisio et al., 2010). Il est vrai que les villes africaines connaissent une démographie galopante due à l'exode rural. Estimée à 860 millions d'habitants en 2010, soit 10% de la population mondiale, la population de l'Afrique subsaharienne est passée en 2014 à 960 millions (environ 13% de la population mondiale) et pourrait s'établir à 2,2 milliards en 2050, soit 22% de la population mondiale (Chevallier & Le Goff, 2014; ONU, 2008). Un poids équivalant à celui de l'ensemble des pays d'Europe et de la CEI (Communauté des États Indépendants). On doit donc s'attendre, entre 2000 et 2050, à environ un triplement voire une multiplication par 7 de la population de l'Afrique subsaharienne selon Guengant et May (2011).

Cette urbanisation croissante très peu régulée dans un contexte économique relativement précaire est à l'origine d'activités anthropiques de plus en plus importantes. De plus, cette source de pollution anthropique locale est renforcée par des sources distantes comme la poussière venant du désert et la combustion de la biomasse (feux de savane) qui touchent l'Afrique de l'Ouest selon les régimes des vents qui fluctuent entre les saisons sèches et humides.

Cette conjonction de facteurs génère des spécificités sur les émissions de polluants et l'on peut s'attendre à des impacts très différents de ceux des pays développés. C'est la raison pour laquelle il est indispensable de mener des travaux de recherche dans ces capitales africaines afin de documenter leurs particularités en termes de nature et saisonnalité de polluants et d'effet sanitaire et de mettre en place un système de gestion de la qualité de l'air.

Dans les capitales africaines, les émissions liées au trafic automobile sont responsables d'une pollution majeure avec l'ouverture des pays de l'Afrique de l'Ouest à l'importation de véhicules automobiles européens déjà utilisés, et globalement en mauvais état.

Aux émissions de ces véhicules qui ne répondent plus aux normes en vigueur dans les pays occidentaux s'ajoutent les émissions par les deux-roues à moteur deux temps et quatre temps. Leur nombre sans cesse croissant et l'utilisation des mélanges de carburants frelatés de très mauvaise qualité constituent une préoccupation majeure en matière de pollution (Assamoi et Liousse, 2010). Les particules émises dans l'atmosphère dans les grands centres urbains proviennent également de la combustion de biomasse pour la cuisson. Cela reste en effet même en milieux urbains un mode de cuisson très utilisé et qui n'est pas restreint au milieu intérieur. La qualité du combustible et des foyers influence le niveau d'émission de particules (Keita et al., 2018). Les décharges à ciel ouvert soumises à une combustion lente et permanente des déchets constituent une autre source préoccupante de particules par l'absence d'une mise en place d'une gestion sérieuse des déchets. Enfin, les usines participent également à la production de particules en milieux urbains. A ces émissions anthropiques locales, comme on l'a dit, se conjuguent des émissions naturelles de particules fines dont l'origine varie selon les saisons avec par exemple les émissions terrigènes du Sahara et celles des feux de savane du nord en saison sèche et l'émission de particules par des feux de biomasse d'Afrique australe en saison humide. Tout ceci conduit à une situation très particulière dans cette partie de l'Afrique en termes de qualité de l'air.

La plupart des capitales africaines comme la région de Cotonou et celle d'Abidjan contiennent plus de 80% des emplois permanents dans tous les secteurs économiques. Ainsi la région d'Abidjan abrite 38,7 % de la population urbaine et 21% de la population totale alors qu'elle ne couvre que 0,6% du territoire et qu'elle produit une grande partie de la richesse nationale (RGPH, 2014). La concentration des activités économiques, la forte densité de population et l'accumulation de la pauvreté influent sur les conditions de vie des populations urbaines. De plus dans le contexte du réchauffement climatique, l'environnement subit des dégradations comme l'illustrent les inondations (20 personnes décédées à Abidjan, (20/06/2018), 43 morts et 680000 personnes affectées au Bénin (source ONU)), la perte de la biodiversité, la dégradation des terres, la baisse de la pluviométrie et l'érosion côtière.

L'évaluation des effets sanitaires de la pollution particulaire en Afrique de l'Ouest a été très peu étudiée. Néanmoins quelques études toxicologiques ont été menées afin de caractériser la réactivité biologique des aérosols particuliers au travers l'étude de l'induction d'un stress oxydant et d'une réponse pro-inflammatoire (Adohinzin et al., 2011; Diouf et al., 2006; Kouassi et al., 2010; Cachon et al., 2014 ; Dergham et al., 2012; Val et al., 2013 ; Dieme et al., 2012; Oh et al., 2011).

Par contre il n'a pas encore été mené d'études épidémiologiques d'envergure. Pourtant dans les centres hospitaliers de Cotonou et d'Abidjan, les médecins et autres spécialistes de la santé commencent à tirer la sonnette d'alarme constatant une augmentation de l'incidence de certaines maladies jusque-là peu rencontrées. Ainsi en 2007, l'OMS a mené des enquêtes à Cotonou auprès des conducteurs de motos. Il en ressort que les infections respiratoires aiguës sont les principales maladies de ces conducteurs pour 76% des cas. Plusieurs, parmi ces patients, développent des bronchites chroniques et/ou de l'asthme. Par ailleurs, une étude réalisée par l'Agence Béninoise pour l'Environnement (ABE) pendant 3 ans a montré que « le niveau du monoxyde de carbone dans le sang des conducteurs de motos était un peu plus élevé que la normale » (Boco, 2015). Dans une autre étude menée de 2000 à 2007 par le professeur Fayomi, médecin spécialiste en toxicologie clinique à la Faculté des sciences de la santé de Cotonou, il a été observé que le niveau de benzène dans l'air à Cotonou était 20 fois supérieur à la norme recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

Le continent doit donc faire face à une situation très difficile. L'Afrique a plus que jamais besoin de trouver des solutions idoines et durables face aux problèmes de pollution auxquels elle est confrontée : la solution doit nécessairement passer par des programmes de recherches ou des organismes bien structurés pour affronter cette problématique.

C'est donc dans cette optique et grâce à un contexte privilégie de collaborations établies depuis 1994 entre partenaires des universités africaines et partenaires du laboratoire d'Aérologie du CNRS à Toulouse que le programme DACCIWA a été développé et plus particulièrement l'axe Pollution de l'air/santé (WP2). L'axe WP2 a pour but d'établir un lien entre sources d'émission, pollution atmosphérique et impacts sur la santé en termes d'inflammation du système respiratoire et de maladies, pour des sources d'émission urbaines typiques d'Afrique de l'Ouest : trafic, feux domestiques et feux de décharges. Il est intéressant de rappeler qu'à l'échelle régionale, seuls deux programmes intégrés ont été mis en œuvre ces dernières années dans le cadre de l'évaluation de la pollution atmosphérique Ouest africaine (régionale) : il s'agit de PolCA (Pollution des Capitales Africaines) en 2007 et CHAIRPOL (Etude de la pollution en Afrique Subsaharienne, 2016). Le programme DACCIWA est donc au cœur d'une problématique à la fois sensible et complexe.

Objectifs de cette étude

Malgré le rôle essentiel des aérosols de combustion dans les impacts sanitaires et environnementaux de la pollution atmosphérique, de très nombreuses incertitudes demeurent. Ces incertitudes reposent essentiellement sur une connaissance encore très partielle des propriétés physico-chimiques de l'aérosol de combustion et une connaissance imparfaite de leur impact toxicologique sur l'appareil respiratoire en termes d'inflammation du système respiratoire. Récemment, dans le programme PolCA, la réalisation de campagnes intensives a mis en évidence l'existence d'une pollution d'origine anthropique à Cotonou (Bénin), Bamako (Mali) et à Dakar (Sénégal) et a permis de suggérer que la santé des populations pouvait en être largement affectée. Plus précisément, ces études ont montré que l'impact inflammatoire de l'aérosol de combustion dépendait du type de sources étudié et ont déterminé le rôle prépondérant de la matière organique particulaire (Doumbia et al., 2012; Val et al., 2013). Toutes ces considérations font que l'espace urbain et en particulier les sites de proximité de sources d'émission peuvent être soumis à une importante pollution, nocive pour la santé des populations. Devant cette situation et en l'absence d'un réseau pérenne de surveillance de la qualité de l'air, il nous est apparu nécessaire de réaliser des campagnes de terrain dans des capitales africaines représentatives afin de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques et toxicologiques des particules atmosphériques pour des sites bien définis de la ville d'Abidjan et de Cotonou, typiques de sources de combustion à étudier et dans un cadre pluri-saisonnier. C'est dans ce cadre que s'effectue ce travail de thèse.

Dans cette optique, voici les principales questions scientifiques que nous allons aborder:

- 1- Caractériser chimiquement et par classe de taille l'aérosol prélevé sur les différents sites d'Abidjan et de Cotonou, représentatifs des sources de combustion spécifiques à l'Afrique de l'ouest et ce, en toutes saisons (sèche et humide);
- 2- Caractériser leur impact biologique en termes de réponse pro-inflammatoire ;
- 3- Etablir une relation entre l'impact pro-inflammatoire de l'aérosol et sa composition en chimie et en taille ;
- 4- Déterminer des cartes régionales de risque inflammatoire à l'échelle de l'Afrique de l'Ouest pour les sources de combustion étudiées.

Notre travail se décline autour de séries de mesures intensives de particules obtenues lors de quatre campagnes de terrain à Abidjan et à Cotonou (Juillet 2015, Janvier 2016, Juillet 2016 et Janvier 2017) auxquelles j'ai participé.

Introduction générale

Ces deux grandes capitales ont été sélectionnées du fait de leurs différences de par leur situation, aussi bien climatique et géographique que par la diversité de leurs sources polluantes (parcs de véhicules, état des routes...), donc de leur développement économique.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Dans un premier temps, nous proposons de familiariser le lecteur à la problématique de la pollution atmosphérique particulièrement en Afrique de l'Ouest. Nous allons d'abord présenter un aperçu global des principales causes de pollution de l'air en Afrique, ses caractéristiques, avant de nous focaliser sur les conséquences négatives de celle-ci sur l'environnement et la santé.

Nous poursuivons cette étude bibliographique par une description des sites et de la zone d'étude dans le deuxième chapitre. Ce chapitre est également consacré à la description des techniques de collecte et d'analyses des particules que j'ai réalisées et développées pour certaines (e.g. mesure du carbone organique soluble), ainsi que les outils de traitement des analyses des résultats.

Une analyse minutieuse des résultats est abordée dans le troisième et quatrième chapitre. Il s'agit dans le troisième chapitre de présenter la caractérisation physicochimique des aérosols prélevés pour différentes classes de tailles. Dans le quatrième chapitre, le potentiel toxique des polluants particuliers sur le système respiratoire est appréhendé en étudiant les réponses biologiques de cellules bronchiques humaines exposées aux particules telles que la viabilité cellulaire et l'induction d'une réponse pro-inflammatoire. Les relations composition chimique de l'aérosol par classe de taille-réponse pro-inflammatoire y sont étudiées ainsi que les premières déterminations de cartes de risque inflammatoire. Il faut noter que les chapitres 3 et 4 comportent la même structure : une introduction générale, la présentation des principaux résultats et la présentation d'un article associé à ces résultats.

Enfin, dans une conclusion, une synthèse générale rappelle les résultats de ce travail ainsi que les perspectives et recommandations qui en découlent.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR L'AEROSOL EN AFRIQUE DE L'OUEST

Sommaire

I.1 Problématique de la pollution atmosphérique particulière	10
I.1.1 Quelques définitions relatives à l'aérosol.....	10
I.1.2 Propriétés et caractérisation de l'aérosol en Afrique	11
I.1.2.1 Classification des particules atmosphériques	11
I.1.2.2 Sources d'émission des aérosols en Afrique	14
I.1.2.3 Transport et élimination des particules dans l'atmosphère.....	29
I.1.2.4 Paramètres influençant la dispersion des aérosols atmosphériques.....	30
I.1.2.5 Composantes de l'aérosol en Afrique.....	35
I.1.2.6 Épaisseur Optique en aérosol (AOT)	46
I.1.3 Impacts des aérosols sur l'environnement et le climat	48
I.2 Impacts des aérosols sur la santé.....	50
I.2.1 Cible principale des aérosols : l'appareil respiratoire.....	52
I.2.2 Etudes épidémiologiques des aérosols	55
I.2.3 Etudes toxicologiques.....	58
I.2.4 Principaux mécanismes décrits dans la toxicologie des PM.....	59
I.2.4.1 Inflammation	59
I.2.4.2 Stress oxydant.....	61
I.2.5 Généralités sur les espèces réactives de l'oxygène (EROs).....	64
I.2.6 Stress oxydant induit par les PM.....	67
I.2.7 Propriétés oxydantes intrinsèques des PM	68
I.2.8 PM et stress oxydant	68
I.3 Travaux antérieurs en Afrique de l'Ouest sur l'impact de l'aérosol sur la santé.....	71
I.4 Programme DACCIWA	76
I.4.1 Description de DACCIWA ET DACCIWA-WP2	76
I.4.2 Mon étude dans DACCIWA-WP2	79

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter la problématique de la pollution atmosphérique en Afrique de l'Ouest. Il est consacré à la description des polluants particuliers atmosphériques, de leurs sources, de leurs caractéristiques ainsi que leurs impacts.

Le chapitre sera subdivisé en quatre parties. La première partie est dédiée à la description des particules atmosphériques puis à la présentation des facteurs qui influencent la qualité de l'air urbain en Afrique de l'Ouest. Il présente un rappel des caractéristiques générales des différents constituants de l'aérosol Ouest africain.

Ensuite, la deuxième partie est consacrée à la présentation de l'impact de l'aérosol sur la santé et plus particulièrement sur la santé respiratoire en présentant les interactions des particules atmosphériques avec les voies respiratoires et certains mécanismes de toxicité pouvant être induits par des particules.

Enfin, la troisième et la quatrième partie présentent le contexte de ce travail. Elles sont destinées respectivement à la description des travaux existants sur ces domaines et à la présentation du programme DACCIWA, dans lequel s'insère notre étude.

I.1 Problématique de la pollution atmosphérique particulaire

I.1.1 Quelques définitions relatives à l'aérosol

Un aérosol est constitué de particules liquides ou solides en suspension dans un mélange gazeux tel que l'atmosphère (Fontan, 2003 ; Seinfeld et Pandis, 1998). Dans le langage courant, le terme « aérosol » est assimilé à la fraction particulaire de l'atmosphère c'est à dire à un ensemble des particules dont la composition est très variable spatialement et temporellement. L'ensemble des particules est appelé «PM» «Particule Matter» (matière particulaire), d'après la dénomination américaine. Dans la suite, nous utiliserons indifféremment et par abus de langage les termes "aérosol" et "particule" pour désigner un aérosol atmosphérique.

En ce qui concerne les aérosols de combustion, leur émission résulte de réactions de combustions incomplètes, par insuffisance de réserve en dioxygène. Contrairement aux combustions complètes au cours de laquelle le carbone est transformé en dioxyde de carbone (CO_2), les combustions incomplètes conduisent à l'émission de particules dites primaires notamment le carbone suie ou le black carbon (« BC » ou « EC ») et le carbone organique primaire (OCp) associées à des polluants gazeux tels que le monoxyde de carbone (CO) et des composés organiques volatils (COV). Ces composés organiques volatils (COV) peuvent donner lieu à la formation de particules organiques dites secondaires (SOA pour secondary organic aerosol), par photochimie.

Par définition, la combustion est une réaction chimique d'oxydoréduction entre un combustible et un comburant. C'est une réaction exothermique qui détermine l'importance relative des deux phases principales de combustion: la combustion avec flammes « flaming » et la combustion sans flammes « smoldering » (proche de la pyrolyse). Le flaming favorise l'émission du carbone suie ainsi que les composés complètement oxydés, tandis que le smoldering permet l'émission de OCp et aussi des composés incomplètement oxydés (CO), voire réduits : méthane (CH_4), ammoniac (NH_3), ainsi que des particules de faible teneur en carbone (Lobert and Warnatz, 1993).

I.1.2 Propriétés et caractérisation de l'aérosol en Afrique

I.1.2.1 Classification des particules atmosphériques

Les aérosols sont généralement classés en fonction de leurs modes de formation et/ou de leurs tailles. Les propriétés intrinsèques de l'aérosol telles que sa distribution granulométrique et sa composition chimique sont intimement liées à sa source d'émission et donc implicitement au mécanisme de sa formation.

I.1.2.1.1 Selon le processus de formation

Il existe schématiquement deux types d'aérosols dans l'atmosphère :

- ✓ L'aérosol naturel
- ✓ L'aérosol de pollution.

L'aérosol naturel provient essentiellement de l'érosion des sols, on parle alors d'aérosol crustal ou terrigène mais il peut aussi avoir pour origine les embruns marins, il s'agit alors d'aérosol marin. Le crustal est principalement constitué d'oxydes métalliques, d'alumino-silicates et de débris de plantes ou d'humus. L'aérosol de pollution est produit à la fois après conversion des vapeurs en particules, émises par exemple par les véhicules et les industries, on parle alors d'aérosol de conversion, et de manière directe.

Si l'aérosol est émis directement dans l'atmosphère sous forme particulaire depuis la source d'émission, c'est un aérosol primaire. Lorsque sa formation implique un mécanisme d'oxydation atmosphérique, on parle alors d'aérosol secondaire. L'aérosol primaire de pollution est constitué de particules carbonées, non fonctionnalisées, comme les débris de pneus ou de charbon et de particules métalliques (Pb, Zn, Fe...) ou d'alcanes et d'esters en chaîne longue, directement émis sous forme solide. L'aérosol secondaire est constitué de matière organique fonctionnalisée et de sulfates issus de la conversion du SO₂ gazeux puis de son oxydation photochimique. Ce sulfate est appelé « Non Sea Salt » (NSS).

I.1.2.1.2 Selon la taille

La notion de taille de l'aérosol est un des paramètres fondamentaux pour décrire ses interactions avec le système atmosphérique et ses impacts. La taille d'une particule est définie à travers son diamètre aérodynamique (Da).

Il peut varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. La réglementation utilise principalement le terme PM_x qui définit une population de particules de taille inférieure à une taille limite X (en micromètre).

Les particules sont généralement distinguées selon des gammes de taille appelées mode. La Figure I.1 illustre les principaux modes granulométriques de l'aérosol urbain selon le nombre et le volume (homogène à la distribution en masse). La fraction de l'aérosol dont le diamètre est supérieur à 2,5 µm est classiquement désignée de mode grossier (coarse, en anglais) ou grosses particules et la fraction dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm correspond au mode fin (fine, en anglais) qualifiés de particules fines. Ce dernier se subdivise selon deux modes : le mode de nucléation avec des diamètres inférieurs à 0,1 µm ($Da < 0,1 \mu m$), correspond aux particules ultrafines ou noyau d'Aitken, et le mode d'accumulation avec des diamètres compris entre 0,1 et environ 2,5 µm ($0,1 < Da < 2,5 \mu m$).

La taille des particules dépend de leur processus de formation ou mécanisme d'injection dans l'atmosphère. Les particules du mode grossier sont généralement formées par des processus mécaniques (érosion des sols, embruns marins, volcans ...) ou sont introduites dans l'atmosphère de façon artificielle. Pour le mode fin, les particules sont issues essentiellement de la combustion, de processus chimiques liés aux activités industrielles et urbaines mais aussi de particules biogéniques. Les processus de nucléation homogène donnent naissance à des particules appartenant au mode de nucléation. Ces particules de quelques nanomètres vont grossir rapidement dans l'atmosphère par coagulation ou condensation des composés gazeux à faible tension de vapeur pour former le mode d'accumulation. En effet, la nucléation est le phénomène suivant lequel apparaissent les premiers germes cristallins d'une phase solide ou d'un composé d'atomes ou d'ions présentant une structure ordonnée. Elle peut être aussi définie comme la formation d'embryons multi-moléculaires représentant la création d'une nouvelle phase à travers la transformation vapeur phase condensée (Figure I.2). La formation d'un embryon peut être homogène au sein de la phase gazeuse (nucléation homogène), ou bien hétérogène lorsqu'elle a lieu sur des noyaux préexistants (nanoparticules ou ions). Dans le cas de la nucléation homogène, un embryon est formé par la condensation sur elles même de molécules de précurseurs gazeux, alors que dans le cas de la nucléation induite par les ions, l'embryon se forme préférentiellement autour d'un ion.

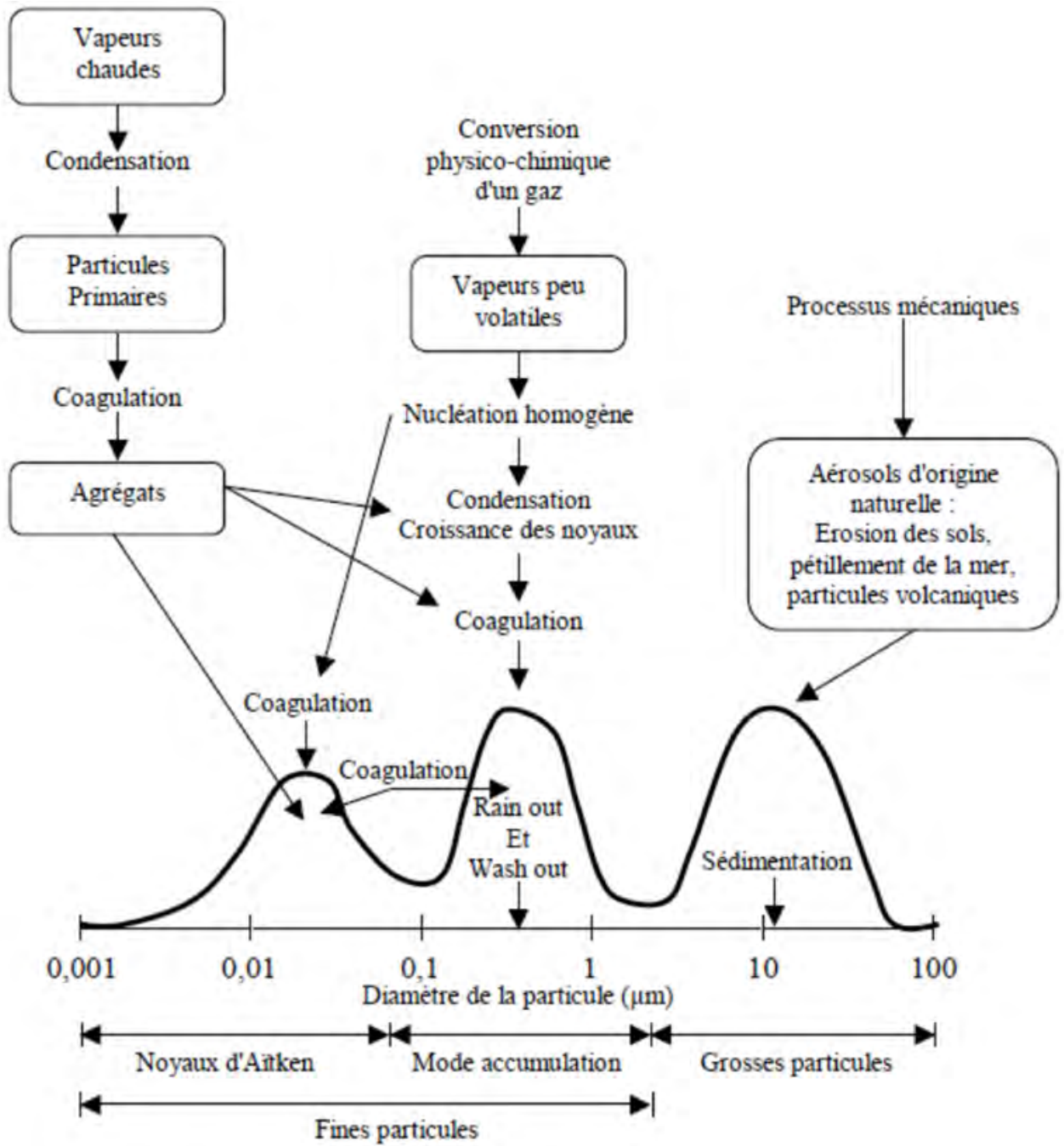


Figure I. 1: Schématisation des sources et des modes de formation des aérosols atmosphériques selon leur taille (Adapté d'après Whitby et Cantrell, 1976).

Dans le mode de nucléation, le temps de résidence de l'aérosol est de quelques minutes à quelques heures. Le temps de résidence de l'aérosol appartenant au mode d'accumulation peut atteindre plusieurs jours, impliquant ainsi qu'il soit transporté sur de longues distances.

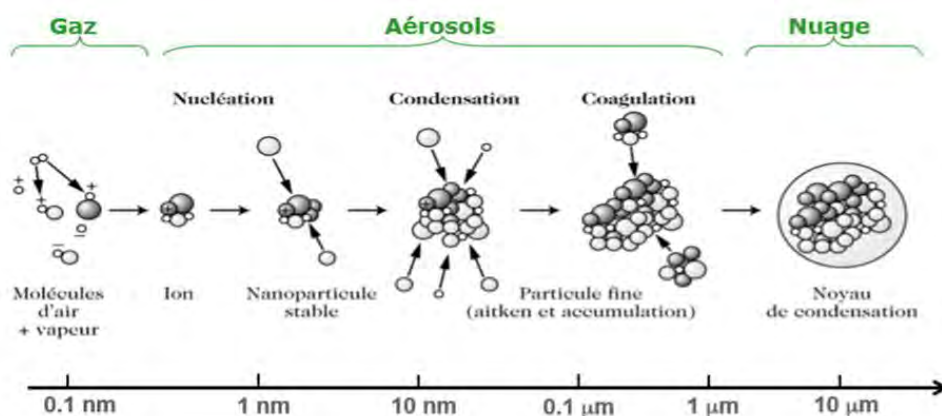


Figure I. 2: Processus de formation de nouvelles particules dans l'atmosphère.

I.1.2.2 Sources d'émission des aérosols en Afrique

Les particules atmosphériques peuvent également être classées selon la source dont elles sont issues. Ces sources de production déterminent la composition chimique des aérosols, tandis que les mécanismes de production sont responsables de leur spectre granulométrique ainsi que de leur forme (D'Almeida et al. 1991). Les sources d'aérosol sont multiples, ce qui leur confère une composition chimique très hétérogène. Les aérosols de combustion et désertiques sont les deux principaux types d'aérosols en Afrique de l'Ouest (Korgo, 2014). Ces sources sont soit d'origine naturelle ou bien anthropique. On note une grande variabilité spatiale et temporelle des aérosols de combustion, dont les émissions dépendent fortement du niveau de développement et des modes de vie des régions considérées, de leurs activités anthropiques et des fuels utilisés mais également de la couverture végétale des territoires et de son utilisation.

I.1.2.2.1 Sources naturelles

a) Sources biogéniques

Elles sont généralement d'origine végétale ou animale. Elles sont composées de pollen, de spores de champignons, de débris divers d'animaux et végétaux, avec des tailles de l'ordre du micromètre, ainsi que de bactéries, moisissures et virus qui ont des tailles plus petites. Des études réalisées en Afrique plus précisément en Côte d'Ivoire et au Burkina Faso (Haute Volta) relèvent que les éléments traces tels que le potassium, le calcium, le chlore ont été retrouvés majoritairement dans les aérosols émis par la forêt tropicale (Crozat, 1979; Ouafu-Leumbe et al., 2018).

b) Sources marines

Les aérosols marins sont produits par le « spray océanique » et sous l'action du vent. Des gouttes d'eau chargées de sels marins s'évaporent et conduisent à la formation de cristaux solides. Ils sont constitués d'ions chlorure, sulfate, sodium, potassium, magnésium et calcium, ce sont des sels de mer. . Les vents de surface ainsi que la proximité des sites de mesures par rapport à l'océan conditionnent leur présence dans l'atmosphère en Afrique de l'Ouest.

c) Sources terrigènes

Les poussières minérales sont émises dans l'atmosphère par l'action du vent sur les surfaces continentales, désertiques ou semi-arides, plus ou moins végétales, ainsi que de l'abrasion des roches (Figure I.3). Ces particules peuvent être mises en suspension dans l'air si la vitesse du vent dépasse 3 m/s (Boucher, 2015). Les particules de taille comprise entre 0,1 et 5 μm sont capables de parcourir des grandes distances (d'Almeida et al., 1991). Elles sont généralement composées d'éléments caractéristiques de la croûte terrestre, à savoir Al, Si, Fe, Ti, Ca, Na, Mg et K (Usher et al., 2003). Ces aérosols désertiques constituent la première source en masse d'aérosols naturels émis à l'échelle globale (Tegen et al., 2004). En Afrique, ils proviennent principalement des zones désertiques du Sahara et du Sahel. Le Sahara est le plus grand désert de la terre, avec environ 8,5 millions de kilomètres carré de surface (Laurent, 2005) et il émet annuellement entre 400 et 700 Mt d'aérosols (Swap et al., 1992 ; Laurent et al., 2008).



Figure I. 3: Tempête de sable en Afrique montrant un soulèvement de poussières désertiques sous l'effet du vent (<http://omer7a.obs-mip.fr/mallette/fiches/Sources-naturelles-de-composes-atmospheriques>).

Les émissions terrigènes prédominent pendant la saison sèche (Legrand et al., 1994; Moulin et al., 1998), de Novembre à Avril, et lors de passages d'événements convectifs, de Juin à Septembre, tels que les lignes de grain mobilisant assez d'énergie pour soulever les poussières. Ces aérosols désertiques sont transportés vers les zones côtières du golfe de Guinée (Côte d'Ivoire, Ghana, Togo et Benin) en période d'harmattan qui correspond à la grande saison sèche soit de Décembre à Mars dans ces pays. Herman et al. (1997) et ses collaborateurs ont montré que les émissions ne sont pas homogènes dans les zones du Sahara et du Sahel. En effet, elles sont principalement localisées sur des zones actives appelées « hot spots ».

Ainsi, sur le continent africain, on dénombre 131 hot spots qui sont majoritairement localisés au Nord de l'équateur (Engelstaedler et al., 2006), comme nous pouvons le voir sur la Figure I.4. Ces 131 hot spots sont regroupés en quatre zones sur la base de l'Infrared Difference Dust Index (IDDI) de l'imageur infrarouge de METEOSAT, et de l'Aérosol Index de TOMS (Brooks et Legrand, 2000 ; Engelstraedter et al., 2006).

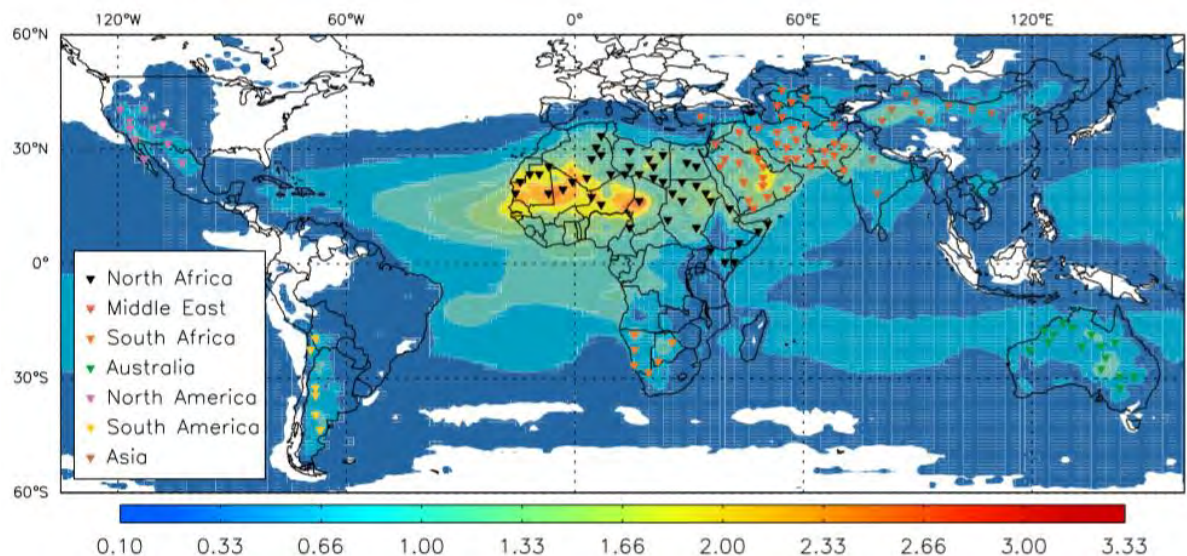


Figure I. 4: Localisation de 131 'hot spots' responsables de la genèse de poussières désertiques à partir de la moyenne sur 1984-1990 de l'Aérosol Index (AI) issu des observations spatiales de TOMS (Engelstaedter et Washington, 2007b).

La figure I.5 présente ces 4 zones qui sont : la zone de dépression de Bodélé (A), la zone couvrant le Nord de la Mauritanie, du Mali et le Sud de l'Algérie (B), le désert Nubien entre le Nord du Soudan et le Sud de l'Egypte(C), le désert Libyen entre le Nord du Niger et le Sud de la Libye (D).

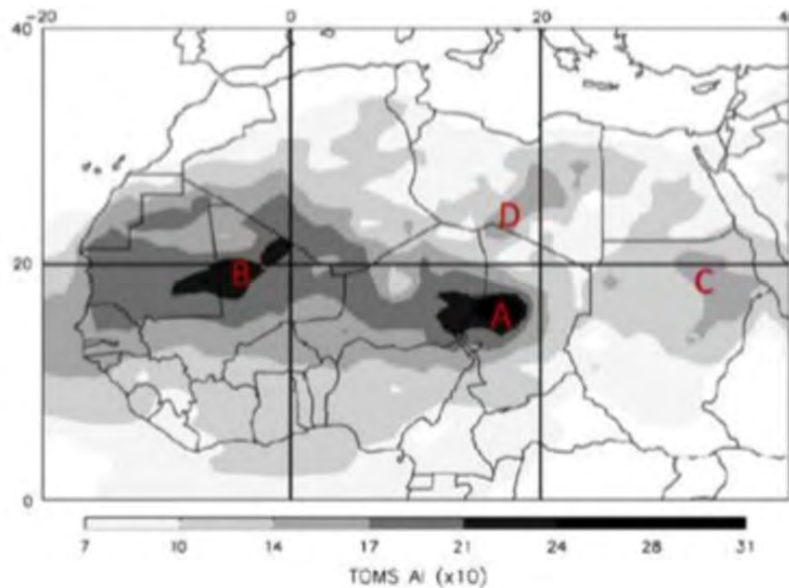


Figure I. 5: Moyenne mensuelle sur la période 1980-1992 de l'AI de TAMS ($\times 10$) illustrant les principales zones sources de poussières désertiques de l'Afrique du Nord : (A) Bodélé ; (B) Afrique de l'Ouest; (C) désert Nubien et (D) désert Libyen (Engelstaedter et al., 2006).

I.1.2.2.2 Sources anthropiques

En Afrique de l'Ouest, les principales sources anthropiques d'émission de particules sont : les feux de biomasse, les combustions fossiles (trafic, industries...) et les combustions de biocarburant (feux domestiques). Les particules émises dans l'atmosphère dans les grands centres urbains africains proviennent également des décharges à ciel ouvert soumises à une combustion lente et permanente des déchets. Pour les villes côtières, il faut y ajouter les émissions d'un intense trafic de bateaux de marchandises, seul moyen de relier efficacement les ports de la région aux exploitations pétrolières offshore et les émissions par les torchères. La conjugaison de ces émissions anthropiques aux émissions de particules fines dont l'origine varie selon les saisons (poussières provenant du Sahara associées aux aérosols des feux de savane du Nord en période sèche ou à ceux des feux de biomasse d'Afrique australe en période humide) conduit à une situation très particulière dans cette partie de l'Afrique en termes de qualité de l'air.

a) Feux de biomasse

Les feux de végétation, s'ils peuvent être d'origine naturelle, dus à la foudre ou à une éruption volcanique dans toute autre partie du monde, résultent en Afrique en majorité des activités humaines notamment des pratiques agricoles, de l'élevage et des traditions, et ce

depuis la préhistoire. Aujourd'hui encore la plupart des feux sont volontaires à des fins de déboisement pour étendre les surfaces cultivables et les productions industrielles en Afrique (Figure I.6).



Figure I. 6: Illustration de feux de biomasse en Afrique indiquant a) la combustion en zone savane arborée d'Afrique (Palacios-Orueta et al., 2005); b) le feu en zone savane (Delmas et al., 2005); c) le feu de forêt en Afrique (<https://www.scidev.net/afrique-sub-saharienne/sante/actualites/feux-de-foret-risque-sante.html>); et d) en zone savane humide d'Afrique de l'Ouest (Lamto, Côte d'Ivoire) (N'dri et al., 2012).

On note que 30 à 60% des quantités de végétation qui brûle sont situées en Afrique (Van der Werf et al., 2006 ; Robert et al., 2009 ; Van Marle et al., 2017); ce qui fait de l'Afrique en moyenne la plus grande source d'émission de particules de biomasse. Cette source notamment dans un contexte de sécheresse est à l'origine d'une importante pollution de l'air (Liousse et al., 2004 ; Palacios-Orueta et al., 2005). Les études de Andreae (1986) et Cachier et al., 1995 ont souligné que les aérosols émis par les feux de biomasse sont principalement de nature carbonée et sont majoritairement constitués de particules de taille submicronique (plus de 90% en masse). La contribution relative en carbone suie est relativement faible et ne représente que 7% de la masse totale (Cachier et al., 1995 ; Liousse et al., 1996; Andreae et al., 1998; Palacios-Orueta et al., 2005). Cet aérosol de feux de biomasse est essentiellement de nature organique et contient plusieurs éléments traces spécifiques. Le potassium sert ainsi de traceur des feux de végétation et il peut représenter jusqu'à 5.5% de la masse totale (il est le plus abondant pour les feux de savane). Des espèces minérales sont également émises, issues des matières terrigènes (Cachier et al., 1995), des cendres et des végétaux, avec notamment du fer et de l'aluminium pour les matières provenant du sol, dénotant un processus intense de remobilisation durant le feu (Gaudichet et al., 1995).

Les combustions de biomasse constituent donc une importante source de pollution pour l'atmosphère en termes d'émission d'espèces polluantes et leur intensité en Afrique de l'Ouest est illustrée dans la figure I.7. Le tableau I.1 résume quelques estimations des émissions de carbone suie et de carbone organique primaire par la combustion de biomasse en Afrique.

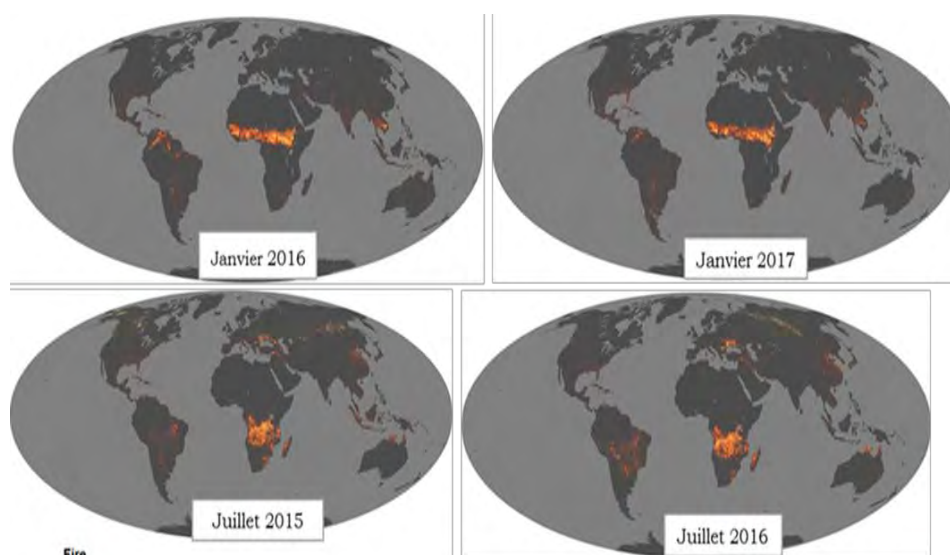


Figure I. 7:Cartes de feux de biomasse observés en Janvier (correspond à la saison sèche en Afrique de l'Ouest) et en Juillet (saison humide) de 2015 à 2017, obtenues à partir des données du capteur MODIS sur le satellite TERRA (<http://earthobservatory.nasa.gov/GlobalMaps>).

Tableau I. 1:Emissions annuelles de carbone suie (BC) et de carbone organique primaire (OCp) par les feux de biomasse en Afrique (en Tg/an).

Année	BC (Tg/an)	OCp (Tg/an)	Inventaires	Référence
2006	2,3	17	AMMABB	AMMABB (Lioussé et al.,2010)
	1,47	10,5		Bond et al., 2004
	0,95	7	GFED2	Van der Werf et al., 2006, 2008
	0,98	6,88	GUESS-ES	Knorr et al., 2012
	1,04	7,66	MACCity-anthro	Claire Granier et al.,2011
2009	0,98	6,89	GUESS-ES	Knorr et al., 2012
	0,86	5,98	GFED4	Giglio et al.,2013
	0,91	7,24	GFED3	Van der Werf et al.,2010
	0,89	6,49	GFASv1.2	Kaiser et al.,2012
2010	0,99	7,84	GFED3	Van der Werf et al.,2010
	0,91	6,47	GFASv1.2	Kaiser et al.,2012
2014	0,81	5,61	GFED4	Giglio et al.,2013
	0,86	6,14	GFASv1.3	Kaiser et al.,2012
2015	0,82	5,74	GFED4	Giglio et al.,2013
	0,91	6,49	GFASv1.2	Kaiser et al.,2012

b) Feux de décharge ou de déchets solides

Les conséquences environnementales négatives des processus d'urbanisation rapide en Afrique peuvent découler d'une mauvaise gestion, de programmes mal conçus et d'installations inadéquates. Ainsi Patel and Burke (2009) considèrent que l'urbanisation est un danger sanitaire pour certaines populations vulnérables et qu'avec l'évolution démographique, une catastrophe humanitaire se dessine. L'urbanisation en elle-même apporte à la société un nouveau mode de vie et lui ouvre de nouveaux horizons. Cependant, lorsqu'elle devient galopante, elle pose de graves problèmes de gouvernance. Les capacités institutionnelles deviennent insuffisantes (Adepoju et Kumuyi, 2002) aboutissant à des problèmes sociaux, économiques et à une dégradation importante de l'environnement.

Parmi les conséquences délétères de l'urbanisation rapide des pays d'Afrique on trouve les problèmes de gestion des déchets solides, liquides et toxiques (Sané, 2002) (Figure I.8).

En effet, l'insuffisance des systèmes de collecte des déchets solides dans les pays d'Afrique incite certaines personnes à éliminer les déchets par brûlage à ciel ouvert dont les émissions de particules sont importantes et très toxiques (Wiedinmyer et al., 2014 ; Wang et al., 2017).

Les estimations de la production de déchets dépendent du taux de production de déchets par habitant et de la population de chaque pays. Des études récentes ont mis en évidence l'importance des émissions de particules provenant du brûlage des déchets à ciel ouvert dans plusieurs pays en développement, en particulier en Afrique notamment au Lesotho, au Burundi, au Mali, et en Somalie. Ces études estiment que les émissions des polluants provenant de la combustion à ciel ouvert des déchets sont supérieures ou égales aux émissions nationales totales de chaque pays de l'inventaire EDGARv4.2. Au Sri Lanka, les estimations des émissions de PM_{10} provenant de la combustion en plein air sont presque cinq fois supérieures aux émissions anthropiques nationales de PM_{10} . En Chine, elles représentent 22% des émissions anthropiques totales (Wiedinmyer et al., 2014). Bond et al. (2004) estimaient qu'à l'échelle mondiale, 33 Tg de déchets étaient brûlés en plein air chaque année, ce qui entraîne des émissions de 44 Gg BC $\cdot an^{-1}$ et 58 Gg OC $\cdot an^{-1}$. Wiedinmyer et al. (2014) estiment quant à ceux que 972 Tg de déchets sont brûlés annuellement pour des émissions annuelles de 631 Gg de BC et 5.1 Tg de OC, soit un facteur de 10 à 100 de plus que Bond et al. (2004). Par ailleurs, entre Juin et Juillet 2016, des mesures aéroportées et au sol réalisées au Ghana, Nigéria et Bénin dans le cadre du programme européen DACCWA, ont mis en évidence des niveaux d'émissions importants provenant des décharges à ciel ouvert (Flamant et al., 2017).

Des mesures au sol sur la décharge d'Abidjan ont enregistré des concentrations massiques moyennes de $PM_{2.5}$ de l'ordre de $28 \mu g.m^{-3}$ (Djossou et al., 2018).



Figure I. 8: Illustrations caractéristiques des décharges en Afrique de l'Ouest : a) décharge de Cotonou (Source Photo d'illustration) © AFP Bénin ; b) décharge publique d'Akouédo à Abidjan (combustion des déchets).

c) Combustibles fossiles et biocarburants

Les aérosols de combustion issus des combustibles fossiles, résultent de l'utilisation des énergies de sources fossiles telles que l'essence, le diesel, les fiouls, dans divers secteurs d'activités tels que le trafic routier, les industries, les centrales thermiques et l'usage domestique (feux domestiques). Ceux provenant des combustibles de « biocarburant » résultent de la combustion du charbon de bois, du bois, des résidus agricoles, des déchets d'animaux à des fins d'usage domestique, commercial ou industriel. Ces deux sources d'émissions produisent toutes deux, du carbone suie et du carbone organique primaire.

En Afrique, peu d'études ont estimé les émissions des aérosols de combustibles fossiles et de biocarburant à l'échelle régionale. Les estimations existantes utilisent une approche de calcul basée sur la consommation en combustibles fossiles et biocarburants et les facteurs d'émission standard correspondant (Tableaux I.2, I.3, I.4). Ces estimations dépendent, du secteur d'activité (industrie, transport...), de la technologie utilisée (e.g véhicules 2 roues ou 4 roues), du type de fuel et de la qualité des installations ou des engins. Elles varient donc d'une région à une autre (Junker et Liousse, 2008 ; Bond et al., 2004). Notons que des améliorations notables ont été observées dans de récentes études menées dans la cadre du programme DACCIIWA (Keita et al., 2018). Le tableau I.2 illustre quelques estimations des émissions de carbone suie et de carbone organique primaire liées à l'usage des combustibles fossiles et des biocarburants en Afrique.

Les pratiques ancestrales comme la cuisine au bois continuent d'exister et de se développer dans les centres urbains Africains et pour des raisons de coût, elles reposent sur des essences très émissives comme par exemple l'hévéa ou l'iroko très abondants en Côte d'Ivoire et au Bénin. Le bois de feu est le plus utilisé parmi les types de biocarburant et représente encore 60 à 70% des consommations d'énergie en Afrique, suivi du charbon qui représente 20 à 30% (rapport AFD & BAD, 2009 ; Keita et al., 2018).

Le secteur domestique est globalement le plus grand secteur consommateur de combustibles en Afrique (voir tableau I.3), plus particulièrement en Afrique de l'Ouest avec des consommations de 27 et 28% respectivement en 2005 et en 2015. Les inconvénients de cette énorme consommation sont connus : maladies respiratoires qui provoquent la mort de plusieurs centaines de milliers d'africains par an. Pourtant sa consommation peut être fortement diminuée par l'utilisation de foyers améliorés. Il n'est pas possible d'envisager à horizon court la disparition de l'utilisation du bois de feu. Par contre il apparaît urgent de développer sur une échelle massive la distribution de foyers améliorés.

Tableau I. 2: Emission de carbone suie et de carbone organique primaire par la combustion de combustibles fossiles et de biocarburants en Afrique et à l'échelle globale pour a) 2000; b) 2005-2030.

a)

Reference	2000 (Tg/an)			
	AFRIQUE		MONDE	
	BC	OCp	BC	OCp
Bond et al., 2004	0,48	1,49	4,6	8,86

b)

Reference		2005						2030					
		AFRIQUE			MONDE			AFRIQUE			MONDE		
	(Tg)	BC	OC	$\frac{OC}{BC}$	BC	OC	$\frac{OC}{BC}$	BC	OC	$\frac{OC}{BC}$	BC	OC	$\frac{OC}{BC}$
Junker and Liousse (2008)	OLD	0,7	1,1	1,6	5,4	6,9	1,3						
Liousse et al.(2014)	REF	0,7	4,0	5,8	5,4	9,9	1,8	2,6	13,1	5,0	13,9	27,8	2,0
	CCC							1,9	12,2		7,0	21,0	3
	CCC*							1,6	6,0		6,6	14,9	2,3
Lamarque et al. (2010)	RCP 2.6	0,6	2,0	3,6	5,6	13,8	2,5	0,6	2,3	4,1	4,4	13,5	3,1
	RCP 4.5	0,6	2,2	3,6	5,5	13,8	2,5	1,0	3,3	3,5	5,4	13,2	2,5
	RCP8.5	0,6	2,1	3,5	5,2	12,8	2,5	0,7	2,8	4,0	4,3	11,0	2,6

Il est intéressant de noter que des premiers tests ont été menés dans le cadre du programme Chairpol à Abidjan, avec la distribution de 120 foyers améliorés dans la commune de Yopougon.

Une autre source notable de particules émises par la combustion est celle liée au trafic. L'émission des particules provient non seulement des gaz d'échappement mais également du frottement des pneus et de l'usure des plaquettes de freins, de même que par la remise en suspension des poussières recouvrant les routes et l'évaporation des carburants (stockage et distribution).

Dans la plupart des villes d'Afrique de l'Ouest notamment à Cotonou, Ouagadougou et Bamako, le plan de circulation est défini par trois modes de transport urbain à savoir les voitures particulières ou les taxis, les deux roues ou les moto-taxis et le transport urbain collectif.

Tableau I. 3: *Consommation de combustibles (biocarburant et fossile) par secteurs d'activité en Afrique pour 2005 et 2015.*

Secteur d'activité	Consommation de combustibles (biocarburant et fossile) en Afrique			
	2005		2015	
	(Tg)	%	(Tg)	%
Domestique	1229	61	1682	61
Centrales thermiques (PPLT)	302	15	414	15
Industries	262	13	331	12
Transport	121	6	193	7
Déchet brûlés	222	11	303	11
TOTAL	2015	100	2757	100

Depuis les années 90, des dizaines de milliers de véhicules de seconde main, en provenance d'Europe et des Etats-Unis entrent sur le territoire des pays en voie de développement. Ces véhicules qui ne répondent plus aux normes en vigueur dans les pays occidentaux sont globalement en mauvais état. L'importation de ces véhicules cause d'énormes difficultés aux usagers, aux propriétaires, mais aussi à l'environnement. Très récemment des efforts ont été menés par certains pays tels que la Côte d'Ivoire et le Sénégal, pour lutter contre ces pratiques en votant des lois limitant l'âge des véhicules importés à 5 ans depuis 2001 pour le Sénégal.

Pour la Côte d'Ivoire, l'âge des véhicules d'occasion autorisé à l'importation qui était de 10 ans, a été ramené à 7 ans en 1998 puis à 5 ans le 6 Décembre 2017, pour des raisons socio-économiques (DGUA, 2017). Malgré ces mesures, l'âge moyen du parc des véhicules en Côte d'Ivoire est défini comme suit : 16 ans et plus (20%), 11-15 ans (32%), 6-10 ans (18%) et 0-5 ans (30%) (DGUA, 2017). Les véhicules importés d'occasion représentent environ 77 % du parc automobile ivoirien et 48% des véhicules importés d'occasion ont moins de 10 ans. La Côte d'Ivoire comptait environ 937610 voitures et minibus en 2017 (Figure I.9) (DGUA, 2017).

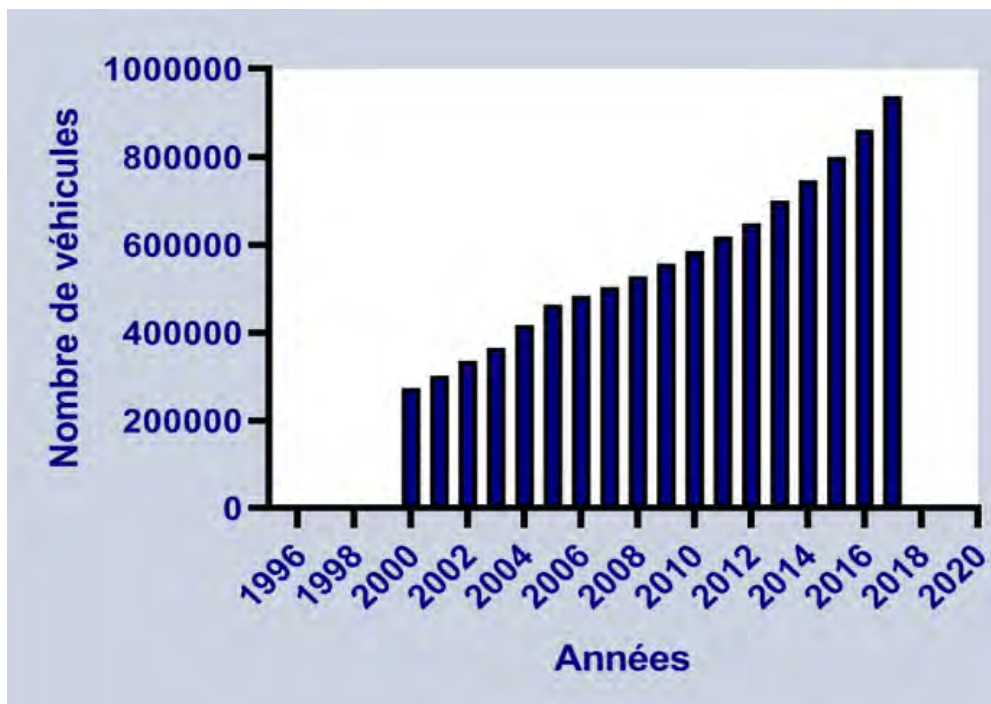


Figure I. 9: Evolution du parc automobile (nombre de véhicules) de la Côte d'Ivoire de 2000 à 2017 (DGUA, 2017), adapté de Gnamien et al, pers com.

Le parc automobile abidjanais est caractérisé par une part de 59 % de véhicules équipés de moteurs diesel et de 41% de moteurs à essence. Ces estimations sont issues de la base de données de consommation de bio fuels et de combustibles fossiles de la division statistique de l'ONU (UNSTAT) (UN (United Nations), 2019), consultée le 21 Mars 2019.

Le transport routier en première ligne, est un grand consommateur de gazole/diesel (énergie fossile) (tableau I.4). Pour les poids lourds qui ne représentent que 11% du parc automobile ivoirien (données DGUA, 2017), il n'existe pas de carburant alternatif au gazole à la différence de la voiture particulière qui peut rouler à l'essence.

En 2016, la consommation de gazole en Côte d'Ivoire approche les 700 milliers Tonnes métriques (tonnes), (voitures particulières, véhicules utilitaires légers et poids lourds).

Pour les véhicules béninois, la contribution relative du gazole est passée de 23% en 2005 à 46% en 2016. Ces chiffres démontrent la diésélisation du parc automobile béninois sur ces 10 dernières années. Rappelons qu'à l'origine le gazole était destiné exclusivement aux véhicules utilitaires.

Il est important de noter que le parc automobile à deux roues explose dans plusieurs villes africaines pour répondre aux besoins de mobilité des populations mais repose sur des technologies anciennes (Assamoi et Liousse, 2010).

Tableau I. 4: Emission de carbone suie et de carbone organique primaire par la combustion de combustibles fossiles et de biocarburants en Afrique pour 2015.

Sources d'émissions		EF(g/kg)			Références
		EC	OC	OC/EC	
Feux de bois		1,0	11,1	11,1	Keita et al., 2018
		0,9	2,7	3,0	Liousse et al., 2014
		0,8	2,9	3,6	Akagi et al., 2011
Feux de charbon de bois		0,65	1,78	2,7	Keita et al., 2018
		0,75	2,3	3	Liousse et al., 2014
		0,2	1,5	7,5	Roden et al. (2006)
Essence (trafic routier)		0,6	1,1	1,8	Keita et al., 2018
		0,2	0,7	3,5	Liousse et al., 2014
		0,08-0,43	0,19-5,4		Bond et al., 2004
Diesel (trafic routier)		3,1	2,1	0,7	Keita et al., 2018
		5,0	2,5	0,5	Liousse et al., 2014
		1,3-3,6	0,4-1,1		Bond et al., 2004
Deux roues	2-temps	2,7	65,1	24,11	Keita et al., 2018
	4-temps	1,5	10,5	6,8	
	moyenne	2,1	28,5	13,5	
		2,3	30,6	13,3	Assamoi and Liousse. (2010)
		0,71-1,40	11,25-22,5	22,9	Bond et al., 2004
Feux de Décharge		2,8	6,4	2,3	Keita et al., 2018

A Cotonou par exemple, il n'y a quasiment pas de transport collectif de masse ce qui a conduit à une prolifération du mode de déplacement à deux roues, notamment avec l'existence des motos taxis appelées « Zémidjans », qui fonctionnent soit avec des moteurs 2 temps ou des moteurs 4 temps très polluants. Néanmoins les moteurs quatre temps sont moins polluants. En effet, les valeurs des facteurs d'émissions des deux roues à 2 temps sont supérieures d'un facteur 4 et 8 par rapport à celles des moteurs à 4 temps pour le carbone suie et le carbone organique primaire respectivement (Keita et al., 2018).

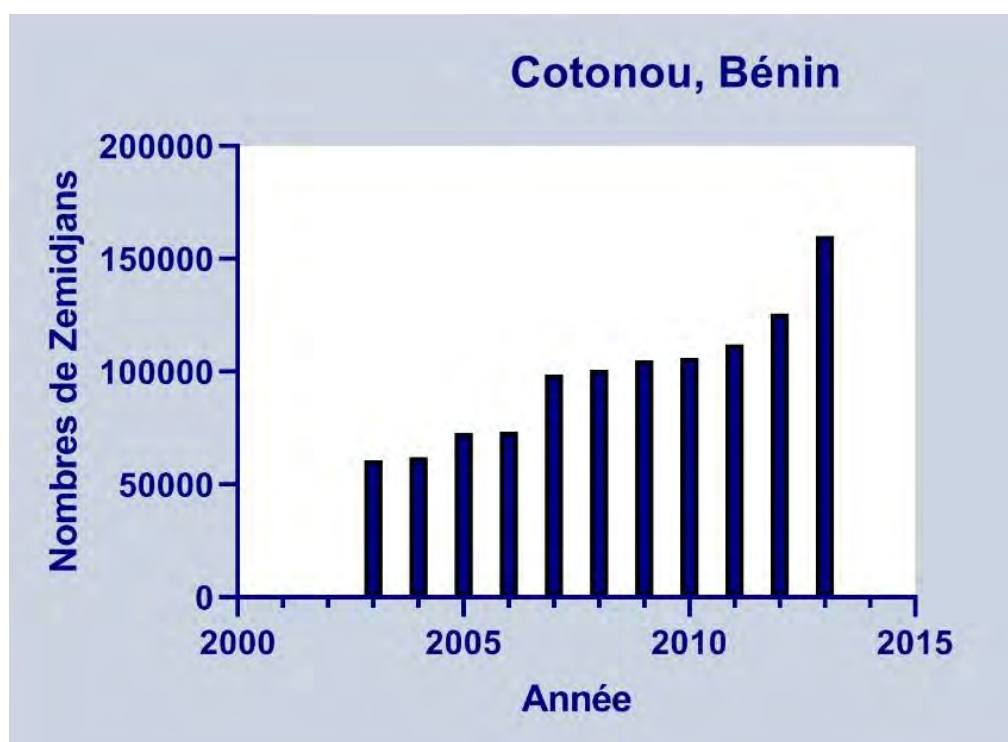


Figure I. 10: Evolution du parc de taxis motos à Cotonou de 2003-2013.

En termes de bilan, le nombre des motos à moteur 4 temps peu élevé dans les années 2005 par rapport aux 2 temps est en constante augmentation suite à des décisions prises par le gouvernement du Bénin en 2007. Quant aux véhicules automobiles, ils ont une moyenne d'âge d'environ 15 ans (Banque Mondiale, 2007). Des données datant de 2006 rapportent 446 000 véhicules motorisés, dont 96 000 motocycles (Kèlomé et al., 2006) sur un total de 219 200 « zémidjans » au Bénin (Banque Mondiale, 2007 ; Cachon, 2013). En 2012, 125734 taxis-motos circulaient dans la capitale de Cotonou avec une superficie de 79 km² (Boco, 2015). Ce nombre augmente chaque jour, et est dernièrement estimé à 160 000 « zémidjans » en 2013 pour la ville de Cotonou (Figure I.10).

Non seulement le parc de véhicules de Cotonou est vétuste mais il est mal entretenu, car le carburant utilisé provient presque uniquement de la contrebande de pétrole du Nigéria (Figure I.11).



Figure I. 11: Illustration de la pollution liée aux émissions du trafic en Afrique de l'Ouest : à gauche, à Abidjan (le 16 septembre 2016. Issouf Sanogo, AFP) ; à droite, à Cotonou (le 21 juin 2018. <https://www.banouto.info/article/bien-etre/20180623-bnin-pollution-atmosphérique-le-danger-vu-avec-la-chaire-ecosa>).

La figure I.12 illustre la consommation de l'essence et du gazole dans le secteur du transport au Bénin et en Côte d'Ivoire, de 2000 à 2016. A la piètre qualité des véhicules, s'ajoutent des infrastructures routières peu développées. Selon des chiffres non réactualisés de la mairie de Cotonou (2008), il y aurait un total de 160 km de routes en dur avec 8% de voies bitumées et 17% de voies pavées, ces 160 km représentant 13% de la voirie totale (Tableau I.4). La majorité des voies urbaines de Cotonou, soit 85% du réseau urbain de la ville, sont donc soit en terre ou en sable. Le parc automobile ivoirien quand bien même vieillissant s'est accru au fil du temps contrairement à la voirie qui n'a pas assez évolué. En Côte d'Ivoire, le réseau routier compte 85000 km de routes interurbaines classées, dont 6500 km de routes bitumées, 13000 km revêtues, et 4000 km de voiries urbaines, en majorité concentrées à Abidjan avec 2042 km de routes (Tableau I.5). Notons que plus de 60% des routes d'Abidjan sont pavées.

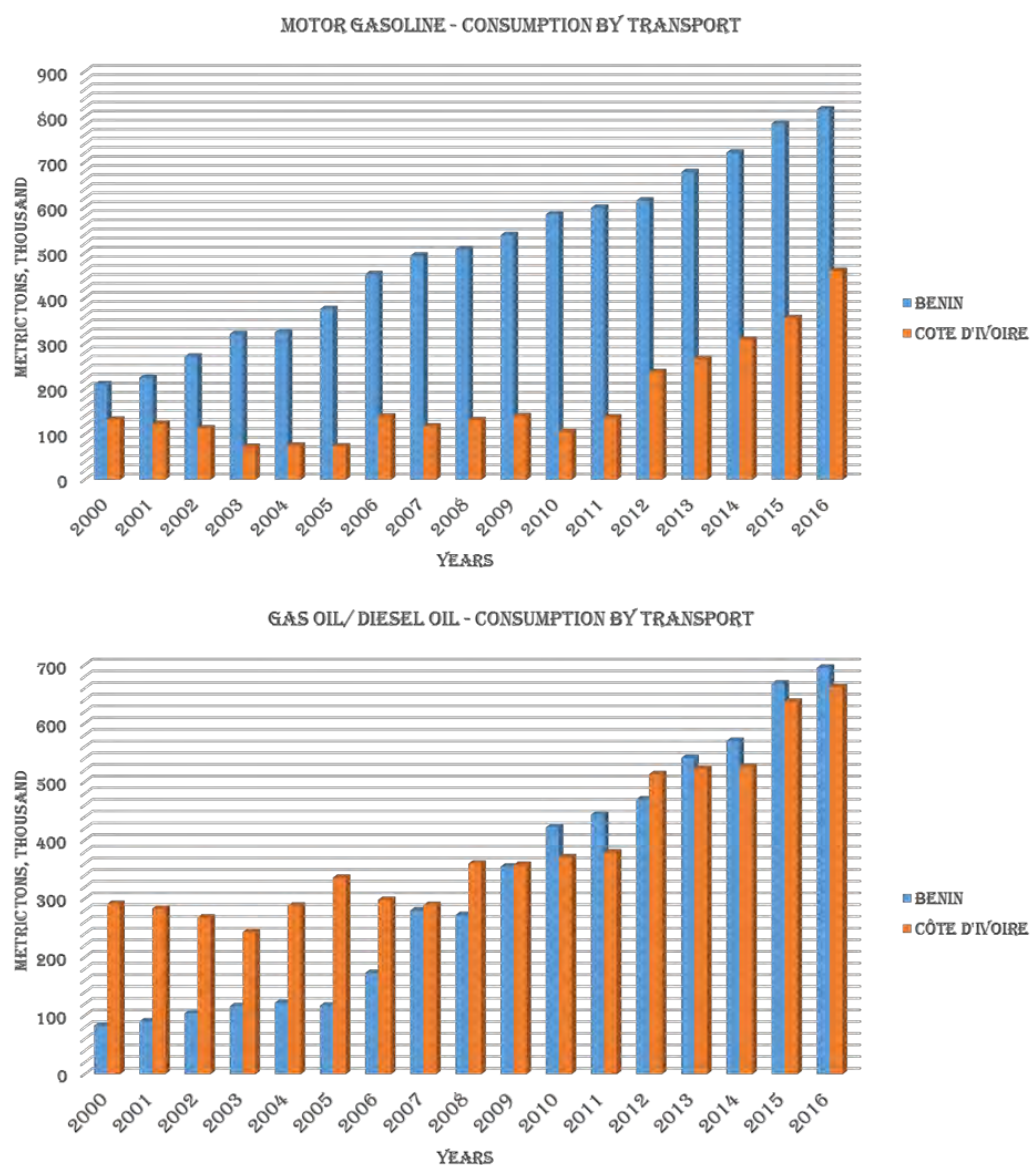


Figure I. 12: Transport routier au Bénin et en Côte d'Ivoire : consommation de l'essence et du gazole de 2000 à 2016.

Tableau I. 5: Description de la voirie urbaine à Cotonou et à Abidjan.

		Ensembles des voies	Voies pavées	Voies bitumées	Voies revêtues	Voies en terre	Sources
COTONOU	Longueur (Km)	600	103,6	48	151,6	296,8	DST/MCOT 2008
	Pourcentage (%)	100	17,26	8	25,27	49,47	
ABIDJAN	Longueur (Km)	2042		1212		830	Assemblée Générale de l'UVICOCI 07 février 2018
	Pourcentage (%)	100		59,4		40,6	

I.1.2.3 Transport et élimination des particules dans l'atmosphère

Les aérosols en interaction avec leur environnement obéissent à un cycle de trois phases: l'émission depuis certaines surfaces continentales qu'on vient de décrire, le transport dans l'atmosphère et le dépôt ou l'élimination.

Le transport des aérosols dans l'atmosphère est essentiellement contrôlé par les conditions météorologiques régnant sur la région source et ses régions limitrophes. Une fois soulevées /émises, les particules d'aérosols peuvent être déplacées verticalement dans les moyennes ou hautes couches troposphériques et déposées à proximité des sources. Ces particules d'aérosols peuvent être aussi transportées de manière horizontale sur de longues distances avant d'être éliminées par dépôt sec et humide.

Chacun de ces scénarios est fortement lié aux propriétés physiques des particules, aux phénomènes météorologiques ou dynamiques (turbulences, brises thermiques, limites frontales etc.). La figure I.13 décline les échelles géographiques de la pollution de l'air depuis l'air intérieur jusqu'aux phénomènes planétaires.

Les particules quittent les basses couches de l'atmosphère et montent en altitude, grâce à un mouvement de convection. Elles sont dispersées et diluées et sont transportées sur de longues distances, en voyageant dans la troposphère libre.

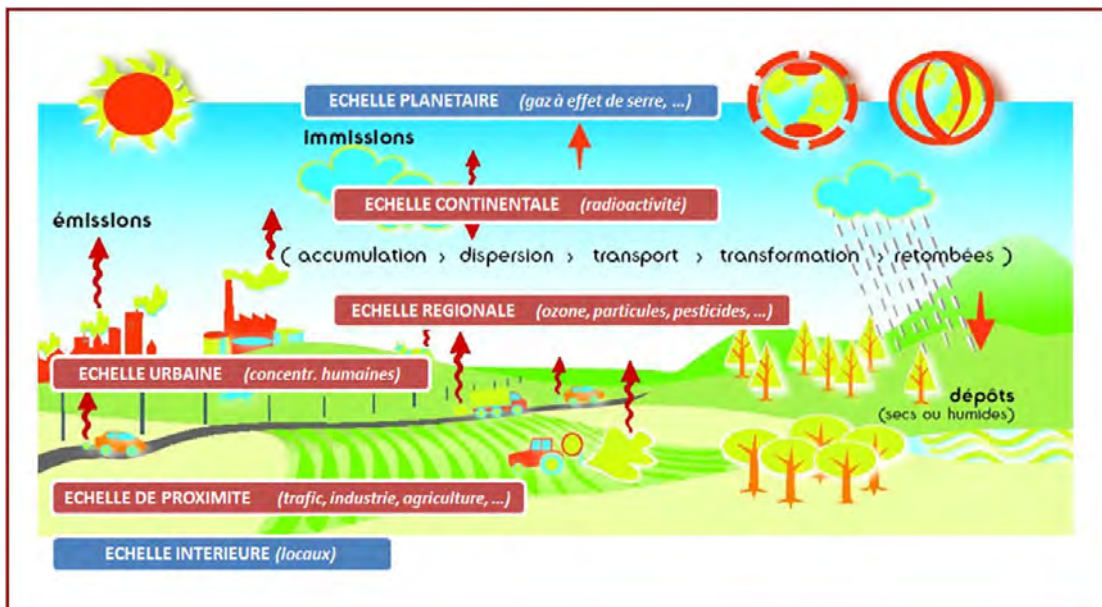


Figure I. 13: Échelles géographiques de la qualité de l'air depuis l'air intérieur jusqu'aux phénomènes planétaires (Charpinet al., 2016).

Les grosses particules sédimentent souvent rapidement. Néanmoins, elles peuvent voyager beaucoup plus loin lors d'événements particuliers (les vents à grande intensité, ...). Par contre, les fines et les très fines particules sont capables d'être transportées sur de très longues distances.

La contamination de l'atmosphère, par les aérosols devient générale, en raison du transport de ces fines particules. Après leur transport, les aérosols sont éliminés, soit par dépôt sec continu (gravité), soit par dépôt humide (e.g épisodes pluvieux). Les « substances solubles » telles que les sulfates se déposent presque exclusivement par ce second mécanisme. La vie de l'aérosol est donc caractérisée par son temps de résidence atmosphérique. Celui-ci variant suivant la taille et la composition de l'aérosol.

I.1.2.4 Paramètres influençant la dispersion des aérosols atmosphériques

Dès leur introduction dans l'atmosphère, les polluants primaires sont soumis aux phénomènes de dispersion et de transport sous l'effet des turbulences atmosphériques. Le déplacement des polluants détermine l'accumulation d'un polluant ou sa dilution dans l'atmosphère, depuis la source.

La dispersion des polluants dépend de plusieurs paramètres dont les conditions météorologiques et la topographie locale (altitude, relief, cours d'eau, ...). Elle s'effectue essentiellement dans la couche limite atmosphérique (partie de l'atmosphère située en dessous de la troposphère libre) et dépend aussi de sa stabilité. Dans ce paragraphe, nous donnons quelques facteurs qui pourraient influencer l'évolution diurne des polluants à Abidjan et à Cotonou.

I.1.2.4.1 Evolution de la stabilité de la couche limite atmosphérique au cours d'une journée

L'évolution diurne des polluants peut être influencée par la dynamique de la couche limite atmosphérique (CLA). On entend par CLA (en anglais : Planetary Boundary Layer, PBL), la première couche de la troposphère qui se développe le jour par convection. Elle est directement influencée par le sol et sa hauteur dépend essentiellement des mouvements convectifs. La CLA est directement soumise aux effets de surface (effet de relief, propriétés radiatives du sol, etc.). Cette couche limite est épaisse de quelques mètres et atteint jusqu'à 3-5 km selon les saisons et les zones géographiques.

L'évolution de la CLA est régie par un cycle diurne (Figure I.14), principalement lié aux variations journalières du rayonnement solaire. Dès le lever du soleil, le sol est chauffé par rayonnement solaire. Des convections thermiques (masses d'air chaudes ascendantes) vont contribuer à homogénéiser la CLA. On parle de couche de mélange ou de couche convective. A proximité du sol, dans la couche limite de surface, le gradient de température est décroissant et on a un flux turbulent. La turbulence joue un rôle essentiel en favorisant les échanges verticaux, ce qui permet la dilution des polluants émis. Après le coucher du soleil, la surface terrestre refroidit par rayonnement infrarouge, créant une couche atmosphérique ayant une température inférieure à celle des couches supérieures (inversion de température) ce qui la rend stable jusqu'au lever du jour.

La stabilité de cette couche nocturne est d'autant plus forte que l'altitude est faible. Elle se caractérise par peu de turbulences et des mouvements verticaux limités, ce qui contribue à l'accumulation ou au confinement des polluants. Au-dessus de cette couche, la couche de mélange de la journée précédente devient une couche résiduelle, en général neutre, qui contient les polluants mélangés la veille. La CLA est donc influencée par les processus de surface et notamment par les émissions naturelles ou anthropiques de polluants qui y sont injectés. Elle est le siège de la pollution atmosphérique. La situation météorologique (vent, température, humidité, insolation) est déterminante dans le développement de cette pollution atmosphérique. La distribution des espèces dans l'atmosphère dépend du temps de résidence et des durées caractéristiques des échanges horizontaux et verticaux. Le temps de résidence est conditionné par l'efficacité des puits tels que le dépôt de surface et des réactions chimiques.

L'Afrique de l'Ouest, une zone marquée par un fort cycle saisonnier de vents, de température, de couverture nuageuse et de précipitations (Knippertz et al., 2015b), est dominée par des vents secs de Nord-Est venus du Sahara durant la période du mois de Novembre à Février. Dans cette région, la variabilité atmosphérique est contrôlée par des processus de différentes échelles spatio-temporelles allant de la distribution spatiale globale de température de surface de la mer à la convection locale (Knippertz et al., 2017).

De nombreux programmes notamment AMMA, DACCIWA et le réseau INDAAF ont mis en place des campagnes de terrain (pendant la période Juin, Juillet et Août 2006) portant sur les données météorologiques de la zone d'étude et la composition chimique de l'atmosphère, pour mieux comprendre le phénomène de mousson, sa variabilité journalière et annuelle, ainsi que les impacts sur la physique et la chimie de l'atmosphère à l'échelle régionale et globale.

Les évolutions diurnes de concentrations de plusieurs composés chimiques (isoprène, OH, HO₂, NO, NO₂, ozone et formaldéhyde) sont généralement en accord avec les observations collectées

durant la campagne AMMA (Fabien, 2017). Des valeurs minimales sont trouvées pour NO et NO₂ proche de la mi-journée et s'expliquent principalement par la dynamique de la couche limite. Aux environs de la mi-journée, l'élévation de la couche limite est maximale et conduit à une dilution des composés dans un plus grand volume de mélange (Fabien, 2017).

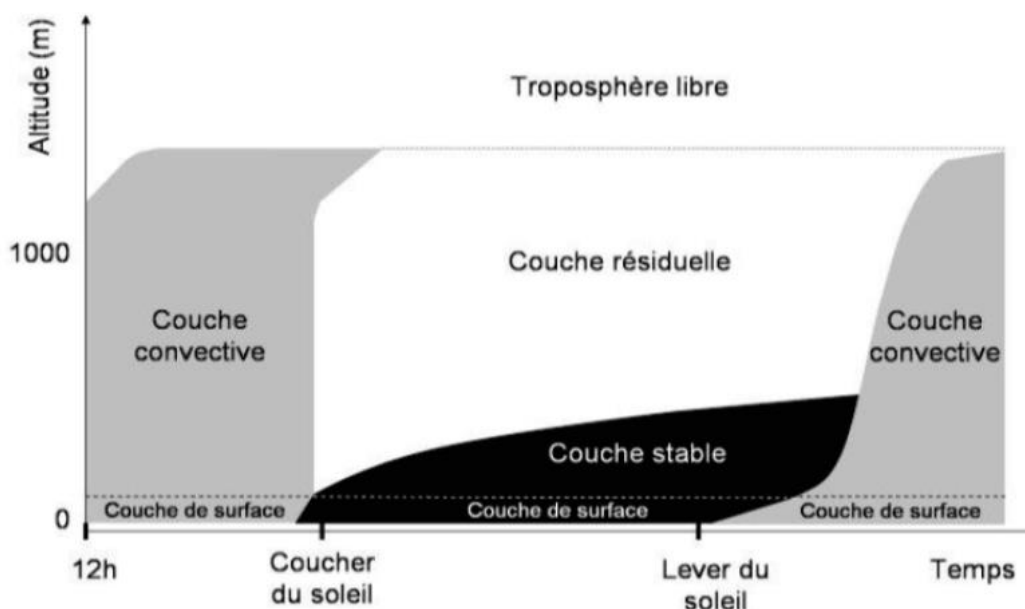


Figure I. 14: Evolution typique de la stabilité de la couche limite au cours de la journée (Stull, 1988).

I.1.2.4.2 Vent

Le vent est l'un des paramètres météorologiques le plus important pour le transport et la dispersion des polluants. Il intervient à toutes les échelles tant par sa direction que par sa vitesse. La vitesse du vent augmente généralement avec l'altitude et donc au fur et à mesure que les polluants s'élèvent, leur dispersion est facilitée et ce d'autant plus que le vent est fort. En revanche, un vent de faible vitesse favorise l'accumulation locale des polluants. Le « profil » de la vitesse du vent est différent selon le jour ou la nuit. Le jour, l'air qui se déplace en altitude est rapidement ramené au sol par les courants de convection thermique, renforçant ainsi les vents de surface. Par contre, ce profil est différent pendant la nuit, où la convection thermique est la plus faible. La circulation des vents est généralement modifiée par les phénomènes météorologiques locaux, la topographie et les obstacles. Ces éléments peuvent canaliser l'écoulement des polluants dans des directions privilégiées. Dans la région du golfe de Guinée, les vents dominants sont ceux de la mousson et de l'harmattan. La figure I.15 illustre une série de roses de vent produite à partir des données recueillies, lors des campagnes de DACCWA (2015-2017) à Abidjan et à Cotonou.

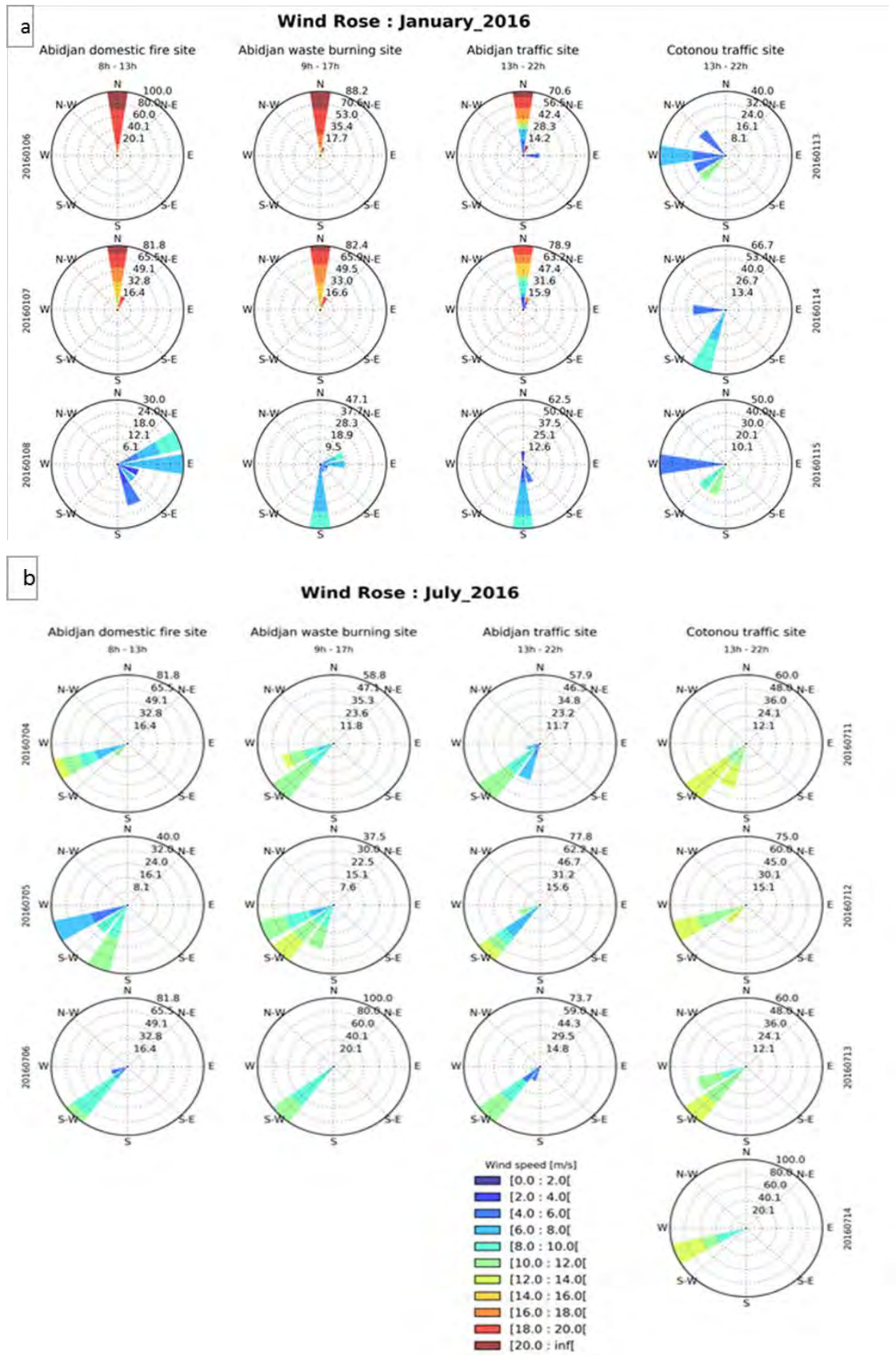


Figure I. 15: Diagramme de roses des vents à Abidjan et à Cotonou lors des campagnes de DACCIWA sur nos sites d'étude a) en période sèche 2016 et b) en période humide 2016.

Les roses des vents obtenus en surface montrent clairement que la direction du vent et son intensité dépendent fortement de la saison à Abidjan et à Cotonou. En effet, en période humide, le vent dominant vient principalement du Sud (S) et/ou du Sud-Ouest (S-W) avec une vitesse comprise entre 2 et 14 m/s, alors que pendant la saison sèche le vent dominant vient presque entièrement du Nord (N) avec une vitesse qui atteint 20m/s (voir figure I.15).

I.1.2.4.3 Effet de vallée

La présence d'une vallée est généralement défavorable à la dispersion des polluants. La nuit, les couches d'air froid plus denses des sommets s'écoulent vers les fonds des vallées dans lesquels elles s'accumulent, provoquant des brouillards qui accentuent le refroidissement. Les polluants ont alors tendance à s'accumuler au fond de la vallée où les couches d'air inférieures sont extrêmement stables pendant la nuit. Cette situation est assez fréquente dans certaines capitales Ouest-africaines notamment à Bamako qui se trouve dans un bassin par rapport à Abidjan et à Cotonou qui sont des villes côtières.

I.1.2.4.4 Inversions de température

L'état d'inversion de température est caractérisé par une augmentation de température au fur et à mesure que l'altitude augmente (Scorer, 1990 ; Beltrando et Chémery, 1995). C'est un état thermique stable que l'on observe généralement par temps clair. Il est caractérisé par une altitude de début et de fin d'inversion lorsque le début coïncide avec le niveau du sol, l'altitude de fin est appelée hauteur de la couche de mélange. En effet, c'est dans l'épaisseur de cette couche d'air stable que se dispersent les polluants émis. Si l'épaisseur est faible, le volume d'air dans lequel les polluants sont dispersés l'est aussi, et de ce fait, les concentrations rencontrées y sont élevées. Il s'agit là de la situation la plus propice aux épisodes de pollution atmosphérique. L'inversion de température peut avoir des conséquences importantes sur la qualité de l'air dans la région du Sud de l'Afrique de l'Ouest, une région connue pour son riche mélange d'émissions et de nuages divers. Elle stabilise l'air et limite les mouvements ascensionnels, annihilent toute turbulence. Les substances polluantes sont piégées et s'accumulent sous l'inversion car il n'y a pas de brassage vertical (De Moor, 2006).

C'est ce qui s'est produit à Londres en 1952 lors d'une inversion qui a duré 5 jours. Ceci a eu pour conséquence le décès de 12 000 personnes dont la majorité ont été victimes

d'infections respiratoires (hitek.fr/bonasavoir/mystere-brouillard-tueur-londre-decembre-1952_861, Posté le 17 Novembre 2016, consulté le 23/03/2019).

I.1.2.4.5 Précipitations et humidité

Les précipitations lessivent l'atmosphère et entraînent une partie des polluants qu'elle contient vers le sol.

L'efficacité de cette élimination des particules diminue avec leur taille. De plus, les précipitations provoquent le brassage de l'air engendrant des turbulences et une instabilité des basses couches atmosphériques. Elles se montrent ainsi favorables à la dispersion des polluants. L'humidité, non seulement de l'atmosphère, mais aussi du sol, influence les concentrations des polluants car elle participe à la transformation des polluants primaires émis.

Le climat est tropical dans le Sud du golfe de Guinée avec une alternance de saison sèche et humide. Le long de la côte, les pluies sont assez abondantes en période humide. La durée exacte des saisons sèches et humides varie souvent d'une année à l'autre. Ce cycle de précipitations distinct affecte fortement les concentrations de polluants ouest africains, à savoir (dépôt humide / lessivage) des polluants pendant la saison des pluies, tandis que les niveaux de pollution augmentent pendant la saison sèche.

I.1.2.5 Composantes de l'aérosol en Afrique

La composition chimique des aérosols de combustion est très hétérogène et varie en fonction de leurs sources d'émission, de leurs évolutions physico-chimiques dans l'atmosphère ainsi que de leurs granulométries. Classiquement en Afrique, les particules atmosphériques sont composées essentiellement (1) des fractions inorganiques, tels que les sulfates, nitrates, ammonium, chlorures, (2) des éléments de la croûte terrestre (poussière minérale), des éléments traces tels que les métaux, du sel marin ; (3) des matières carbonées (carbone organique, carbone élémentaire) et également de l'eau (figure I.16).

La composition de la fraction organique particulaire demeure complexe car elle contient des centaines (voire des milliers) d'espèces organiques. Dans les centres urbains africains les observations récentes ont montré (hors poussières désertiques) une prédominance des espèces carbonées en Afrique de l'Ouest (Doubmbia et al., 2012), alors que les ions sont majoritaires en Afrique de Sud (Josipovic et al., pers com).

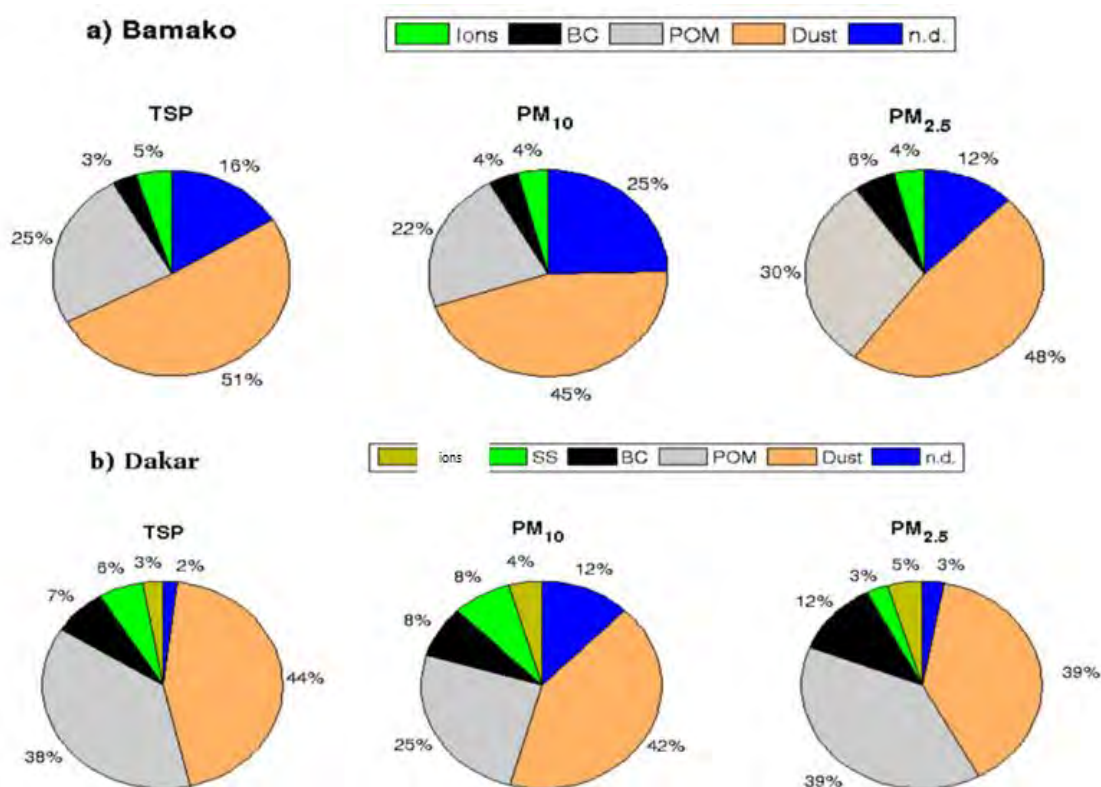


Figure I. 16: Exemple de la composition annuelle moyenne pour les PM_{2.5} et les PM₁₀ mesurées en différents sites en Afrique de l'Ouest plus précisément à a) Bamako (Mali) et à b) Dakar (Sénégal) (Doumbia et al., 2012).

1.1.2.5.1. Fraction minérale

La fraction minérale de la matière particulaire est formée de composés minéraux cités ci-dessous :

a) Sulfates (SO₄²⁻)

Les aérosols sulfatés sont majoritairement issus de l'oxydation atmosphérique du dioxyde de soufre (SO₂). Ils sont d'origine anthropique et proviennent majoritairement de la combustion des carburants fossiles et de la combustion de la biomasse (Mkoma et al., 2013). Cependant, ils peuvent être d'origine naturelle, provenant des émissions de sulfure de diméthyl (DMS) émis par le phytoplancton marin.

Par ailleurs, une étude récente menée par Ouafu-Leumbe et ses collaborateurs en zone rurale d'Afrique Centrale (Zoetelé, Cameroun) a montré que le SO₄²⁻ est le plus abondant des

ions avec les nitrates (NO_3^-), émis principalement par le sol durant la saison des pluies montrant ainsi l'importance des émissions biogéniques (Ouafo-Leumbe et al. 2018).

En Afrique de l'Ouest, certaines études ont montré que la concentration de SO_4^{2-} est de l'ordre de 72 et 246 ng.m^{-3} dans les particules de $\text{PM}_{2.5}$ et de PM_{10} respectivement, à Djougou, au Bénin. A Bamako, la contribution de SO_4^{2-} est estimée à 22 et 19 % de la masse totale de $\text{PM}_{2.5}$ et de PM_{10} respectivement, et ces tendances présentent un pic pendant l'épisode de poussière. Ceci souligne l'importance relative du SO_4^{2-} dans les deux sites, probablement lié à l'interaction entre les sulfates et la poussière à Bamako, au sel marin, à l'importance des émissions biogènes et aux feux de biomasse (Manktelow et al., 2010; Doumbia et al., 2012; Ouafo-Leumbe et al., 2018).

b) Nitrates (NO_3^-) et ammonium (NH_4^+)

Ils sont principalement de nature anthropique. Les précurseurs sont l'ammoniac et l'acide nitrique. L'ammoniac est émis par l'agriculture du fait de l'utilisation des engrais chimiques et par les effluents d'élevage. L'acide nitrique, provient de l'oxydation des oxydes d'azotes (NO_x) qui sont émis par les processus de combustion (feux de biomasse, industries, combustion de carburants fossiles) (Bauer et al., 2007). Le nitrate d'ammonium particulaire se forme en atmosphère riche en ammoniac. L'acide nitrique peut aussi réagir avec les sels marins et les poussières pour former du nitrate particulaire. Dans les zones urbaines africaines, la combustion de biomasse, les feux domestiques, la combustion de biocarburants, certains procédés industriels et le trafic automobile constituent une source importante de NH_3 (Paulot et al., 2017b ; Behera et al., 2013 ; Akagi et al., 2011 ; Sun et al., 2017 ; Teng et al., 2017; Prevot et al., 2017 ; Sapek, 2013; Whitehead et al., 2007 ; Adon et al. (2010, 2016) ; Liousse et al., 2014). Les NO_3^- ne sont pas négligeables en Afrique, avec une proportion variant de 4 à 6% à Dakar et de 7-8% à Bamako et des proportions relativement plus élevées au Bénin. Il se retrouve particulièrement et majoritairement dans les particules fines et montre des corrélations légèrement meilleures avec Al, Be et Ti ($R^2 > 0,97$), ce qui indique une contribution des processus hétérogènes de formation des nitrates sur les poussières désertiques (Doumbia et al., 2012; Ouafo-Leumbe et al., 2018).

c) Chlorures (Cl⁻), Sodium (Na⁺), Potassium (K⁺), Magnésium (Mg²⁺), Calcium (Ca⁺)

Ces ions sont habituellement trouvés comme des éléments majeurs des contributions marines et terrigènes dans les aérosols. A une distance considérable de la mer, la contribution marine peut devenir négligeable (Putaud et al., 2004 ; Duan et al., 2005). Ils peuvent être également émis par les feux de savanes (Gaudichet et al., 1995) ou contenus dans certains aérosols de combustion suite à la neutralisation par l'ammoniac des vapeurs d'acide chlorhydrique émises par les incinérateurs et les centrales énergétiques. Ces ions ont une contribution non négligeable en Afrique. La concentration de chaque ion peut varier entre 15,7 et 24,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$, soit 3-6% des TSP, PM₁₀ et PM_{2,5} à Bamako. Cependant, à Dakar, cette contribution semble plus importante (21,5-38,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$, soit 13-25%) (Doumbia et al., 2012).

d) Eléments traces

Les éléments traces métalliques proviennent généralement des sources de remise en suspension des sols (érosion éolienne, abrasion des routes par le trafic, débris de freins ou de pneu, etc.) et par des sources industrielles (Götschi et al., 2005 ; Rajšić et al., 2008 ; Salvador et al., 2012; Vallius et al., 2005). Les éléments tels que Al, Fe, Si sont les principaux composés traces retrouvés dans les poussières désertiques. L'aérosol émis de l'abrasion des freins de voiture est enrichi en cuivre (Cu) tandis que celui issu de l'abrasion des pneus est enrichi en zinc (Zn) (Adachi and Tainosho, 2004). Les éléments traces dépendent du type de source considérée, des processus mis en place mais aussi des matériaux utilisés (Yatkin et Bayram, 2008). Par exemple, la production d'acier concerne les éléments Pb, Cd, Cr, Zn, Mn, As, Ni (Moreno et al., 2006). Les sources de combustion de fiouls lourds émettent un aérosol principalement enrichi en aluminium (Al), en fer (Fe), en calcium (Ca), en vanadium (V) et en nickel (Ni) alors que la combustion de charbon émet un aérosol uniquement enrichi en Al, Ca et Fe (Yatkin et Bayram, 2008).

Il existe un sous-groupe d'éléments traces appelé éléments traces métalliques ou métaux lourds. Il englobe un grand nombre d'éléments présents en très faible teneur dans l'environnement. Ce sont des métaux de densité élevée. Dans l'air, les métaux lourds se retrouvent majoritairement sous forme particulaire à l'exception du mercure qui est principalement gazeux.

Ils proviennent de la combustion des combustibles fossiles et du bois, des cimenteries, de l'agriculture, de certains procédés industriels et de l'incinération des déchets. Des études récentes notamment celle de (Ouafo-Leumbe et al., 2018) menée en Afrique estime que l'Al et le Fe présentent des concentrations les plus élevées des éléments traces quelle que soit la fraction. Ils représentent plus de 94 % de la concentration massique totale d'oligo-éléments sur l'ensemble de la période. A Djougou (au Bénin), l'Al représente environ 66 et 63 % des $PM_{2,5}$ et PM_{10} respectivement à l'échelle saisonnière tandis qu'à Dakar (Sénégal), la source de poussière minérale repérée par les éléments Al, Fe et Ti contribue pour 28% de la masse des TSP, 18% de celle des PM_{10} et 13% de celle des $PM_{2,5}$ (Doumbia et al., 2012; Ouafo-Leumbe et al., 2018).

e) Poussières minérales (dust)

Terme générique pour décrire les particules primaires émises par les sols et qui regroupe des éléments traces (Al, Fe, Si, ...) et des ions (Ca^{++} , Na^+ , ...), les poussières minérales peuvent représenter entre 6-50% de la masse totale des PM en zone urbaine (Doumbia et al., 2012 ; Andreae and Crutzen, 1997 ; Ramaswamy et al., 2001). Elles sont majoritairement d'origine naturelle (érosion, sable du désert). Mais elles proviennent également de sources anthropiques comme l'agriculture (récolte, labour, etc.), les industries (production de ciment) et le transport routier. L'Afrique, à l'échelle globale, est la plus grande source d'aérosols minéraux. En effet, l'estimation des émissions de poussières minérales injectée par le Sahara et ses bordures dans l'atmosphère varie entre 600 et 900.Tg par an (Andreae, 1991 ; Callot et al, 2000 ; Ozer et al., 2003 ; Laurent et al., 2008), soit approximativement la moitié de la production de poussières minérales en suspension dans l'atmosphère à l'échelle globale (Goudie, 1996 ; Ginoux et al., 2001 ; Tegen et al., 2002 ; Zender et al., 2003a; Diana,2008). Des régions arides et semi-arides de l'Afrique septentrionale et occidentale contribuent largement à l'injection globale de poussières minérales dans l'hémisphère nord (Prospero et al., 2002 ; Washington et al., 2003).

La composition et les concentrations des aérosols sont fortement influencées par la présence de poussières minérales aux niveaux local et régional. Pour quantifier l'impact des intrusions de poussières locales ou sahariennes sur les concentrations de particules, la teneur en élément trace (Al, Fe, élément de la croûte terrestre) est fréquemment utilisée, suivant des approches décrites dans la littérature.

Une autre relation est aussi utilisée pour déterminer la quantité de dust à partir des ions calcium non marins (Sciare et al., 2005). En Afrique de l'Ouest, en milieu urbain, plus précisément à

Dakar et à Bamako, la contribution des poussières issues des croûtes terrestres a été estimée à (5-20%), celle des poussières minérales à (13-23%), et des poussières routières en suspension à (8-29 %).

1.1.2.5.2. Aérosol carboné

Par définition, l'aérosol carboné regroupe toutes les molécules comprenant au moins un atome de carbone. Il se divise généralement en deux composantes : le carbone élémentaire (EC) ou « Black Carbon » (BC), et le carbone organique (OC). La différence entre EC et BC est opérationnelle, c'est-à-dire dépendante de la méthode analytique utilisée. Les carbonates (CC) bien que présents en grande quantité dans les particules ne sont pas comptés dans la matière carbonée. En effet, ils ont une origine minérale et présentent généralement peu d'intérêt dans les études en zones urbaines en raison de leur faible concentration ($<100 \text{ ng.m}^{-3}$), et de leur présence dans la fraction super-micronique de l'aérosol (4-8%) (Cao, 2005). Avec des limites quantifiables bien inférieures aux limites de détection; le carbone carbonaté d'une concentration de 420 ng.m^{-3} a été mesuré au Guadalupe Mountains National Park à l'Ouest du Texas (Chow and Watson, 2002). Définir l'aérosol carboné est une tâche complexe car l'analyse chimique ne permet que l'analyse de certaines de ces fonctions. C'est un mélange complexe, composé de petites particules de carbone élémentaire ou graphite plus ou moins sphériques et rugueuses, agglomérées entre elles et plus ou moins fonctionnalisées par des fonctions OC et des chaînes d'hydrocarbures (Cachier, 1998). Comme le présente la figure I.17, c'est un continuum qui part du carbone élémentaire au carbone organique défini par ses propriétés réfractaires et optiques. Il est donc difficile de dissocier conceptuellement l'EC de l'OC. Des incertitudes existent sur la séparation de ces fractions qui sont fonction des différentes méthodes de mesures ou d'analyses (Cachier et al., 2004 ; Chiappini et al., 2014). Les aérosols carbonés sont formés près des sources d'émissions et sont majoritairement de taille submicronique (Boucher, 2012). Ces très fines particules primaires émises (OCp, carbone suie) sont abondantes en milieu urbain majoritairement émises par les sources de combustion et par les feux de biomasse. Le tableau I.6 présente des exemples de concentrations en carbone suie et organique mesurées dans les capitales africaines, comparées à celles de capitales de pays industrialisés.

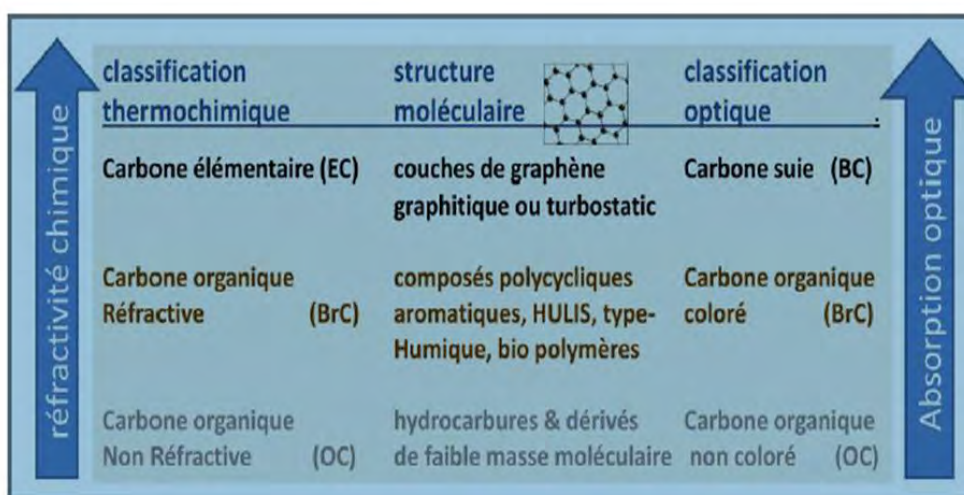


Figure I. 17: Classification et structure moléculaire des aérosols carbonés (Adapté de Pöschl, 2005).

Tableau I. 6: Concentrations moyennes de carbone suie et de carbone organique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans différentes villes ainsi que quelques rapports OC/EC à l'émission pour différentes sources en Afrique comparées aux villes industrialisées.

Type urbain	Ville	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC/EC	Référence
Feux domestiques	Abidjan (Côte d'Ivoire) 2015-2017	15 ± 9	71 ± 29	5	Djossou et al. (2018)
Décharges		4 ± 3	10 ± 6	3	
Trafic		7 ± 4	12 ± 10	2	
Trafic	Cotonou (Bénin)	2 ± 1	8 ± 6	4	Doumbia et al. (2011)
	Dakar (Sénégal)	5,7-15,4			
	Bamako (Mali)	$19,2 \pm 8,9$			
	Cotonou (Bénin)	$4,9 \pm 3,9$			
	Le Caire (Egypte)	7,8	22,4	2,9	Favez (2008)
	Paris (France)	1,7	5,9	3,5	
	Milan (Italie)	1,4	9,2	6,6	Lonati et al. (2007)
	Taiwan, China	4,8	28,9	6	Meng et al. (2007)
	Seoul, Corée	4,1	10,2	2,5	Kim et al. (2007)
	Agra, Inde	3,4	22,8	6,7	Tripti et al. (2013)

a) Carbone élémentaire (EC)

Il est présent dans la littérature scientifique sous 2 dénominations : Elementary Carbon (EC) ou Black Carbon (BC). Au départ, le carbone élémentaire désignait un composé apparenté à du graphite pur, non fonctionnalisé et hautement polymérisés (Chang et al., 1982), émis directement lors de processus de combustion incomplète des combustibles fossiles et de la biomasse débarrassée de sa fraction organique (Lioussse et al., 1996 ; Andreae et Gelencser, 2006). Quant au carbone suie ou BC, il était supposé être formé de carbone élémentaire et d'une part significative de matière organique fonctionnalisée, adsorbée lors du refroidissement des produits de combustion, avec environ 10% d'atomes d'hydrogène ainsi que des traces de différents autres éléments comme l'oxygène ou l'azote renfermés dans la structure graphitique du noyau carboné (Seinfeld et Pandis, 1998). Aujourd'hui ces deux nomenclatures, recouvrent la même espèce chimique : cependant elles se distinguent par leur méthode de mesure, soit thermique pour EC et thermo-optique pour BC. En Afrique, les principales sources du carbone élémentaire sont la combustion de bois et de charbon de bois, les moteurs à combustion (diesel essentiellement), l'utilisation de fioul lourd ou du charbon, la combustion de déchets agricoles, ainsi que les incendies de végétation : c'est un traceur de combustion. Il est réfractaire à la température. Il est considéré comme inerte chimiquement (Seinfeld et Pandis, 1998), bien que certaines études montrent que son oxydation est possible dans certaines conditions atmosphériques (Decesari et al., 2002), sans que l'importance de ce processus ne soit encore clairement établie. Une autre caractéristique de EC est sa capacité à absorber fortement la lumière visible, d'où le nom "black carbon" (BC) ou "light-absorbing carbon". La part d'EC varie généralement entre 2% et 15% dans la masse totale de PM.

En analysant les émissions de BC par région, des études récentes notamment celle de Keita et al., (2018), dans le cadre de DACCIWA, indique que l'Afrique de l'Ouest est l'une des régions la plus émettrice de carbone suie avec 0,39 TgBC soit 29% des émissions mondiales. Dans les capitales Ouest africaines, des variations intra saisonnière et journalières importantes sont observées, montrant des concentrations minimales la nuit et de fortes augmentations en journée (Doubmbia et al., 2012). Ainsi à Dakar et à Bamako, les pics de carbone suie peuvent atteindre $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit des maximums comparables à ceux mesurés par Airparif dans l'air ambiant parisien (Airparif, 2014) ou ailleurs (voir tableau I.6).

A Abidjan et à Cotonou, la concentration moyenne de EC mesurée dans le cadre du programme DACCIWA sur le site « feu domestique d'Abidjan ADF » est de 2,8 et 4 fois en moyenne plus élevée que celles mesurées respectivement sur les sites trafic d'Abidjan (AT) et

de Cotonou (CT), et sur le site de la décharge d'Abidjan (AWB) (Djossou et al., 2018). On voit que le carbone suie se retrouve partout à des concentrations non négligeables en Afrique. On s'attend à ce que EC ait un rôle important sur le climat en Afrique, face à l'importance des concentrations et parce que EC est un corps noir.

b) Carbone organique

Comme on l'a dit précédemment, le carbone organique (OC) est un aérosol primaire issu des combustions, mais également un aérosol secondaire produit par la conversion des composés organiques volatils (COV) en particules (Niu et al., 2012 ; Viidanoja et al., 2002). Il est composé de substances organiques appartenant à différentes classes (aliphatiques ou aromatiques, acides, etc.) dont la majorité n'a pas encore été identifiée. Il constitue la partie non réfractaire et majoritairement diffusante de l'aérosol carboné, participant au refroidissement global. OC dispose également d'une partie absorbante appelée « Brown Carbon (BrC) » (Andreae et Gelencser, 2006 ; Liu et al., 2015). OC est généralement produit pendant les phases de combustion lentes sans flamme appelées smoldering. Les concentrations d'OC sont globalement comprises entre quelques centaines de ng.m^{-3} , dans les régions les plus reculées, et quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ en milieux urbains (Heintzenberg, 1989 ; Putaud et al., 2004). OC représente en moyenne 25 à 70% de la masse des particules sur différents sites urbains africains et 25- 30% en milieu rural (Doumbia et al., 2012 ; Ouafu-Leumbe et al., 2018 ; Djossou et al., 2018). Plus précisément Djossou et al. (2018) ont montré que OC représentait 50% (soit $71 \mu\text{g.m}^{-3}$ d'OC pour $145 \mu\text{g.m}^{-3}$ de $\text{PM}_{2.5}$) des $\text{PM}_{2.5}$ sur le site feu domestique à Abidjan et 25, 37 et 35% sur les sites trafic de Cotonou, d'Abidjan et de feux de décharges. Il existe donc une grande variabilité des concentrations et contributions de l'OC, qui vont dépendre non seulement du type de source et de leur proximité du site étudié, mais également des conditions photooxydantes rencontrées au cours du transport de l'aérosol.

c) Rapport OC/EC à la source

Le rapport de masse OC/EC peut être utilisé pour identifier non seulement les caractéristiques des émissions impactant un site de mesure mais aussi la transformation des aérosols carbonés (Turpin et Huntzicker, 1991).

Des rapports faibles sont caractéristiques des émissions de combustibles fossiles, alors que des rapports élevés sont généralement typiques de la combustion incomplète de la biomasse.

Cette variabilité est présentée dans le tableau I.6. On note par exemple que les rapports OC/EC des émissions par la combustion de bois ou de fabrication de charbon de bois sont compris entre 9 et 17 alors que ceux liés aux émissions par les véhicules diesel sont de l'ordre de 2. Les véhicules légers à essence ont un rapport plus élevé compris entre 2,2 et 4,1 (Watson et al., 1994 ; Schauer et al., 2002a). Il est intéressant de mentionner que ce rapport est plus élevé pour des véhicules non catalysés. Il apparaît donc clairement qu'une variation dans l'intensité ou la nature de la source peut faire varier considérablement le rapport OC/EC primaire résultant sur un site donné. En milieu rural, certaines études soulignent qu'un rapport supérieur à 2,0 indique la présence d'aérosols organiques secondaires (Hildermann et al., 1991 ; Chow et al., 1996 ; Turpin et al., 1990).

d) OM

On l'a vu précédemment, le carbone organique est formé du carbone mais également d'hétéroatomes (H, O, N, ...) se présentant sous forme polymérique variable. L'unité de la concentration du carbone organique peut être exprimée en carbone. Quand on veut tenir compte de la totalité de la masse du carbone organique, on parle de matière organique (Organic Matter). Cette matière organique (OM) est estimée à partir de la valeur en carbone organique (OC) à un facteur multiplicatif près. Ce facteur permet de prendre en compte le niveau de fonctionnalisation de la matière organique. Il est variable selon les typologies et environnements étudiés, et des saisons dans l'année. Il est généralement compris dans la plage 1,2-1,6 pour les aérosols urbains (Putaud et al., 2000; Gelencsér, 2004) et 1,6-2,1 pour les aérosols non urbains (Turpin and Lim, 2001) (Tableau I.7).

. Si l'on s'attache à étudier source/source (Tableau I.8) alors on note que les sources de nature complète (combustion complète) ont des rapports plus faibles que les sources de types incomplètes (combustion incomplète) (voir page 9).

Tableau I. 7:Facteur de conversion OC en POM pour différents sites ambiants.

Sources		OC-OM Conversion	References
Bamako, Mali (évènement sans poussière)		1,63	Val et al., 2013
Bamako, Mali (évènement avec poussière)		1,46	
Dakar (Sénégal)		1,37	
Pékin (Chine)		1,7	Guinot et al., 2007
Urbain	Pasadena, USA	1,4	White and Roberts, 1977
	Los Angeles, USA	1,2	Gray, 1986
	New York, USA (Winter and summer)	1,3-1,6	Bae et al.,2006
	Different sites (summer)	1,6	Turpin and Lim ,2001
	Tokyo, Japan (summer)	1,8	Takegawa et al.,2005
	Mexico, United Mexican states (summer)	1,71	Aiken et al.,2008
	Marseille, France (summer)	1,67	El Haddad et al.,2011
	Tokyo, Japan (autumn)	1,6	Takegawa et al.,2005
	Pittsburg (autumn)	1,8	Zhang et al.,2005
	Grenoble, France (winter)	1,78	Favez et al.,2006
Rural	Aged aerosol	2,1	Turpin and Lim, 2001
	Northeastern Asia	1,2	Russel et al., 2002
	Carribean	1,6	Russel et al., 2002
	National Park, USA	1,6-2,1	El-Zanan et al., 2005
	Forest fires impacted site, USA	1,8	Poirot and Husar, 2004
	Biogenic smoke influenced site, USA	1,9	Malm and Hand, 2007
	Rural upstate, USA (winter and summer)	1,5-1,9	Bae et al., 2006
	Ontario, USA (spring)	1,9-2,5	Chan et al., 2009
	Ontario, USA (autumn)	1,2-1,6	Chan et al., 2009

Tableau I. 8:Facteur de conversion OC en POM pour différentes sources d'émissions.

	Sources	OC-OM Conversion	Références
Fossil/fuel Combustion	Diesel véhicule	1,22	Mohr et al., 2009
	Fossil combustion	1,2	Turpin and Lim,2001
	Diesel car	1,29	Chirico et al.,2010
	Diesel truck	1,22	Aiken et al.,2008
	Gasoline vehicle	1,24	Mohr et al.,2009
	Gasoline vehicle	1,25	Aiken et al., 2008
	Swiss tunnel	1,26	Chirico et al., 2011
Biomass burning	Fireplace combustion	2,0	Turpin and Lim, 2001
	Biomass burning	1,56-1,70	Aiken et al., 2008
Other sources	Paper	1,59	Mohr et al., 2009
	Plastic	1,29	Mohr et al., 2009
	Fatty Hamburger	1,32	Mohr et al., 2009
	Chicken without skin	1,36	Mohr et al., 2009

e) Fraction soluble de OC : WSOC

La fraction soluble est à proprement parler celle qui se retrouvera en solution quand l'aérosol carboné sera mis en contact avec de l'eau. On considère ici le caractère hydrosoluble de l'aérosol carboné, à ne pas confondre avec son caractère hygroscopique, qui décrit lui, l'aptitude de cet aérosol à absorber de l'eau. Des études précédentes (Favez et al., 2006 ; Val et al., 2013) ont montré que la connaissance de la partie soluble du carbone organique était importante puisque cette fraction organique aurait une capacité oxydante supérieure à celle des autres parties de l'aérosol. La déterminer est donc important pour l'étude de l'impact des aérosols sur la santé humaine.

I.1.2.6 Épaisseur Optique en aérosol (AOT)

L'épaisseur optique en aérosol est définie par la fraction de lumière diffusée ou absorbée par les aérosols de la couche atmosphérique traversée pour une longueur d'onde donnée. C'est une grandeur sans unité qui caractérise la transparence de l'atmosphère à la traversée du rayonnement solaire.

L'épaisseur optique τ de la couche d'atmosphère traversée s'obtient par la relation suivante :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau} \text{ avec } \tau = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

I_0 : designe l'intensité du rayonnement émis par le soleil et I l'intensité du rayonnement qui parvient à la surface de la terre.

L'épaisseur optique est voisine de 0, pour une atmosphère transparente, où il n'y a presque pas de perte d'énergie. Une épaisseur optique forte signale une atmosphère relativement chargée en aérosols. Une forte baisse de la visibilité est associée à une grande valeur de l'épaisseur optique. C'est la raison pour laquelle les valeurs d'épaisseur optique sont particulièrement importantes à proximité des régions sources. Par exemple en Afrique de l'Ouest sous forte influence des poussières désertiques issues du Sahel et du Sahara, des épaisseurs optiques de 1,5 à 2 et pouvant même atteindre de valeurs supérieures à 4 sont fréquemment observés lors d'intenses tempêtes de sable (Pinker et al., 2010 ; Slingo et al., 2006 ; Milton et al., 2008). Ceci est illustré par cette image satellite de 2003 (Figure I.18) présentant l'épaisseur optique en aérosol à 550 nm en moyenne. En zones urbaines africaines, il est courant d'observer que l'AOT est de l'ordre de 0,6 (Djossou et al., 2018).

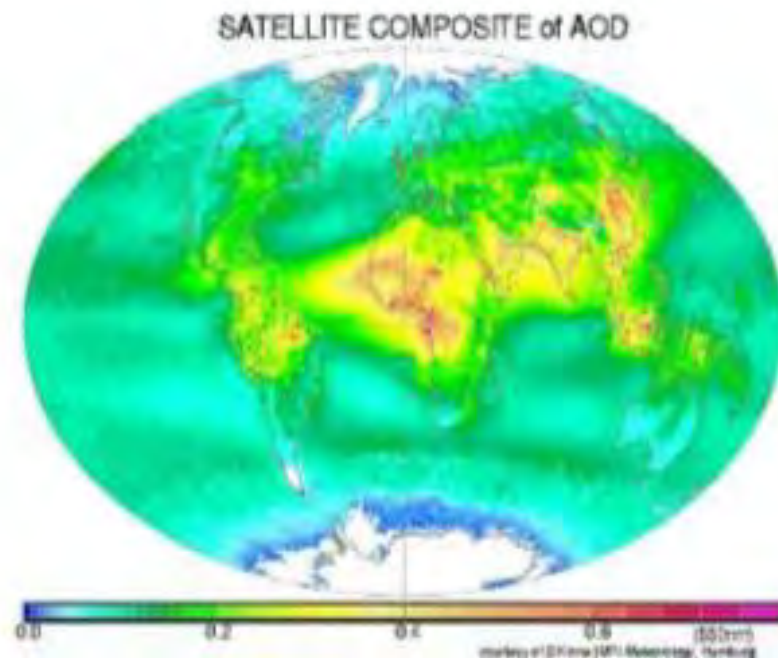


Figure I. 18: Composite de l'épaisseur optique en aérosol à 550 nm vue par 6 satellites en moyenne pour l'année 2003, d'après S. Kinne (Korgo, 2014).

I.1.3 Impacts des aérosols sur l'environnement et le climat

Les aérosols ont un impact sur plusieurs phénomènes de l'atmosphère, depuis la formation des nuages, à celles des précipitations jusqu'au rayonnement solaire (Watson, 2002). Les aérosols produisent un forçage radiatif direct par absorption du fait de la présence de carbone suie et de certaines poussières minérales mais également par rétro-diffusion du rayonnement solaire lié au carbone organique (Jacobson et al., 2001a). Les forçages radiatifs induits par les différents types de polluants particuliers, sur la période 1750-2011 (IPCC, 2014), à l'échelle globale sont résumés à la figure I.19.

On attribue également à ces aérosols un forçage radiatif indirect résultant de leur capacité à être des noyaux de condensation et donc de leur influence sur la taille mais surtout sur le nombre des gouttelettes d'eau dans les nuages. Cela a pour conséquence une modification du temps de vie et des propriétés optiques de ces nuages (IPCC, 2001). Les aérosols interagissent donc avec les nuages mais leur action est complexe du fait de la présence de composés organiques hydrosolubles ou non qui peuvent jouer le rôle de micelles. L'échauffement de l'atmosphère peut changer les profils de température et impacter la dynamique des nuages (effet semi-direct) (Hill and Dobbie, 2008). En effet, le terme effet semi-direct décrit l'impact de l'absorption des aérosols absorbants (carbone suie) sur les nuages (Hansen et al., 1997), l'influence de cet effet est un réchauffement du climat (forage positif). Des travaux de Jeong and Wang (2010), de Jiang et al. (2013) et ceux de Levy et al. (2013) à travers des campagnes sur terrain et des observations par satellite, ont mis en évidence les effets (directs, semi-directs et indirects) des aérosols carbonés sur le cycle hydrologique des régions de mousson tropicale. Cela a été confirmé par les travaux de Ramanathan et al. (2005) dans le Nord de l'océan Indien, et particulièrement dans la région de l'Afrique de l'Ouest par Huang et al. (2009a, 2009b, 2009c). Tummon et al. (2010) en utilisant le modèle RegCM3, ont montré également que le cycle hydrologique en Afrique était affecté par les aérosols carbonés issus des feux de biomasse. On assiste ainsi à l'augmentation des précipitations dans le Sud de l'Afrique, conséquence de l'augmentation de la convection profonde entre 5°N et 8°S.

Les valeurs de forçage radiatif de réchauffement liées au BC provenant des combustibles fossiles et biocarburants sont de l'ordre de $+0.4 \text{ W.m}^{-2}$. Quant au forçage radiatif de OC (-0.09 W.m^{-2} , IPCC, 2014), il est à l'origine d'une augmentation du refroidissement. A l'échelle régionale des forçages plus forts sont observés.

C'est le cas de celui des feux et poussières du Sahel ($+19.3 \text{ W.m}^{-2}$) et au niveau du Sahara ($+8.4 \text{ W.m}^{-2}$), démontrant ainsi l'impact significatif des aérosols des feux de biomasse et de poussières en Afrique de l'Ouest (Malavelle et al., 2011).

Les impacts des aérosols portent aussi sur l'environnement tant dans sa composante abiotique que biotique. En effet, les aérosols participent à l'altération des matériaux en corrodant, encroûtant et noircissant les bâtiments. Les particules/poussières issues de la combustion de produits pétroliers ou des activités industrielles minières salissent et détériorent particulièrement les bâtiments, en lien avec l'humidité, l'acidité et les micro-organismes. Les pluies acides provoquent directement ou via les sols des dégâts sur les végétaux et les arbres ainsi que des phénomènes de corrosion. Ces impacts ont été mis en évidence par Kanakidou et ses collaborateurs à travers les aérosols carbonés sur les écosystèmes (Kanakidou et al., 2012). Le carbone organique, l'azote (N), le fer (Fe), le phosphore (P), etc.... affectent les écosystèmes marins, la productivité biologique et par ricochet le cycle du carbone atmosphérique. Par ailleurs, l'aérosol peut également entraîner une réduction de la croissance des plantes, même sans dommage visible ou une résistance amoindrie des plantes à certains agents infectieux (Matsui et al., 2008).

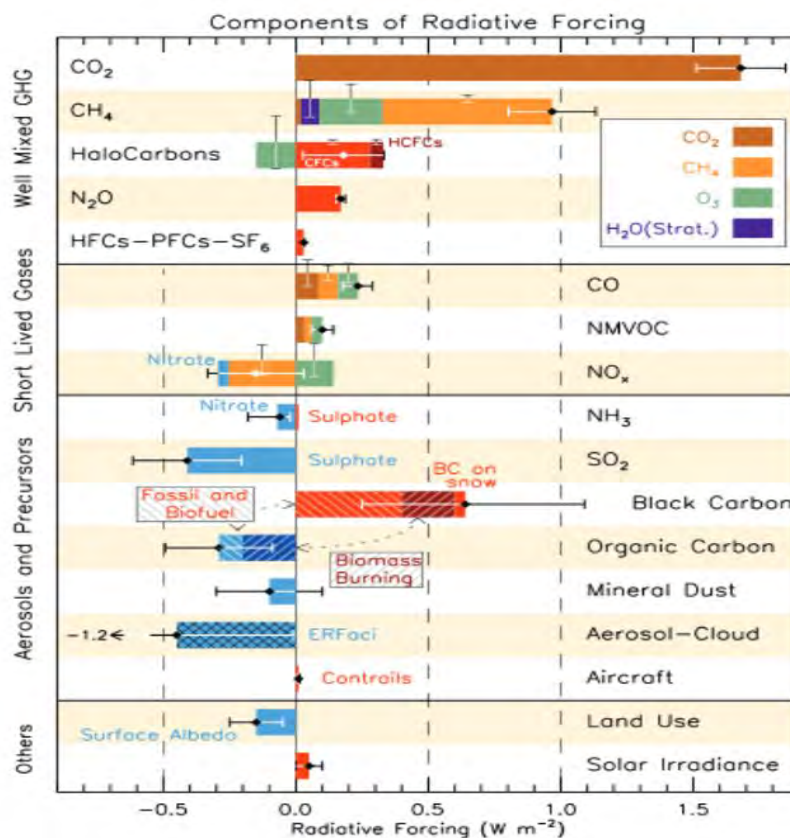


Figure I. 19: Impact radiatif des principaux gaz à effet de serre et aérosols (IPCC. ClimaticChange, 2014).

I.2 Impacts des aérosols sur la santé

Selon un récent rapport de l'Institut américain « Health Effects Institute (HEI) » basé sur des données de 2016, l'exposition à la pollution atmosphérique particulaire constitue la 6^e cause de mortalité précoce dans le monde devant notamment l'alcool, une mauvaise alimentation et le manque d'activité physique, provoquant la mort de 4,1 millions de personnes par an (Figure I.20). Cette mortalité est due à des accidents vasculaires cérébraux, des pathologies cardiaques, des cancers pulmonaires, des pathologies respiratoires chroniques et des infections respiratoires. En France, la pollution atmosphérique est la 3^e cause de mortalité, derrière le tabac (78 000 décès) et l'alcool (49 000 décès), contribuant à 9 % des morts annuelles selon Santé Publique France. Mais les concentrations de particules sont très inégales à l'échelle mondiale. Ainsi, les continents les plus concernés par l'impact de la pollution atmosphérique particulaire sont l'Afrique et l'Asie (Figure I.20).

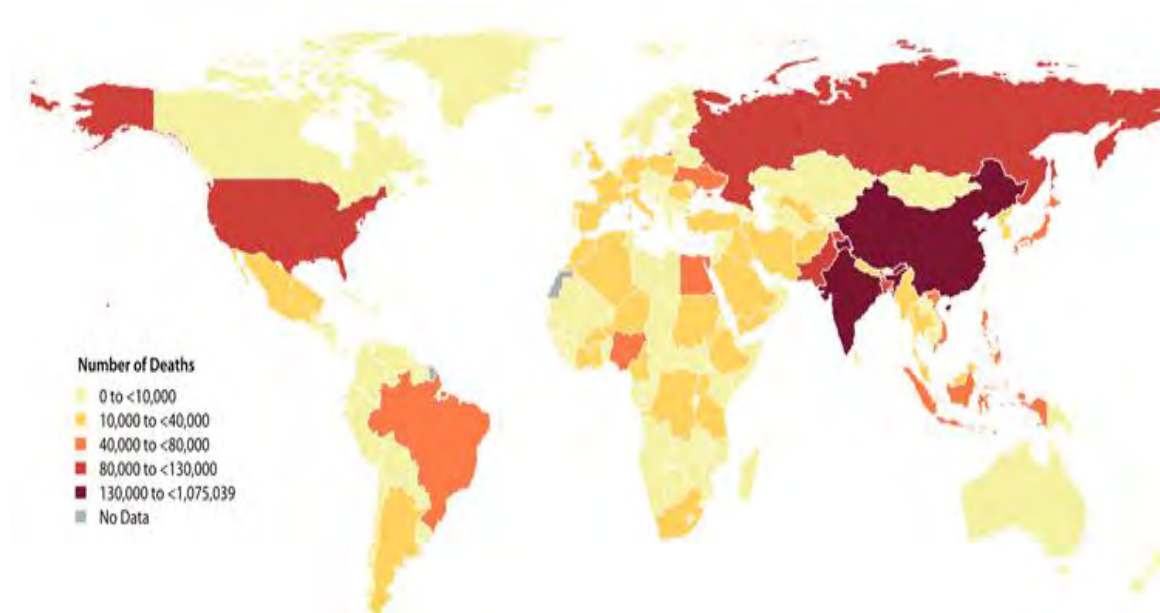


Figure I. 20: Nombre de décès attribuables à la pollution de l'air par les combustibles solides en 2016 (State Global air /2018, HEI <https://www.stateofglobalair.org/health>).

Selon des chiffres de l'Organisation mondiale de la santé (OMS), 90% des décès dus à la pollution de l'air se produisent dans des pays à revenu faible ou intermédiaire, principalement en Asie et en Afrique, suivis des pays à revenu faible ou intermédiaire des régions de la Méditerranée orientale, de l'Europe et des Amériques. Au niveau mondial, dans de nombreuses régions, les niveaux ambiants de PM_{2.5} continuent de dépasser les recommandations (valeurs

limites recommandées) pour la qualité de l'air établies par l'OMS. Dans les régions d'Afrique de l'Ouest, les fortes concentrations sont principalement dues à la poussière minérale véhiculée par des vents de grande intensité depuis le Sahel (Leroux, 1983). Par ailleurs une grande partie de la population brûle des combustibles solides, et à ciel ouvert, ou des savanes, ces facteurs pouvant également contribuer de manière substantielle à la pollution de l'air extérieur. Du fait des caractéristiques des aérosols (volatilité, taille, composition...) et de leur large présence dans l'air, la principale voie d'exposition aux aérosols est la voie respiratoire. C'est la raison pour laquelle les principales pathologies associées à l'exposition aux particules sont des pathologies respiratoires et cardiovasculaires (Figure I.21). Le Centre International de la Recherche sur le Cancer a classé, en 2013, les particules et la pollution de l'air extérieur comme cancérigènes pour l'homme (Loomis et al., 2013 ; Benbrahim-Tallaa et al., 2012) et l'avait également fait pour les échappements diesel en 2012. Il a souligné que dans la pollution de l'air extérieur, les matières particulaires étaient le polluant le plus étroitement associé à une incidence accrue de cancers, en particulier du poumon (Raaschou-Nielsen et al., 2016). Il a également été observé un lien entre la pollution atmosphérique et la prolifération du nombre de cancers des voies urinaires/de la vessie.

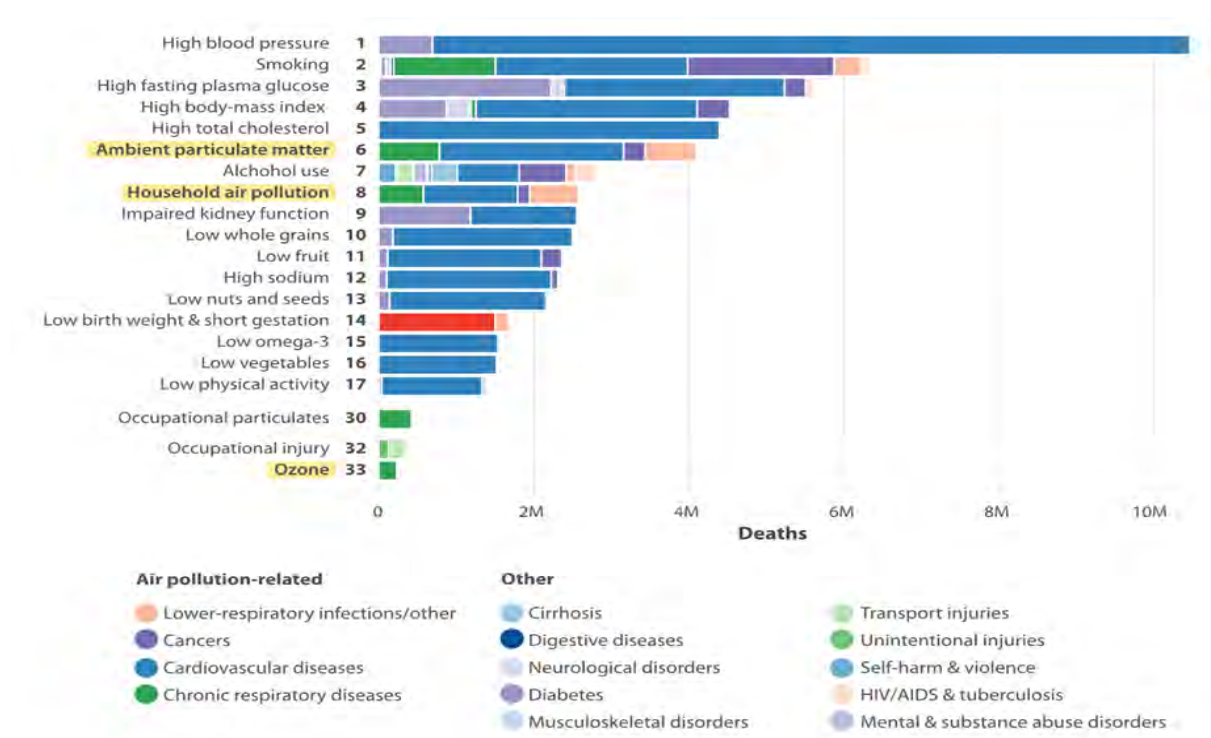


Figure I. 21: Classement mondial des facteurs de risque selon le nombre total de décès toutes causes confondues pour tous les âges et les deux sexes en 2016 (State Global air /2018, HEI <https://www.stateofglobalair.org/health>).

I.2.1 Cible principale des aérosols : l'appareil respiratoire

L'appareil respiratoire a pour fonction de permettre les transferts de gaz entre l'organisme et l'environnement. Il est organisé de manière à pouvoir inspirer l'air dans le but de fournir de l'oxygène (O_2) à l'organisme et d'expirer pour éliminer le dioxyde de carbone (CO_2). Lorsqu'un individu inspire l'air, celui-ci passe par le nez, le larynx puis la trachée, pour ensuite circuler au niveau des bronches, puis les bronchioles et enfin atteindre les alvéoles pulmonaires (Figure I.22). C'est là que les échanges gazeux se font. L' O_2 diffuse à travers la paroi alvéolaire pour oxygéner le sang circulant dans les capillaires alvéolaires en fonction des besoins engendrés par les divers types de travaux ou d'activités.

Cette surface d'échanges représente environ 100 m^2 et constitue donc une voie d'entrée importante pour les substances inhalées d'autant que l'on inhale environ 15 m^3 d'air par jour.

Le système respiratoire humain est subdivisé en 2 grandes parties : les voies aériennes et les alvéoles pulmonaires (figure I.22).

a) Les voies aériennes

C'est l'ensemble des conduits dans lesquels l'air circule jusqu'aux bronchioles. Classiquement, on distingue, les voies aériennes supérieures encore dites région extra thoracique qui vont de la zone d'inspiration jusqu'à l'entrée de la trachée, et qui comprend la cavité nasale, la cavité buccale, le pharynx et le larynx et les voies aériennes inférieures composées de la trachée, des bronches et des bronchioles. Ces voies aériennes ont pour fonction de véhiculer l'air jusqu'aux alvéoles, de le réchauffer et de l'épurer. Cette action d'épuration est assurée par l'épithélium mucociliaire qui borde les voies aériennes. Il est composé de deux types principaux de cellules : i) les cellules productrices de mucus qui recouvre l'épithélium et va permettre de piéger les particules inhalées, et ii) les cellules ciliées dont le battement coordonné des cils permet de faire remonter le mucus tel un tapis roulant et qui sera soit expectoré soit ingéré. C'est le processus dit de clairance mucociliaire qui est particulièrement efficace si la rhéologie du mucus est satisfaisante et si les cellules ciliées sont fonctionnelles ; 2 propriétés qui peuvent être affectées par le tabac, des polluants ou des pathologies respiratoires.

b) La région alvéolaire

Les alvéoles assurent l'échange entre O_2/CO_2 . Ces échanges sont conditionnés par les différences de pression partielle des gaz qui règnent dans les compartiments alvéolaire et sanguin (Weibel et al., 2005). Les alvéoles sont tapissées de deux types cellulaires : i) les cellules de type I qui sont très aplaties, ce qui fait que la distance entre le compartiment aérien et sanguin est faible favorisant les échanges gazeux mais aussi le passage des particules les plus fines ii) les cellules de type II productrices de surfactant, une substance tensioactive pour éviter le collapsus des alvéoles à chaque cycle de respiration. Il y a en plus des cellules d'origine immunitaire qui sont libres dans l'alvéole. Ce sont les macrophages alvéolaires qui représentent une seconde ligne de défense contre les pathogènes ou particules qui arrivent dans cette partie distale de l'appareil respiratoire. Ces cellules sont des phagocytes qui vont internaliser les particules pour les détruire: c'est la clairance alvéolaire.

Si cette action est efficace pour les pathogènes, elle ne l'est pas toujours pour les particules dont la composition physico-chimique fait qu'elles peuvent être biopersistantes. La Figure I.22 ci-dessous montre les différents compartiments du système respiratoire dans lesquels les particules inhalées peuvent se déposer.

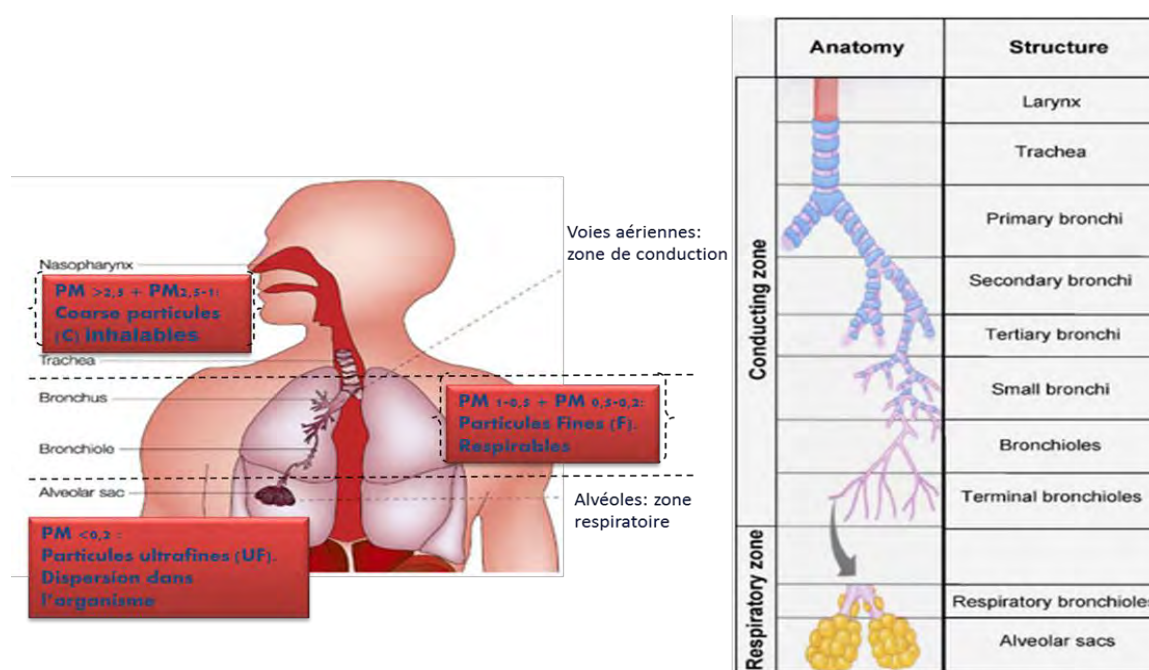


Figure I. 22: Schéma de l'appareil respiratoire indiquant le dépôt des PM dans ses différents compartiments. La fraction inhalable des particules de l'aérosol correspond aux PM qui pénètrent par le nez et la bouche et qui correspondent aux TSP. La fraction thoracique est la portion des particules inhalables passant par le larynx et qui pénètre dans la trachée et les bronches supérieures. La fraction respirable concerne les particules pénétrant dans les régions profondes des poumons.

Le dépôt de ces particules est fortement lié à la fois aux propriétés physicochimiques de l'aérosol (taille, forme, surface, caractère hygroscopique et hydrosoluble et composition chimique), et aussi à l'anatomie et à l'histologie de l'appareil respiratoire (Cheng, 2003). Notons que plus l'air progresse dans les voies respiratoires, plus sa vitesse va diminuer car le calibre des voies se rétrécit conditionnant ainsi leur mode de dépôt. Les particules de tailles supérieures à 10 μm (PM_{10}) dites inhalables, telles que les poussières dans la fraction TSP pénètrent par le nez et la bouche et se déposent majoritairement dans les voies supérieures notamment dans la région extra thoracique (pharynx et larynx).

Les particules de diamètres compris entre 2,5 et 10 μm constituent la fraction dite grossière (coarse en anglais) qui s'arrête au niveau de la zone thoracique (trachée et bronches).

C'est le cas notamment de certaines espèces organiques, des ions, mais également les poussières dans cette gamme de tailles. Les particules de tailles inférieures, les fractions fines et ultrafines ($<\text{PM}_{2,5}$) essentiellement constituées de composés carbonés, atteignent les bronchioles et les alvéoles. Ces particules peuvent atteindre le compartiment alvéolaire et semblent susceptibles de rejoindre la circulation sanguine pour la fraction la plus fine (Knaapen et al., 2002 ; Risom et al., 2005).

I.2.2 Etudes épidémiologiques des aérosols

La qualité de l'air représente un enjeu majeur pour la santé et le bien-être de l'Homme. La prise de conscience de l'impact de la qualité de l'air sur la santé remonte à l'épisode de smog qu'a connu Londres en 1952 où pendant plusieurs jours les conditions météorologiques conjuguées aux émissions de dioxyde soufre (SO₂) et poussières ont conduit à un excès du nombre de décès. Cette crise sanitaire a été à l'origine de la mise en place de réglementations sur la qualité de l'air qui s'adaptent sans cesse avec l'évolution de la nature des polluants et des connaissances scientifiques.

Dès le début des années 90 sont apparues les premières études épidémiologiques qui ont montré une association entre l'exposition aux particules et des effets sanitaires aigus puisqu'elles démontraient une augmentation de la mortalité toutes causes pour une augmentation de 10 µg/m³ de PM₁₀, cette augmentation étant plus importante pour les décès dus aux problèmes respiratoires (Dockery et Pope, 1994). Ces premières études menées sur des villes américaines ont été confirmées ailleurs et notamment en Europe, et ces résultats ont été confortés au fil des années non seulement pour des effets à court terme mais également à long terme. A court terme, la pollution peut provoquer des symptômes comme la toux, des gênes respiratoires légères, des irritations des yeux et de la gorge chez les personnes bien portantes alors que celles qui ont des problèmes de santé peuvent avoir besoin de recourir aux soins pour des affections respiratoires ou cardiovasculaires voire dans les situations les plus graves, décéder. A long terme, on peut observer l'apparition et/ou l'exacerbation de maladies chroniques, respiratoires ou cardio-vasculaires comme les cancers du poumon ou des coronaropathies contribuant à une réduction de l'espérance de vie et à des décès (Wolf et al. 2015).

Les études épidémiologiques sur la pollution atmosphérique particulaire visent à établir les liens entre les niveaux ambiants de pollution atmosphérique particulaire et de nombreux événements sanitaires.

La figure I.23 présente la gradation dans la gravité, les effets allant des limitations d'activités dues à des atteintes respiratoires jusqu'aux décès en passant par le recours aux services médicaux. Plus la gravité des effets augmente, moins le nombre de personnes touchées augmente. Il s'agit alors des populations les plus sensibles tels que les jeunes enfants, les personnes âgées et les personnes souffrant déjà de pathologies cardiorespiratoires. Comparativement à d'autres facteurs de risque comme le tabac par exemple, l'intensité des effets observés est plus faible.

Cependant le nombre de personnes exposées est beaucoup plus important et inclut des populations sensibles conduisant à un impact sanitaire global élevé. En conséquence, la mise en place de mesures de gestion appropriées afin de réduire l'exposition de la population aux polluants, doit aboutir à un bénéfice substantiel en termes de santé publique.

Dans les études épidémiologiques l'estimation de l'exposition des individus provient généralement de mesures des concentrations des particules en des sites fixes des réseaux de qualité de l'air sur des périodes limitées (mois, année...) et est dérivée pour le plus des moyennes des concentrations de celles-ci, ce qui représente un biais important lorsque le niveau de pollution varie dans le temps et dans l'espace. Des modèles type Land Use Regression se développent de manière à améliorer cette estimation de l'exposition et c'est ce qui a été exploité dans le récent programme européen Escape (Wang et al., 2013; Jedynska et al., 2014). Sinon dans des études de cohortes avec un nombre d'individus plus limité, ceux-ci sont équipés de capteurs permettant alors une réelle évaluation de leur exposition individuelle en fonction de leur budget espace-temps. Que ce soit pour des expositions à court et long terme, les effets sur la santé cardiovasculaire et respiratoire de la population sont proportionnels au niveau de la pollution particulaire (Charpin et al. 2016).



Figure I. 23:Pyramide des effets aigus associés à la pollution atmosphérique : Source : Direction de la santé publique de Montréal, 2003.

Il y a une relation linéaire entre exposition à la pollution et effets sanitaires qui a la particularité d'être sans seuil (Eilstein 2010). Ceci signifie que l'on n'est pas en mesure de déterminer un seuil sous lequel aucun effet adverse ne peut se produire que l'exposition à la pollution atmosphérique soit à court ou long terme.

Aussi l'OMS, dans ses lignes directrices relatives à la qualité de l'air préconise d'œuvrer pour limiter au maximum les niveaux de concentration en particules en suspension et propose des seuils qui sont pour les $PM_{2,5}$ de $10 \mu g/m^3$ en moyenne annuelle et de $25 \mu g/m^3$ en moyenne sur 24 heures.

Un autre enseignement important de ces travaux épidémiologiques est que c'est la pollution chronique qui cause globalement le plus d'impacts sanitaires du fait de la durée d'exposition. Le nombre conséquent d'études épidémiologiques et les apports des études toxicologiques (paragraphe suivant) ont conduit à considérer que la nature causale de la relation entre mortalité et pollution atmosphérique est plausible (Dab et al., 2001; Pedersen et al., 2016). Ceci a rendu possible l'utilisation des relations exposition-risque établies par les études épidémiologiques pour réaliser des Evaluations d'Impact Sanitaire (EIS) de la pollution atmosphérique urbaine (Ung et al., 2012). Une EIS vise à quantifier l'impact de la pollution atmosphérique sur la santé comme par exemple le nombre de cas « attribuables » à partir de relations Exposition-Risque (E-R) issues des études épidémiologiques. L'intérêt des EIS est d'estimer dans une population donnée un nombre d'événements sanitaires ou d'années de vie perdues attribuables à la pollution.

Des travaux épidémiologiques plus récents ont mis en évidence des associations avec d'autres effets sanitaires tels que des effets sur la reproduction avec une réduction du poids de naissance (Pedersen et al., 2016), sur des maladies métaboliques comme le diabète et également sur le développement neurologique et la fonction cognitive (Andersen et al., 2018); même si pour tous ces effets, la plausibilité biologique reste encore à démontrer.

Plus récemment dans le cadre de DACCIIWA, le recensement quotidien des hospitalisations pour maladies respiratoires, problèmes cardio-vasculaires, dermatologiques et de mortalité avec les médecins africains a été réalisé selon la même méthodologie dans 5 centres médicaux situés à proximité des sites de mesure (feux domestiques, trafic, décharges) en parallèle avec des mesures hebdomadaires de $PM_{2,5}$. A partir de ces résultats, Kouamé Kouadio et Isabella Annesi-Maesano (médecins, équipe WP2-DACCIIWA), ont estimé que 143 visites à l'hôpital auraient pu être évitées pendant la saison des pluies de la période d'étude, y compris 10 décès, si les concentrations moyennes de $PM_{2,5}$ à Abidjan avaient été égales aux recommandations de l'OMS, c'est à dire $10 \mu g/m^3$.

I.2.3 Etudes toxicologiques

La mise en évidence d'une association entre l'exposition aux particules et l'augmentation de la morbidité et mortalité a conduit à stimuler les études toxicologiques afin de déterminer la plausibilité biologique de cette association. Les études toxicologiques sont des études expérimentales généralement réalisées chez l'animal ou sur des cellules en culture. Elles consistent à comparer les effets induits dans des groupes d'animaux (ou de cellules) exposés à des concentrations croissantes de toxiques par rapport à un groupe témoin. Elles visent à identifier l'effet toxique et à déterminer une relation entre la concentration d'exposition et l'effet toxique c'est à dire ce que l'on appelle encore la réponse.

En ce qui concerne les particules, des études ont été réalisées chez l'homme. Des volontaires sains ou souffrant d'asthme ont été exposés de façon contrôlée à des échappements Diesel ou à des particules atmosphériques concentrées, ce qui a permis de montrer des effets respiratoires et cardiovasculaires à court terme (Salvi et al., 2000 ; Ghio et al., 2000). Ces études ayant consisté en des expositions courtes (1 à 2h) à des concentrations élevées de particules (100 à 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) chez des sujets humains ne permettaient pas d'utiliser des méthodes d'investigation invasives et d'identifier les effets d'une exposition chronique qui ont été abordés par des études expérimentales chez l'animal de laboratoire. Ces études ont montré que les expositions conduisent i) à une inflammation pulmonaire caractérisée par un infiltrat de cellules inflammatoires dans les lavages broncho-alvéolaires, avec notamment un nombre accru de neutrophiles associé à la présence de médiateurs pro-inflammatoires et qui prend un caractère persistant avec la chronicité de l'exposition ii) une diminution des fonctions respiratoires iii) une rétention pulmonaire qui s'accroît avec la répétition des expositions iv) des changements histopathologiques v) une inflammation systémique (Happo et al., 2010; Elder et al., 2005). De nombreuses études *in vitro* ont été réalisées avec les particules visant d'une part à préciser le mécanisme d'action des particules et d'autre part à comparer différents lots de particules selon leur taille et composition chimique afin d'identifier les déterminants de la toxicité. En utilisant des modèles de cellules cibles des particules dans l'appareil respiratoire (cellules épithéliales bronchiques, alvéolaires et macrophages), elles ont permis de décrypter la séquence de signalisation qui conduit à la synthèse et à la libération de médiateurs pro-inflammatoires. Cette séquence résulte d'une situation de stress oxydant intracellulaire qui est en lien avec les propriétés physico-chimiques des particules. Les métaux notamment de transition, les composés organiques sont des constituants fortement impliqués dans la genèse de ce stress oxydant.

I.2.4 Principaux mécanismes décrits dans la toxicologie des PM

I.2.4.1 Inflammation

L'inflammation correspond à un ensemble des mécanismes réactionnels de défense induit par un agent, une substance étrangère visant à le détruire et l'éliminer de l'organisme. L'inflammation est induite par la présence d'un agent infectieux (bactéries, virus, parasites, champignons), d'une substance étrangère inerte (comme des particules), d'un agent chimique, d'un agent physique (traumatisme, chaleur, froid, radiations) ou encore par une lésion post-traumatique ou suite à une ischémie. Elle peut être également induite par une agression dys-immunitaire (allergies, auto-immunité, anomalie de la réponse immunitaire) (Garçon et al., 2006).

L'inflammation va se manifester par des phénomènes généraux qui au niveau clinique se traduisent par de la fièvre et éventuellement une altération de l'état général (Marnet, 2013); et aussi par des phénomènes locaux au niveau du tissu conjonctif vascularisé.

On distingue l'inflammation aiguë et l'inflammation chronique. L'inflammation aiguë représente une réponse immédiate à un agent agresseur, pendant une durée très courte (jours). Celle-ci se résout avec ou sans traitement, de façon spontanée. Quant à l'inflammation chronique, elle évolue au contraire en progressant pendant une longue durée (voir plusieurs années). (<http://campus.cerimes.fr/anatomie>). L'inflammation chronique survient lorsque l'inflammation aiguë évolue en inflammation prolongée subaiguë; notamment lorsque l'agent pathogène de l'inflammation aiguë initial persiste dans les tissus ou que l'exposition à ce même agent est chronique.

Le processus inflammatoire va être enclenché par une réaction de « reconnaissance » qui implique certaines cellules de l'organisme comme les monocytes, les macrophages et les lymphocytes) ou bien des protéines circulantes comme des anticorps, des protéines du complément. Après cette reconnaissance, un ensemble de cellules et de médiateurs vont intervenir dans un ordre d'intervention complexe et variable selon les situations. L'ensemble de ce processus doit aboutir à la réparation et à la régénération d'un tissu lésé par l'agression.

L'inflammation lorsqu'elle est limitée dans le temps est bénéfique pour l'organisme. C'est sa persistance qui devient préoccupante et peut alors contribuer à des pathologies inflammatoires chroniques pouvant aller jusqu'à des cancers. Au niveau pulmonaire, l'asthme et les broncho-pneumopathies chroniques obstructives (BPCO) sont des pathologies inflammatoires chroniques qui sont exacerbées par l'exposition à la pollution particulaire.

Au niveau pulmonaire et notamment lors de l'exposition aux particules, l'inflammation est initiée par les cellules épithéliales et les macrophages alvéolaires pulmonaires (Ketterer et al., 1999). Leur interaction avec les particules conduit à la libération de médiateurs pro-inflammatoires : c'est ce que l'on appelle la réponse pro-inflammatoire. Ces médiateurs sont des protéines de type cytokines et chimiokines, ces dernières étant des molécules chimioattractantes qui vont attirer les cellules immunitaires de l'inflammation comme les neutrophiles dans les voies respiratoires (Bresser et al., 2000). La mesure de ces cytokines/chimiokines est fréquemment utilisée lors de la caractérisation des effets des particules : elles sont de bons biomarqueurs de l'initiation de l'inflammation. L'inflammation qui se manifeste au niveau local au site de contact avec les particules peut diffuser et conduire à une inflammation systémique. Ainsi il est observé que l'exposition aux particules les plus fines génère à la fois chez l'homme et l'animal une augmentation de l'IL-6 et du TNF α plasmatique mais également de la protéine C réactive et du vascular endothelial growth factor (VEGF) ; ce qui va favoriser les réponses inflammatoires dans des organes périphériques comme le foie, le cœur, les reins, ou encore le cerveau (Xie et al., 2013 ; Zhao et al., 2013 ; Ying et al., 2014 ; Mehta et al., 2016).

Un certain nombre de cytokines/chimiokines sont mesurées pour l'évaluation des effets des particules. Nous limiterons ici la présentation à celles qui ont été étudiées dans cette thèse.

L'interleukine-6 (IL-6) est produite par les phagocytes (macrophages et cellules dendritiques) et les cellules endothéliales en cas d'inflammation mais aussi par les cellules épithéliales au niveau de l'appareil respiratoire. Cette cytokine induit localement l'activation des phagocytes et la modification de l'endothélium. Elle privilégie le recrutement de monocytes sanguins vers les tissus et la production de protéines de la phase aiguë par les hépatocytes. L'IL-6 intervient aussi dans les mécanismes de l'immunité en favorisant la différenciation et le recrutement de cellules immunitaires telles que les lymphocytes B (Bacon et al., 1990) en plasmocytes, en excitant la prolifération des lymphocytes T en association avec l'IL-2 et en privilégiant la génération de lymphocytes T cytotoxiques. Cette cytokine est présente à des concentrations importantes dans le sérum et les crachats de personnes atteintes de BPCO, et les niveaux sont associés au déclin des fonctions pulmonaires (Walston, 2007; Donaldson, 2005).

L'interleukine-8 (IL-8) est une chimiokine dont la propriété principale est d'attirer les leucocytes circulants vers un foyer inflammatoire (Kobayashi et al., 2008). Les polynucléaires neutrophiles sont la cible privilégiée de l'IL-8 par l'intermédiaire d'un récepteur spécifique.

Majoritairement produite par les cellules épithéliales de l'appareil respiratoire, les macrophages et les cellules endothéliales, l'IL-8 est rapidement sécrétée à la suite d'une lésion, et est présente à de fortes concentrations chez des patients atteints de mucoviscidose et de BPCO (De Diego Damia et al., 2011). Sa sécrétion est régulée par l'IL-1 β et le TNF α (Nocker et al., 1996 ; Pease et al., 2002).

En utilisant ces biomarqueurs d'effets de l'exposition aux particules, il a pu être mis en évidence que ce sont les fractions les plus fines qui sont généralement les plus impliquées dans la réponse pro-inflammatoire (Ramgolam et al., 2009). Néanmoins en cas de présence d'endotoxines qui sont des fragments de paroi bactérienne, la fraction grossière peut montrer un effet pro-inflammatoire marqué. Les endotoxines sont des inducteurs puissants de l'inflammation et elles sont en général associées à cette fraction granulométrique (Monn et Becker, 1999 ; Huang et al., 2002 ; Schins et al., 2004). Elles ont également permis de déterminer si les effets étaient davantage associés à la fraction insoluble ou soluble des particules. Ainsi par exemple chez des rats exposés à des PM₁₀ prélevées à Mexico, c'est la fraction insoluble qui contribue majoritairement à l'inflammation (Snow et al., 2014). La comparaison d'extraits organiques et aqueux de PM_{2.5} parisiennes a aussi montré le rôle de la fraction organique dans la réponse pro-inflammatoire des cellules épithéliales bronchiques (Baulig et al., 2009).

I.2.4.2 Stress oxydant

Les études toxicologiques, cherchant à comprendre par quel(s) mécanisme(s) les particules exercent leurs effets, ont permis de mettre en évidence l'apparition d'un stress oxydant. Le terme « stress oxydant » a été décrit en 1991 par Sies (Sies, 1991). Il s'agit d'un déséquilibre dans la balance des molécules pro-oxydantes et des molécules anti-oxydantes (balance redox) conduisant à une agression chimique oxydative (ou oxydation), des constituants de notre organisme. Cette oxydation dénature les membranes cellulaires et les cellules en provoquant des lésions oxydatives au niveau des protéines, des lipides, des sucres et des acides nucléiques (Figure I :24). Le stress oxydant est une des causes de notre vieillissement et est impliqué dans de nombreuses pathologies (maladie d'Alzheimer, les maladies cardiovasculaires, les accidents cérébro-vasculaires, l'arthrite rhumatoïde ou les cataractes...) sans que l'on sache toujours si ce stress est à l'origine de la pathologie ou une conséquence de la pathologie. Un état de stress oxydant existe lorsqu'au moins une des trois conditions suivantes est présente : i) un excès d'espèces réactives de O₂, N₂ ou Cl₂ ; ii) des défenses anti-oxydantes

endogènes et exogènes insuffisantes ; iii) des mécanismes de réparation des lésions oxydatives insuffisants. Tous les organismes vivant en aérobie, génèrent des espèces réactives oxygénées (ERO ou ROS pour reactive oxygen species) et des espèces réactives oxygénées et azotées (RONS) dont certaines sont des radicaux libres. L'oxygène est indispensable au bon fonctionnement des cellules par sa contribution à la production d'énergie sous forme d'Adenosine TriPhosphate (ATP). Cette production d'énergie se déroule dans la mitochondrie au niveau à la chaîne respiratoire qui est une chaîne de transport d'électrons qui permet la réduction de l'oxygène en eau.

Cependant, des dérivés cytotoxiques de l'oxygène sont continuellement générés au niveau des mitochondries, de la membrane plasmique et d'autres compartiments cellulaires (Barouki et al., 2001). Ces dérivés de l'oxygène constituent des entités chimiques certes réactives, mais indispensables au métabolisme des êtres vivants. Elles jouent un rôle physiologique quand elles sont produites à très faible concentration et de manière localisée en intervenant notamment dans la signalisation cellulaire. Elles sont aussi essentielles pour la lutte contre les infections. En effet, les macrophages produisent des EROs et des ions hypochlorite ClO^- grâce à la chloroperoxydase, dans le phagosome, compartiment dans lequel se trouvent englobés les microorganismes phagocytés permettant ainsi leur destruction.

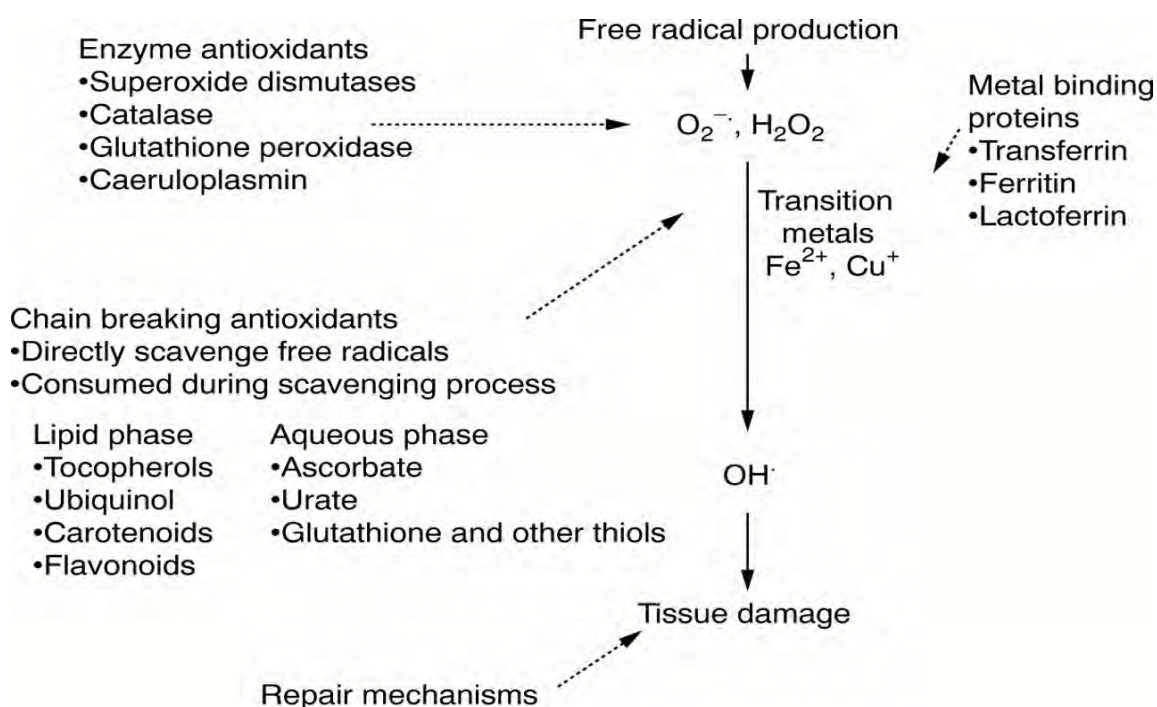


Figure I. 24: Défense anti-oxydante contre les attaques des espèces réactives de l'oxygène assurée par des molécules anti-oxydantes et des enzymes anti-oxydantes (Young, 2001).

Les espèces réactives de l'oxygène décrites ci-dessus exercent la plupart de leurs effets pathologiques en provoquant la formation de radicaux hydroxyles, ces radicaux ont la capacité de réagir de manière indiscriminée et d'endommager presque tous les composants cellulaires. L'organisme, fort heureusement, dispose d'un arsenal de défense. En effet, une vaste gamme de défenses antioxydantes, tant endogènes qu'exogènes, sont présentes pour protéger les composants cellulaires des dommages causés par les radicaux libres. Ceux-ci peuvent être divisés en trois groupes principaux : les enzymes antioxydantes, les antioxydants qui piègent les radicaux et ainsi interrompent les réactions en chaîne et les protéines de liaison aux métaux de transition (Young, 2001) (Figure I.24).

La situation devient critique lors de la surproduction des EROs dans la cellule et si le système de protection est submergé (Figure I. 25). Ceci peut être par exemple dû notamment à :

- ✓ L'introduction dans la cellule de radicaux ou d'espèces réactives oxygénées tels des polluants photochimiques comme l'ozone ;
- ✓ Une surproduction de EROs et RONS induite par la présence de certains composés chimiques prooxydants ou qui sont générés lors de la métabolisation de certains composés chimiques ;
- ✓ Un défaut du système de protection, par exemple une carence en vitamines C et E qui ont une action anti-oxydante ou en oligoéléments comme le sélénium qui est nécessaire à la synthèse de certaines enzymes anti-oxydantes ; ou encore une déplétion en glutathion, molécule anti-oxydante majeure qui peut être consommée lors de la métabolisation des xénobiotiques ou en interagissant avec des métaux lourds ;
- ✓ L'exposition à des nanoparticules dont les propriétés de surface leur confèrent la capacité à générer des radicaux libres ;

En situation d'inflammation chronique, les macrophages et neutrophiles activés génèrent des EROs. C'est aussi le cas lorsque le rapport de forme des particules (fibre) conduit à une internalisation incomplète de celles-ci aboutissant à ce que l'on appelle une phagocytose frustrée.

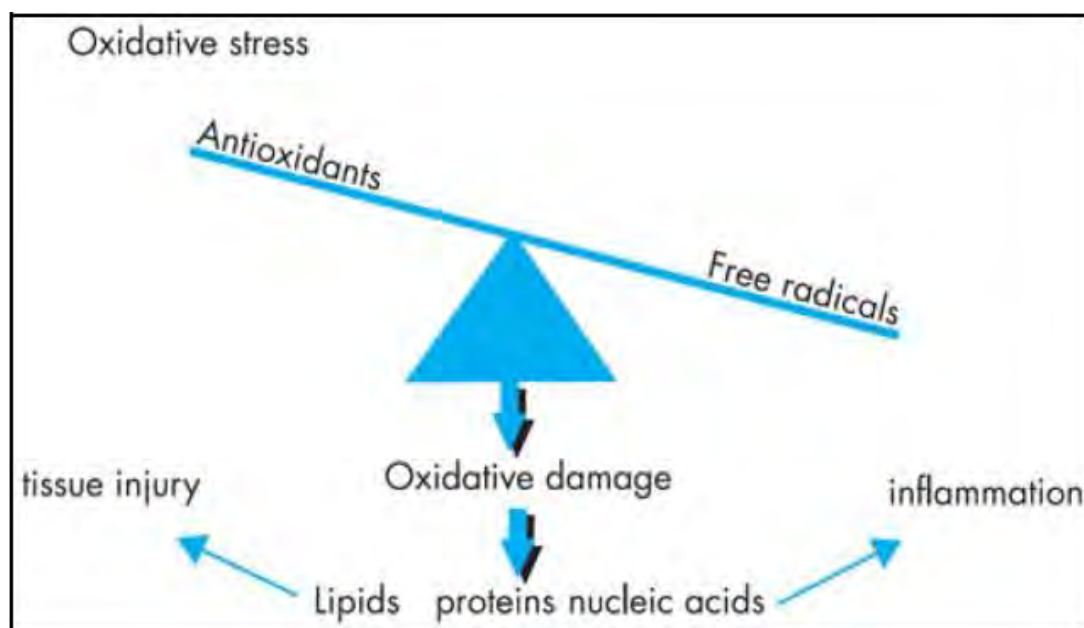


Figure I. 25: Déséquilibre dans la balance redox d'une cellule (Kelly, 2003). La production excessive d'oxydants ou la déplétion des défenses anti-oxydantes vont provoquer un déséquilibre de la balance redox. Selon l'importance du stress oxydant il en résultera une inflammation voire des lésions oxydatives de lipides, protéines acides nucléiques, responsables de lésions tissulaires.

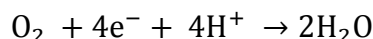
I.2.5 Généralités sur les espèces réactives de l'oxygène (EROs)

Les radicaux libres sont des molécules ou des atomes qui comportent un électron célibataire sur leur couche périphérique (Halliwell, 1999). La présence d'un électron libre confère à ces molécules une grande réactivité et la possibilité d'oxyder ou de réduire de nombreux composés afin de stabiliser leur orbitale externe. Les EROs sont moléculaires et les trois plus connues sont l'anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le radical hydroxyle ($HO\cdot$), 2 d'entre elles étant des radicaux libres. Elles représentent la plus importante classe d'espèces réactives générées dans les organismes vivants à cause de l'importance du métabolisme aérobie (Valko et al., 2007).

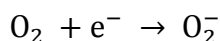
a) La chimie des EROs

L'anion superoxyde : $O_2^{\cdot-}$

L'O₂ peut être réduit en H₂O, au cours du métabolisme cellulaire. On assiste donc à un passage d'une molécule d'oxygène à deux molécules d'eau nécessite l'action de quatre électrons :



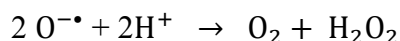
Cependant, il arrive parfois que (2 à 5% des cas), l'oxygène fasse l'objet d'une réduction incomplète. Chaque molécule d'oxygène sera réduite par un seul électron, aboutissant ainsi à la formation d'anion superoxyde O₂^{•-} (Dawson et al., 1993 ; Cadenas and Davies, 2000).



Les anions superoxyde, bien qu'ils soient des radicaux précurseurs, ont une demi-vie courte et sont moins réactifs, cependant, ils exercent leurs effets par la formation d'espèces radicalaires beaucoup plus réactives.

Le peroxyde d'hydrogène : H₂O₂

Généralement, pour la formation de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'anion superoxyde passe d'abord par une réaction spontanée de dismutation, qui s'effectue en milieu protoné.



Le peroxyde d'hydrogène se décompose en radical hydroxyle (HO•), un radical libre très réactif au cours d'une réaction dite réaction de Fenton, en présence de métaux de transition sous forme réduite.



Le radical hydroxyle : •OH

La formation de •OH peut être générée par :

- ✓ Soit la scission homolytique de la liaison -O-O- de H₂O₂,
- ✓ Soit la réaction de Fenton,
- ✓ Ou encore la réaction entre le monoxyde d'azote NO•, produit par certaines cellules (notamment par les cellules nerveuses), et O₂^{•-}.

•OH a une très grande réactivité dans les milieux biologiques, avec une durée de vie de l'ordre de 10⁻¹¹ s. Ce radical oxyde, dans son entourage pratiquement toutes les macromolécules notamment les protéines, les acides nucléiques, les acides gras poly-insaturés et les glucides (Gutteridge, 1994 ; Bergendi et al., 1999).

b) Mécanismes d'action des EROs

La communication des cellules entre elles et leur réponse aux stimuli extracellulaires se font par l'intermédiaire de cascades de signalisation ou de transduction cellulaire. Une légère et rapide augmentation de leurs quantités d'EROs lorsqu'ils sont stimulés par des cytokines ou des facteurs de croissance, est présentée par plusieurs types cellulaires (Thannickal et Fanburg, 2000). Ceci conduit à l'oxydation de protéines cibles qui voient leur structure ou fonction modifiée, initiant une cascade de signalisation dont l'activation sera transitoire car les modifications oxydatives sont dans ce cas réversibles. L'induction d'une augmentation physiologique aigue et transitoire de la concentration d'EROs est générée à travers une production relativement modérée d'EROs par les systèmes générateurs, d'une part et des système antioxydants efficaces, d'autre part (Figure I.26).

Une réaction adaptative se met en place grâce à l'induction de l'expression d'un ensemble de gènes impliqués dans la défense anti-oxydante. Toutefois si cette défense n'est pas suffisante, d'autres voies de signalisation sont activées conduisant à de l'inflammation. Ce sont ces voies qui sont activés dans les cellules exposées aux particules lorsque la défense anti-oxydante est insuffisante (Val et al., 2011). Enfin l'apparition d'un stress oxydant se dévoile lors d'un excès de production d'EROs et/ou d'une diminution des systèmes antioxydants, ceci particulièrement, quand on a une concentration d'EROs très élevée et/ou persistante dans le temps (Dröge, 2002) (Figure I.22). Ces conditions très oxydantes vont produire une peroxydation lipidique qui altère les propriétés des membranes cellulaires, des lésions oxydatives de l'ADN qui si elles ne sont pas réparées peuvent conduire à des mutations ou des cassures de l'ADN et l'oxydation de protéines qui seront alors dénaturées ou vont s'agréger. Les EROs deviennent alors très toxiques pour la cellule. Le maintien de l'homéostasie des oxydants s'avère ainsi primordial pour la physiologie. (Beckman et Ames, 1998 ; Przedborski et al., 2003 ; Zhang, 2005). Selon le niveau d'EROs on a donc une réponse hiérarchisée (Li et al., 2003).

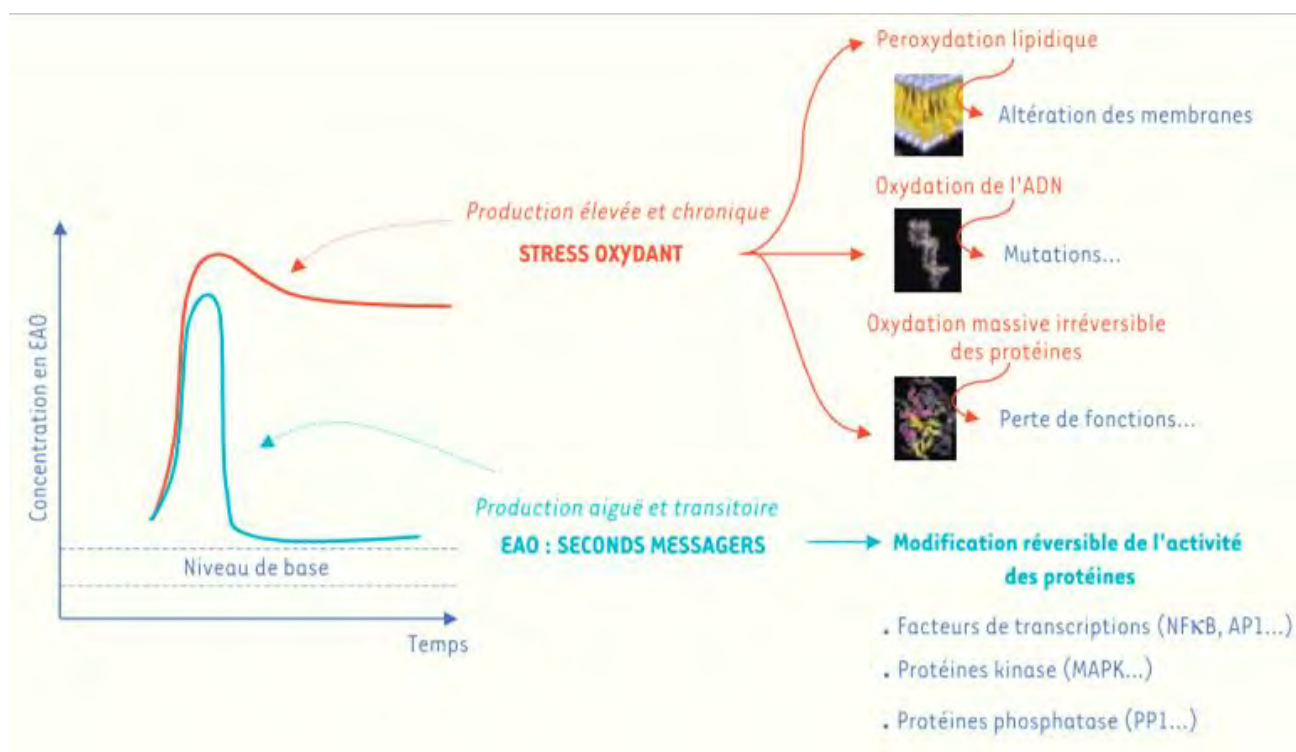


Figure I. 26: Schéma représentatif des événements cellulaires par la production aiguë ou chronique d'EROs par la cellule.

I.2.6 Stress oxydant induit par les PM

C'est l'équipe d'A. Nel qui en 2003 a proposé l'idée d'une réponse hiérarchisée au stress oxydant dans le cadre d'une exposition aux particules (Li et al., 2003) qui a particulièrement pu être explorée par les études in vitro. L'exposition aux particules induit la production d'EROs détectable au niveau intracellulaire grâce à une sonde fluorescente (Baulig et al., 2003) traduisant un état pro-oxydant qui est également identifié par les mesures de ratio GSH/GSSG (Garçon et al., 2006). La mise en place d'une réponse adaptative au stress oxydant implique l'activation de la voie dite Nrf2. Nrf2 est un facteur de transcription activé en situation pro-oxydante qui va induire l'expression d'un large panel d'enzymes responsables de la défense anti-oxydante. Si cette réponse adaptative ne suffit, le processus inflammatoire se met en place en activant d'autres voies de signalisation (Bonvallot et al., 2001). De façon intéressante, ces mécanismes identifiés initialement par des approches in vitro ont par la suite pu être confirmés sur des tissus humains provenant de volontaires exposés à des particules (Pourazar et al., 2005). Comment les particules provoquent-elles un stress oxydant? Les particules atmosphériques

induisent des réponses moléculaires dans les cellules cibles pulmonaires, cette induction associée aux propriétés oxydantes intrinsèques des PM aboutissant à ce stress oxydant.

I.2.7 Propriétés oxydantes intrinsèques des PM

Les caractéristiques physico-chimiques des PM issues principalement des processus de combustion contribuent à leur capacité à générer des EROs (Cormier et al., 2006). En effet, elles portent des composés métalliques et notamment des métaux de transition susceptibles de conduire à la formation d'EROs par le mécanisme de réaction de Fenton (Shi et al., 2003). Par conséquent on admet que des PM_{2.5} échantillonnées à Paris en différents sites (proximité du trafic ou urbain de fond) produisaient des radicaux hydroxyl quantifiés par résonance paramagnétique électronique, en lien avec leur teneur en cuivre (Baulig et al., 2004), composé dont la principale source en zone urbaine est le trafic (garnitures de frein). Elles contiennent également des quinones qui lors de cycles rédox produisent de l'anion superoxyde (Squadrito et al., 2001 ; Lee et al., 2000). Il a aussi été décrit la présence de radicaux organiques stables. Enfin pour les particules les plus fines, la réactivité de surface est susceptible de générer des EROs.

I.2.8 PM et stress oxydant

Les PM peuvent augmenter le niveau intracellulaire d'EROs d'une part lors de leur internalisation et d'autre part selon leur composition chimique. La présence de métaux de transition va permettre par réaction de Fenton, la production de radicaux hydroxyl particulièrement réactifs et délétères pour les cellules et pour lesquels les moyens de défense sont limités. La métabolisation des composés organiques tels que par exemple les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) s'accompagnent de la production d'EROs et la génération de métabolites électrophiles susceptibles de dépléter le glutathion, principal acteur de la défense anti-oxydante (Baulig et al., 2003). Selon le niveau de stress oxydant, les réponses cellulaires évoluent. Ainsi lorsque celui-ci reste faible, la cellule réagit par l'activation de ses systèmes de défense anti-oxydante. On verra ainsi augmenter l'expression de gènes contrôlée par le facteur de transcription Nrf2 comme par exemple l'hème oxygénase ou encore la NADPH-oxydase et la glutathion-S-transférase (Val et al., 2011).

A un niveau intermédiaire, d'autres voies de signalisation cellulaire sont activées conduisant à l'activation des voies responsables de la réponse pro-inflammatoire. Elle va contribuer à attirer et activer les cellules de l'inflammation qui libèrent des EROs.

Le stress oxydant joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de toxicité des PM, il est donc intéressant de mener d'autres investigations notamment sur l'exploitation d'une mesure du potentiel oxydant (PO) intrinsèque des PM comme indicateur prédictif de leur toxicité.

De nombreux aspects impliqués dans la réactivité des particules atmosphériques notamment la biodisponibilité des métaux de transition pour la réaction rédox, l'activité rédox de ces métaux solubles ou liés aux PM, les interactions entre ces différents métaux, les cycles rédox des composés organiques complexes et la réactivité de surface des PM les plus fines font partir intégrante de l'indicateur PO. Des méthodes plus ou moins associées à certaines composantes des PM existent (Ayres et al., 2008). Quelques-unes d'entre elles sont présentées ci-dessous :

a) La technique de résonance paramagnétique électronique peut être utilisée pour mesurer la production de radicaux libres. Le principal radical recherché est le radical hydroxyl dont la forte réactivité est associée à des adduits prémutagènes (formation de 8-hydroxydeoxyguanosine (8-OHdG) et des dommages oxydatifs (cassures de l'ADN) (Knaapen et al., 2002). Ce radical est produit lorsque les PM sont incubées sous l'influence de H_2O_2 et est détecté après liaison avec un piègeur de radicaux. Cet indicateur a déjà été testé à grande échelle (716 prélèvements de $PM_{2,5}$ dans 20 villes européennes (Kunzli et al., 2006)) et a démontré lors d'une étude menée aux Pays-Bas que le PO de PM prélevées en site trafic était 3,6 fois plus élevé que pour des PM prélevées en stations urbaines de fond (Boogaard et al., 2012). Ce PO est apparu corrélé à certains composés métalliques.

b) Le test d'oxydation du dithiothréitol (DTT) a été développé par Kumagai qui a montré que des composés à cycles rédox comme les quinones, présents sur les particules peuvent catalyser la réduction de l'oxygène en anion superoxyde par le DTT qui est alors oxydé en ion disulfide. La mesure de la consommation de DTT est suivie par spectrophotométrie. Le groupe de C. Sioutas a beaucoup utilisé cet indicateur pour caractériser les PM échantillonnées à Los Angeles. Il a montré une implication importante de la fraction ultrafine et une bonne corrélation avec le carbone organique et les HAP (Cho et al., 2005; Ntziachristos et al., 2007). L'interprétation de ce test peut être rendue délicate car à l'inverse des composés organiques qui induisent l'oxydation du DTT, il a été montré que des particules métalliques sont susceptibles de stabiliser le DTT prévenant alors son oxydation (Uzu et al., 2011).

c) Un autre test ayant pour but de mimer les réactions à l'interface air-poumon est basé sur la mesure de la déplétion en anti-oxydants d'un fluide périliculaire synthétique (RTLFL pour respiratory tract lining fluid). En effet, dans l'appareil respiratoire les particules atmosphériques rencontrent d'abord un premier milieu biologique : il s'agit du fluide qui recouvre les cellules épithéliales respiratoires. Ce fluide est le premier niveau de défense compte tenu de son contenu en molécules (ascorbate, urate, GSH) et enzymes anti-oxydantes (superoxyde dismutase, glutathion peroxydase) qui ont la capacité de piéger ou inactiver les EROs avant d'accéder aux cellules sous-jacentes. Un RTLFL synthétique est reconstitué de concentrations connues et physiologiques en molécules anti-oxydantes, dans le test développé. La baisse de teneur de ces molécules est quantifiée par HPLC (Ayres et al., 2008). Des travaux réalisés à Londres ont montré que le niveau de déplétion de ces différents anti-oxydants n'est pas identique pour un échantillon donné suggérant que ces anti-oxydants répondent chacun différemment à des composantes des PM (Godri et al., 2011). Le caractère prédictif de la mesure du potentiel oxydant intrinsèque des PM_{2.5} a été mis en exergue par l'évaluation de la déplétion d'anti-oxydants naturellement présents dans le fluide pulmonaire au regard des effets induits sur des cellules épithéliales bronchiques et des cellules endothéliales d'artères pulmonaires humaines (Crobeddu et al., 2017), dans le cadre d'un projet récent soutenu par l'Ademe (POTOX). Le profit du test PO réalisé, suffisamment sensible consiste à discriminer des prélèvements journaliers de PM_{2.5} pour des sites à fort et faible PO (discrimination intra et intersite) (Crobeddu et al., soumis).

De nombreux travaux épidémiologiques soutiennent l'intérêt d'utiliser un indicateur PO comme proxy de l'exposition. Dans ces études épidémiologiques des tests PO sont la plupart du temps utilisés dans le souci de rechercher des associations avec des effets sanitaires (Atkinson et al., 2016 ; Weichenthal et al., 2016a et 2016b ; Maikawa et al., 2016 ; Zhang et al., 2016a et 2016b).

Néanmoins à ce jour les résultats sont contradictoires, possiblement en lien sur le choix et les modalités de la mesure du PO qui mériteraient un travail de standardisation (Calas et al., 2017).

I.3 Travaux antérieurs en Afrique de l'Ouest sur l'impact de l'aérosol sur la santé

Les tableaux I.9 et I.10 résument les principales études menées en Afrique de l'Ouest sur l'évaluation des effets de la qualité de l'air sur la santé. Ils montrent un nombre limité d'études de nature toxicologique avec pour ces dernières des études réalisées sur des cellules *in vitro* en culture et très peu d'études épidémiologiques. Si Dakar et Cotonou sont les villes qui ont fait l'objet de travaux plus soutenus, les données sur les villes d'Abidjan sont plus parcellaires. L'évaluation toxicologique des particules prélevés en Afrique a consisté à identifier les mécanismes de toxicité en utilisant comme cellules cibles les cellules de l'appareil respiratoire que ce soient des cellules épithéliales bronchiques (16HBE, BEAS-2B, NCI-H292) ou alvéolaires (A549). Dans tous ces travaux il a été mis en évidence l'induction d'une réponse pro-inflammatoire qui a été caractérisée par la mesure de l'expression et/ou de la sécrétion d'un certain nombre de médiateurs pro-inflammatoires. Elle est généralement associée à l'induction d'un stress oxydant qui a été caractérisé par l'expression d'enzymes anti-oxydantes (SOD, NQO-1), les taux de GSH/GSSG ou encore par les lésions oxydatives comme la carbonylation des protéines, la peroxydation lipidique révélée par la production de malondialdéhyde (MDA) ou encore l'oxydation de l'ADN révélée par la détection de 8-OHdG. L'étude de l'induction des enzymes du métabolisme des xénobiotiques comme le CYP1A1 a également été réalisée afin de suggérer que la composante organique des particules et notamment les HAP joue probablement un rôle important dans le panel de réponses induites dans ces cellules (Dieme et al., 2012 ; Val et al., 2013 ; Cachon et al., 2014).

Dans certaines de ces études des comparaisons ont été faites selon les sites d'échantillonnage amenant ainsi à montrer un effet plus important des particules prélevées en site trafic par rapport à celles venant d'un site rural (Dieme et al., 2012 ; Ndong et al., 2019).

La nature du trafic contribue aussi à différencier l'ensemble des réponses cellulaires comme l'a montré l'étude de Val et al. (2013), où les particules prélevées à Bamako, ville caractérisée par une flotte de 2 roues, avaient un effet plus marqué que celles de Dakar, ville caractérisée par des voitures à moteurs Diesel anciens, ceci en lien avec une teneur plus élevée en OC soluble à Bamako.

Tableau I. 9: Synthèse des études sur la pollution atmosphérique urbaine et ses effets sur la santé en Afrique de l'Ouest : études toxicologiques sur des cellules en culture.

	Etude	Ville	Objectif	Principe	Type d'échantillonnage
Sur cellules	Kouassi et al.(2010)	Abidjan (Côte d'Ivoire)	Détermination des effets toxicologiques des particules fines (PM _{2.5}) sur les cellules A549	Caractérisation du stress oxydatif (GSH, MDA, SOD)	3 types d'aérosol (urbain;rural, industriel)
	Dieme et al.(2012)	Dakar (Sénégal)	Détermination des effets biologiques des particules fines (PM _{2.5}) sur les cellules BEAS2B	Dosage de marqueurs de la réponse pro-inflammatoire TNF- α , IL-1 β , IL-6, IL-8 et du métabolisme des xénobiotiques (CYP1A1 et CYP1B1)	3 types d'aérosol (2 sites urbains et 1 site rural)
	Val et al. (2013)	Dakar (Sénégal) Bamako (Mali)	Evaluation des réponses de l'épithélium respiratoire (16HBE) à des PM de tailles et d'origines différentes	Dosage de marqueurs de la réponse pro-inflammatoire GM-CSF, IL-6 et du métabolisme des xénobiotiques (CYP1A1, NQO-1)	Type d'aérosol : sites urbains de proximité de trafic, Particules ultrafines, fines et grossières
	Cachon et al. (2014)	Cotonou (Bénin)	Effets proinflammatoires et oxydants de PM _{2.5} et >PM _{2.5} sur des cellules épithéliales bronchiques humaines (BEAS-2B)	Dosage de marqueurs de la réponse pro-inflammatoire TNF- α , IL-1 β , IL-6, IL-8 et du stress oxydant (GSH, SOD, MDA)	type d'aérosol : Site urbains de proximité de trafic
	Ouafo-Leumbe et al. (2017)	Djougou (Bénin) Yaoundé (Cameroun)	Détermination des effets toxicologiques des particules fines (PM _{2.5}) sur les cellules NCI-H292	Dosage des biomarqueurs : IL-6, et IL-8	3 types d'aérosol : 1 site urbain et 2 sites ruraux.
	Ndong et al. (2019)	Dakar (Sénégal)	Effets proinflammatoires et oxydants de PM _{2.5} et >PM _{2.5} sur des cellules épithéliales bronchiques humaines (BEAS-2B)	Dosage de marqueurs de la réponse pro-inflammatoire TNF- α , IL-1 β , IL-6, IL-8 et du stress oxydant (protéines carbonylées, 8-OHdG)	2 types d'aérosol (1 site urbain et 1 site rural)

Tableau I. 10: Synthèse des études sur la pollution atmosphérique urbaine et ses effets sur la santé en Afrique de l'Ouest : études épidémiologiques chez l'Homme.

	Etude	Ville	Objectif	Principe	Type d'échantillonnage
Chez l'Homme	Ayi Fanou et al., 2006	Cotonou (Benin)	Evaluer la destruction des ADN suite à l'inhalation de particules atmosphériques	Dosage des ADN contenus dans les urines des deux groupes de populations	Des conducteurs de taxi non-fumeurs vivant en ville et des villageois
	Messan et al., 2011	Cotonou (Benin)	Evaluer les risques de l'exposition des enfants aux émissions automobiles	Tests d'exploration fonctionnelle respiratoire (EFR, évaluer la capacité respiratoire d'une personne, pour le suivi et la surveillance de maladies pulmonaires connues). chez trois groupes d'enfants choisis en fonction de la distance entre leur lieu de résidence et le trafic automobile dense	156 enfants
	Xu et al., 2019	Abidjan (Côte d'Ivoire) Cotonou (Bénin)	Evaluer les risques de l'exposition des femmes ménagères aux émissions des feux domestiques, des conducteurs aux émissions automobiles, et des enfants aux émissions de la décharge en combustion	échantillonneurs personnels installés sur des personnes vivant à proximité des sources (feux domestiques, trafic et décharge en combustion)	2 enfants (des élèves) 2 femmes ménagères 2 conducteurs (6 personnes au total)

De plus Val et al. (2013), ont montré que lors d'un épisode de poussière désertique, malgré des concentrations en particules plus importante, les effets biologiques des particules sur les modèles cellulaires étaient moindres, atténués probablement par un effet de dilution de la composante organique liée au trafic (Val et al., 2013). Val et al. (2011) est la seule étude dans laquelle l'effet des fractions grossière, fine et ultrafine a été comparé.

Elle a mis en évidence comme pour les particules prélevées en France que ce soit en site urbain de fond à Paris (Ramgolam et al., 2009) ou de proximité du trafic à Paris ou en zone rurale (Val et al., 2011), que les fractions les plus fines de l'aérosol sont les plus réactives vis-à-vis des cellules (Val et al., 2013). Dans l'ensemble de ces études *in vitro*, les échantillons de particules ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique approfondie permettant de montrer des situations contrastées en lien avec les sources. Par contre des études de corrélations des effets biologiques avec la composition chimique ont été assez rarement réalisées car rendues difficiles par le nombre limité d'échantillons analysés. Enfin, nous n'avons pas identifié d'études dans lesquelles les prélèvements avaient été réalisés à des saisons différentes. En termes d'études épidémiologiques et comme déjà mentionné, il n'en existe que quelques unes menées en Afrique du Sud (Tableau I.10).

A l'échelon régional, un programme intégré a donc été mis en œuvre dans le cadre de l'étude de l'impact de la pollution atmosphérique urbaine sur la santé : POLCA (Pollution des Capitales Africaines). Conduit entre 2007-2010, il constitue, véritablement, l'un des premiers projets d'envergure mené en milieu urbain Ouest africain. Son principal objectif était de comprendre la spéciation chimique des aérosols, leur distribution en taille, de même que leur impact sanitaire en zones urbaines Africaines (Val et al., 2013). En 2013, il n'existait donc aucun autre programme d'envergure régionale pour la Côte d'Ivoire et le Bénin. Ces pays représentent cependant un cadre très particulier pour ce type d'étude, en raison de la concentration spatiale des émissions de précurseurs (en particulier celles dues au trafic routier, aux feux domestiques, et à la décharge, ...), et des conditions dynamiques et photochimiques spécifiques (activité convective, brises de mer, harmattan et rayonnement solaire intense). C'est donc dans cette perspective qu'il y avait un intérêt certain à développer un programme dans la région.

Le programme DACCIWA que l'on va décrire dans le paragraphe suivant a donc été créé dans ce contexte. Il est important de mentionner qu'un an après, un projet de chaire en écosanté a été créé, en Afrique Son but est de favoriser le développement du domaine de l'écosanté par des recherches au sujet de la pollution urbaine de l'air et de ses conséquences sur la santé dans le contexte des changements climatiques. Des efforts ont été déployés pour accentuer et contribuer entre autres à l'émergence de la Communauté de pratique en écosanté de l'Afrique de l'Ouest et du Centre (COPES-AOC) et à l'institutionnalisation des approches écosystémiques de la santé dans plusieurs établissements d'enseignements supérieurs et de recherches, concrétisée par la création récente d'un Programme de doctorat interuniversitaire

(PDI) en santé publique intégrant santé et environnement adopté par cinq universités de quatre pays de l'Afrique de l'Ouest (le Bénin, le Burkina Faso, la Côte d'Ivoire et le Sénégal).

I.4 Programme DACCIWA

I.4.1 Description de DACCIWA ET DACCIWA-WP2

L'objectif de DACCIWA consiste à évaluer et à quantifier l'impact des émissions anthropiques et naturelles sur la composition de l'atmosphère au Sud de l'Afrique de l'Ouest et de déterminer les incidences de ces émissions au niveau du climat, de la santé humaine et des écosystèmes, ainsi qu'au niveau de la productivité agricole. Le programme s'appuie sur des modèles météorologiques, de chimie et de qualité de l'air, et sur des nouvelles données recueillies au sol par avion et satellite sur les aérosols, les nuages et les précipitations, en collaboration avec les centres opérationnels régionaux.

DACCIWA permet le développement d'une stratégie durable pour cette région du monde encore trop peu étudiée. Financé par l'Union Européenne (UE) et coordonné par le Karlsruher Institut für Technologie (KIT) en Allemagne, ce programme est réalisé grâce à une collaboration multidisciplinaire qui a réuni 16 partenaires et associés, issus de 6 pays d'Afrique et d'Europe. Le tableau I.11 présente les groupes de travail ou Work Package (WP) avec des thématiques assignées différentes, ainsi que les institutions partenaires et associées au programme DACCIWA. Je m'intéresse ici plus particulièrement au WP2, qui a été le cadre de mon travail.

Compte tenu de l'état des lieux décrits dans le paragraphe précédent et grâce à un contexte privilégié de collaborations entre partenaires des universités africaines et partenaires du laboratoire d'aérodynamique depuis 1994, fut donc créé l'axe Pollution de l'air/santé (WP2) dans le cadre du programme DACCIWA. L'objectif principal de WP2 de DACCIWA consiste à faire le lien entre les sources d'émissions urbaines représentatives du Sud de l'Afrique de l'Ouest, la pollution de l'air et la santé des populations. En bout de chaîne, il s'agit de produire des cartes régionales de risques inflammatoires, de maladies et de mortalité pour les différentes sources d'émissions étudiées. C'est un programme multidisciplinaire et multi outils (mesures, modèles...). Il est important de rappeler que le WP2 du projet DACCIWA pour les particules atmosphériques de combustion est basé sur deux approches expérimentales et complémentaires. La première porte sur le comportement et les impacts de l'aérosol de combustion dans les conditions de pollution maximale. Elle fait appel à des mesures intensives de terrain pendant les jours ouvrés de la semaine (sans le weekend). La seconde approche considère la pollution

particulaire et ses variations à long terme incluant le week-end (jour et nuit), et ce, pendant 3 ans.

Tableau I. 11: Groupes de travail scientifiques DACCIWA.

AXES	THEMATIQUES	LEADER	PARTICIPANTS
WP-1	Dynamique de la couche limite	Norbert Kalthoff (KIT)	KIT, OAU, UPS, UNIVLEEDS, KNUST
WP-2	Pollution atmosphérique et santé	Cathy Liousse (UPS)	UPS, UoY, UPMC, UPD, UFHB, UAC, IPCI
WP-3	Chimie atmosphérique	Celine Mari (UPS)	UPS, UoY, ECMWF, KIT, ETHZ, UPMC, UNIVMAN
WP-4	Interactions nuage-aérosol	Hugh Coe (UNIVMAN)	UNIVMAN, UNIVLEEDS, KIT, DLR, UPMC, UBP, MO, ECMWF, ETHZ, CNRS
WP-5	Procédés radiatifs	Christine Chiu (UREAD)	UREAD, ECMWF, MO
WP-6	Procédés de précipitation	Andreas Fink (KIT)	KIT, UNIVLEEDS, UPS, KNUST, OAU, UNIVMAN
WP-7	Les processus de la mousson	Peter Knippertz (KIT)	KIT, ECMWF, ETHZ, KNUST, OAU, MO
WP-8	Dissémination, transfert des connaissances et diffusion Gestion des données	Mat Evans (UoY)	UoY, KIT & all others
WP-9 WP-10	Gestion scientifique du programme DACCIWA	Peter Knippertz (KIT)	
	Direction générale Chef de projet du programme DACCIWA	Roswitha Marioth (KIT)	

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans la première approche tout en bénéficiant des avancées de la seconde. Plusieurs thèses ont été menées en parallèle. Ces travaux de WP2 ont été présentés lors de congrès (Adon et al., 2018 ; Keita et al., 2018 ; Djossou et al., 2018 ; Xu et al., 2018 ; N'Datchoh et al., 2018 ; Bahino et al., 2018), et sont pour certains publiés ou soumis à des revues scientifiques. La figure I.27 illustre le schéma d'étude du WP2 du programme DACCIWA, schéma pour lequel les différentes tâches assignées sont résumées dans le tableau I.12.

Tableau I. 12: Principales tâches assignées au sein du WP2 et les principaux résultats attendus.

Taches du WP2	Activités principales
Tâche 2.1	Inventaire d'émission et scénarios régionaux
Tâche 2.2	Modélisation régionale de la pollution atmosphérique et des impacts sanitaires.
Tâche 2.3:	Mesures long terme des concentrations des polluants de combustion et recensement des maladies respiratoires
Tâche 2.4	Etudes des aérosols de combustion et leurs effets toxicologiques selon les sources
Tâche 2.5	Etablissement des cartes de risques inflammatoires pour les différentes sources de combustion étudiées

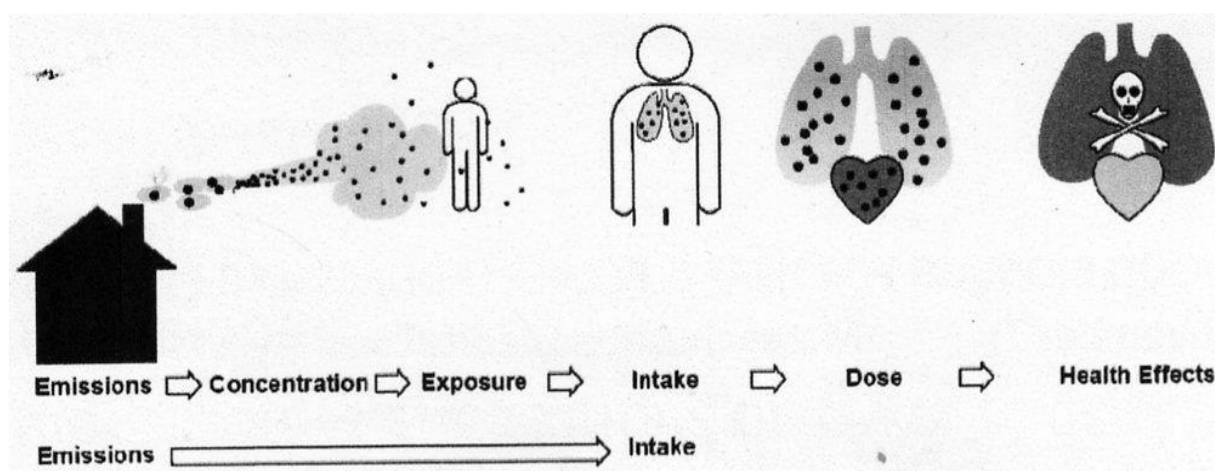


Figure I. 27: Schéma de la chaîne d'étude du WP-2 du programme DACCIWA.

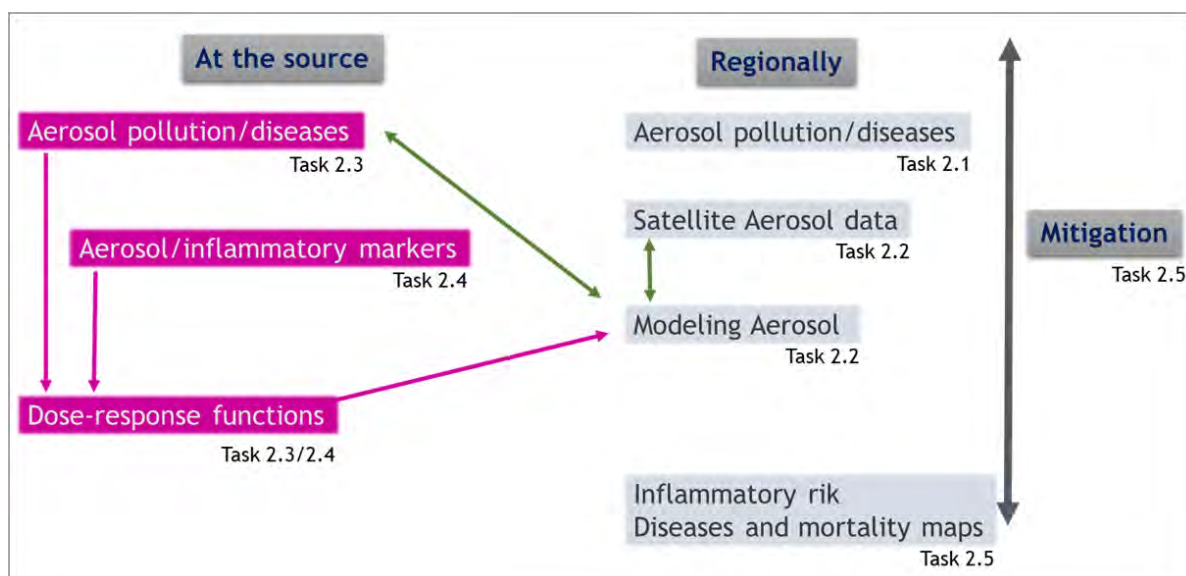


Figure I. 28: Méthodologie utilisée dans le WP2 pour la distribution régionale des risques inflammatoires, des maladies et de la mortalité.

I.4.2 Mon étude dans DACCIWA-WP2

Mon étude dans l'axe WP2 a pour but d'établir un lien entre pollution atmosphérique et impacts sur la santé en termes d'inflammation du système respiratoire, pour des sources d'émission urbaines typiques d'Afrique de l'Ouest : trafic, feux domestiques et feux de décharges.

Elle s'inscrit dans les objectifs scientifiques du programme DACCIWA-WP2 et plus particulièrement dans la tâche 2. 4 (Figure I.28). Le premier objectif de cette thèse porte sur l'étude de la composition chimique de l'aérosol par classe de taille (masse de l'aérosol, concentrations en aérosol organique et inorganique, éléments traces), sur des sites sources à Abidjan et à Cotonou et d'étudier ses variations saisonnières en 2015 et 2016.

Ces études, et c'est le deuxième objectif de la thèse sont associées à des mesures toxicologiques *in vitro* effectuées sur les aérosols prélevés sur ces mêmes sites pour étudier l'impact de l'aérosol sur la santé humaine.

Ainsi, il est possible de confronter mesures de concentrations et mesures de biomarqueurs d'inflammation (médiateurs pro-inflammatoires libérés par les cellules cibles respiratoires) afin de déterminer l'importance relative des différents composés chimiques de l'aérosol en termes de concentrations, sur l'inflammation pour les différentes sources étudiées et aboutir à des fonctions concentrations d'un polluant/réponse pro-inflammatoire.

Enfin, c'est le dernier objectif de ma thèse, en collaboration avec les autres membres du WP2, ces fonctions concentrations /réponses pro-inflammatoires sont intégrées dans le modèle RegCM afin d'obtenir des cartes spatialisées dans le temps et l'espace de concentrations des différents constituants de l'aérosol de combustion et des réponses inflammatoires associées pour les différentes sources et scénarios étudiés.

Le programme de mesures associé à cette étude est basé sur quatre campagnes in situ intensives sur les sites du WP-2 du programme DACCIWA.

CHAPITRE II : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE

Sommaire

Introduction	83
II.1 Méthodologie pour une caractérisation de la composition physico-chimique de l'aérosol de combustion.	87
II.1.1 Présentation des sites de mesure et d'échantillonnage	87
II.1.1.1 Présentation de la région d'Abidjan	90
II.1.1.2 Présentation de Cotonou et du site 4 «Cotonou Trafic (CT)»	97
II.1.2 Protocoles d'échantillonnage de l'aérosol	99
II.1.2.1 Méthode de prélèvement et de stockage des échantillons de l'aérosol	100
II.1.2.2 Séries collectées	105
II.1.3 Méthodes et techniques analytiques des particules	108
II.1.3.1 Masse de l'aérosol.....	108
II.1.3.2 Analyse des ions.....	109
II.1.3.3 Analyse de l'aérosol carboné	113
II.1.3.4 Analyses de la fraction carbonée hydrosoluble (WSOC).....	123
II.1.3.5 Analyse des éléments traces.....	134
II.2 Particules atmosphériques : étude toxicologique.....	138
II.2.1 Matériel et méthodes biologiques.....	138
II.2.1.1 Préparation des échantillons et extraction des particules pour les analyses...	138
II.2.1.2 Choix du modèle cellulaire	139
II.2.1.3 Choix des concentrations d'exposition	140
II.2.1.4 Mesure du statut rédox intracellulaire.....	140
II.2.2 Etude de la sécrétion des cytokines pro-inflammatoires.....	142
II.3. Conclusion.....	144

Introduction

L'objectif de ce travail de recherche a été de procéder à une caractérisation physico-chimique et toxicologique de particules atmosphériques prélevées pendant quatre campagnes intensives en périodes sèches et humides sur des sites, près des sources de combustions spécifiques, typiques d'Afrique de l'Ouest à Abidjan (Côte d'Ivoire) et à Cotonou (Bénin).

Dans ce but nous avons :

- Effectué des prélèvements de particules par impacteur sur quatre sites urbains : Abidjan Feux Domestiques (AFD), Abidjan Décharge (AD), deux sites trafic dont l'un à Abidjan (AT), sous une forte influence automobile utilisant à la fois le diesel et l'essence et le second à Cotonou (CT), sous forte influence motocycliste utilisant un mélange d'huile d'essence et de gasoil parfois d'origine frelaté ;
- Effectué une caractérisation physico-chimique de nos aérosols prélevés pour la détermination de leur granulométrie, de leur composition en éléments inorganiques et organiques, en métaux et en ion solubles ;
- Déterminé et comparé la cytotoxicité des différentes fractions granulométriques sur un modèle de culture de cellules épithéliales pulmonaires humaines (lignée cellulaire NCI-H292) ;
- Étudié l'induction de la sécrétion de cytokines pro-inflammatoires par les cellules exposées aux différentes fractions granulométriques ;
- Déterminé la capacité des différentes fractions granulométriques à induire un stress oxydant par la mesure du statut rédox intracellulaire. Cette étape est en cours de réalisation et ne sera pas incluse dans ce manuscrit.

Les recherches réalisées dans le cadre du projet DACCIWA-WP2 sur ces particules ouest africaines de combustions ont été faites au laboratoire d'Aérologie de Toulouse (LA) et au laboratoire de Géoscience Environnement de Toulouse (GET) par une équipe de physico-chimistes. Les études biologiques ont été essentiellement centrées sur les effets respiratoires, réalisées au Laboratoire des Réponses Moléculaires et Cellulaires aux Xénobiotiques de l'UMR-CNRS8251 de l'Université Paris Diderot. Elles ont porté sur les potentiels effets pro-inflammatoires des particules au niveau du système respiratoire.

Dans la première partie de ce chapitre sont présentés brièvement les différents sites de mesures étudiés. Nous décrirons ensuite les méthodes utilisées pour la collecte des échantillons, les techniques d'analyses utilisées, et les méthodes utilisées pour en extraire des informations pertinentes. Certaines méthodes analytiques ont été développées au cours de ce travail de thèse.

Elles seront donc détaillées dans ce chapitre, alors que d'autres, fréquemment utilisées ne seront présentées que brièvement. Un intérêt particulier est accordé aux méthodes analytiques et à la qualité des mesures.

Les Figures II.1 a et b résument la stratégie expérimentale mise en œuvre pour cette étude (sites, campagnes et méthodes de mesures). Elle traduit une stratégie privilégiant la mesure de nombreux paramètres, au moyen de diverses techniques complémentaires, sur de courtes périodes.



Campagnes intensives

2 saisons

Saison sèche



Janvier 2016
Janvier 2017

Saison humide



Juillet 2015
Juillet 2016

3h - 3 jours successifs

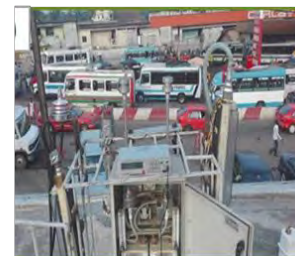
Stations de prélèvement

Cotonou (Bénin)



CTrafic
(2 roues)

Abidjan (Cote d'Ivoire)



ATrafic



ADF (feux
domestiques)



AWB (décharge)

Dispositif

Impacteurs I et II

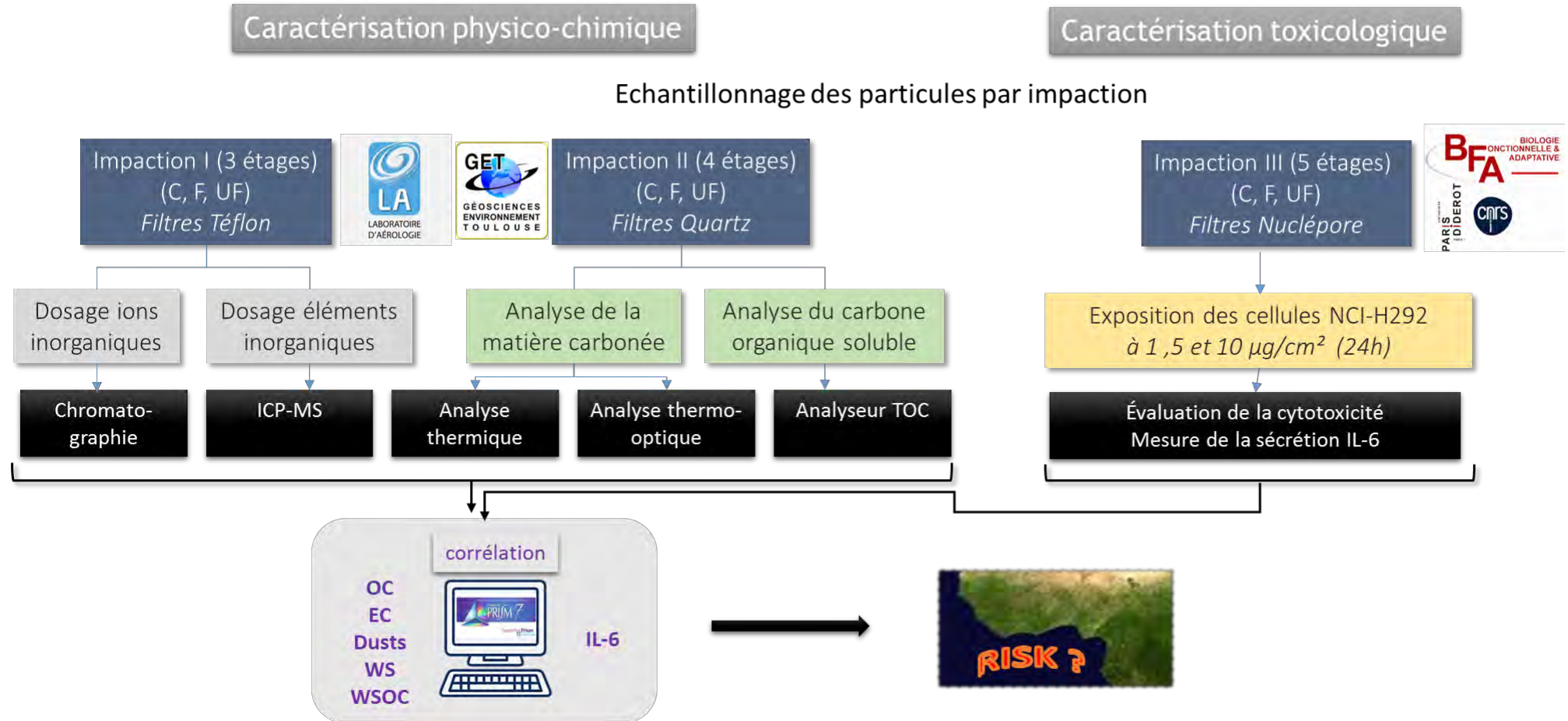
Analyses
physico-chimiques



Impacteur III

Analyse
toxicologique

a)



b)

Figures II. 1 a b: Méthodologie appliquée durant la thèse

II.1 Méthodologie pour une caractérisation de la composition physico-chimique de l'aérosol de combustion.

La stratégie expérimentale mise en place dans cette étude repose sur des campagnes de terrain intensives sur des sites spécifiques, typiques de l'Afrique de l'Ouest proches des sources de combustions lors de périodes clés. Elle fait appel à un ensemble des protocoles, décrits ci-dessous. Cette stratégie vise à étudier l'ensemble des sources de combustion en tenant compte des processus responsables de la pollution particulaire dans les deux mégapoles africaines étudiées et, en particulier, la saisonnalité de ces sources et processus. Chaque site de mesure et d'échantillonnage choisi est situé au cœur de la zone urbaine et correspondent à des stations incluant les sources majeures de ces villes africaines.

II.1.1 Présentation des sites de mesure et d'échantillonnage

Les sites de prélèvements sont localisés au Sud de l'Afrique de l'Ouest, dans le Golfe de Guinée, notamment à Abidjan (Côte d'Ivoire) et à Cotonou (Bénin). Ces deux capitales se différencient par leur développement économique et la diversité de leurs parcs de véhicules. Cette région jouit d'un climat de type équatorial, chaud et humide, (Ernest et al., 2005 ; Konate et al., 2016) marqué par une grande (Avril-Juillet) et une petite (Septembre à Novembre) saison des pluies alternant avec une petite (Juillet-Septembre) et une grande (Décembre-Mars) saison sèche. Cette alternance saisonnière est le fruit du passage le long des côtes Ouest Africaines des migrations du front intertropical (FIT) dans le golfe de Guinée (Longhurst, 1969 ; Morlière et Rebert, 1972). En moyenne la température à Abidjan et à Cotonou est de 26,6 °C, et de 28,8°C respectivement.

La Figure II.2 donne un résumé sur l'analyse statistique des données de température, de pression et de vent en direction et en vitesse moyenne journalières sur toute la période d'étude au Sud du golfe de Guinée, en particulier à Abidjan et à Cotonou.

Dans cette région, le régime de mousson africaine conduit à deux "saisons" bien marquées caractérisées par des masses d'air d'origine naturelle spécifique.

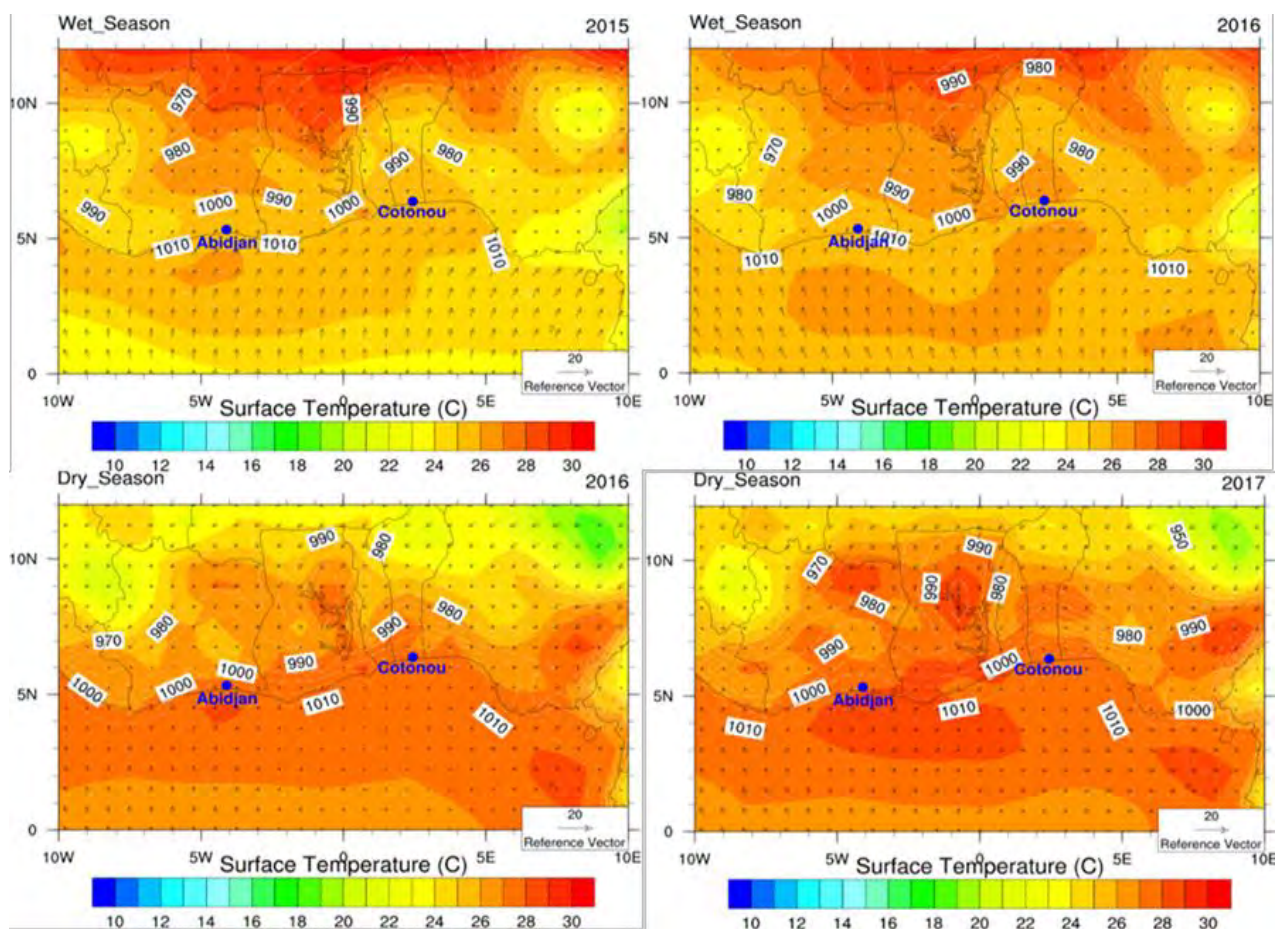
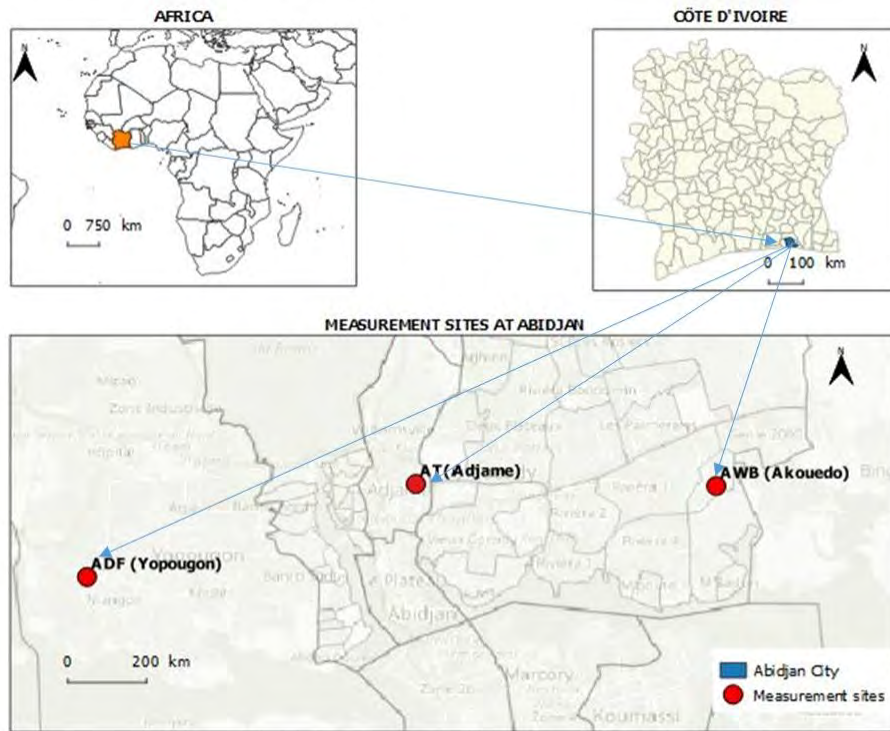


Figure II. 2: Diagramme du vent, de la pression et de la température d'Abidjan et de Cotonou de Juillet 2015 (la saison humide) à Janvier 2017 (saison sèche) (Adon et al., 2019).

En saison humide, les vents du Sud sont prédominants. L'air chargé en humidité est attiré au-dessus du golfe de Guinée. Ce flux d'air humide remonte vers le Nord et, une fois au-dessus du continent, se transforme en systèmes orageux nommés lignes de grain. Ces systèmes se déplacent d'Est en Ouest, provoquant la remontée de particules fines issues des feux de biomasse d'Afrique Australe vers l'Afrique de l'Ouest, arrosant toute la région (Kaufman et al., 2005 ; Sauvage et al., 2007). En saison sèche, les vents du Nord prennent l'ascendant et saturent l'atmosphère de poussières et de particules provenant de l'érosion du désert du Sahara et de la combustion de biomasse.

a)



b)

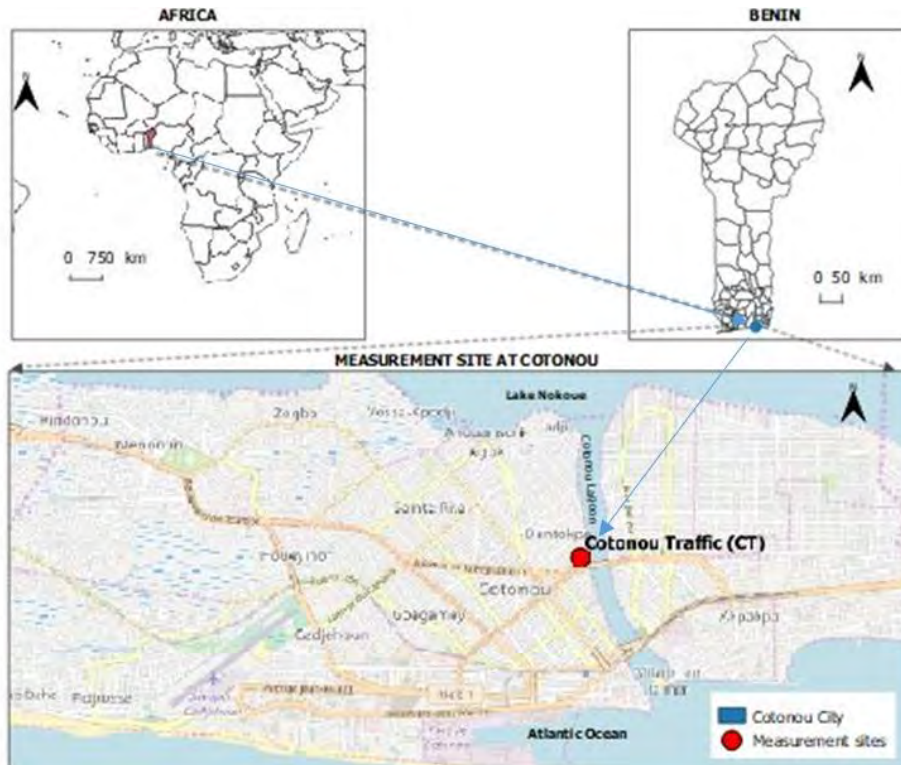


Figure II. 3: Localisation géographique des sites de mesures a) à Abidjan et b) à Cotonou.

II.1.1.1 Présentation de la région d'Abidjan

Plaque tournante d'Afrique de l'Ouest, la ville d'Abidjan (5° 20' 11'' Nord, 4° 01' 36'' Ouest), avec une altitude de 18 m, et une superficie de 422 km², exerce un pouvoir d'attraction sur les habitants de la Côte d'Ivoire et de l'Afrique toute entière pour ses atouts économiques et touristiques (figure II.3 a).

La superficie d'Abidjan s'étendait initialement sur 57 7,35 km² avec une densité de 16 075 habitants au km² (Borremans, 1986). Elle a été érigée en District Autonome en août 2001 faisant passer sa superficie à 2119 km². L'agglomération abidjanaise s'étend désormais sur un périmètre de 53 km sur 40 km soit 0,6 % du territoire national. C'est une ville portuaire et un centre économique dynamique, non seulement pour le pays, mais également pour toute la sous-région de l'Afrique de l'Ouest: elle est la capitale économique de la Côte d'Ivoire.

Le port d'Abidjan contient 70% des 20 industries du pays et constitue la principale façade maritime pour les pays de la sous-région avec plus de 20 millions de tonnes de marchandises et le deuxième en Afrique après celui de Durban. Principale porte sur l'océan, des pays de l'interland (le Mali, le Burkina, le Niger), ce port assure plus de 70 % des échanges extérieurs de ces pays. La situation géographique stratégique du port entraîne une forte circulation automobile et ferroviaire entre Abidjan et les autres capitales.

L'agglomération d'Abidjan est située au Sud de la Côte d'Ivoire, au bord du golfe de Guinée (Olahan, 2010) et est l'agglomération la plus peuplée de l'Afrique de l'Ouest francophone, et la troisième plus grande agglomération au sein de la Francophonie. Elle comptait en 2014, 4 707 000 habitants, soit 20,8 % de la population totale de la Côte d'Ivoire, avec une croissance annuelle moyenne de la population d'environ 2,6% selon l'Institut national de statistique (INS, 2015), tandis qu'elle représente 60% du produit intérieur brut du pays. Considérée comme le carrefour culturel Ouest-africain, Abidjan connaît une forte croissance caractérisée par une urbanisation galopante et une forte industrialisation. Pendant ces dernières années, elle a aussi connu une forte croissance démographique et économique, un énorme exode rural des populations ivoiriennes et a attiré un grand nombre de populations étrangères venant principalement de la sous-région Ouest-africaine (Zoro, 2001 ; Dongo et al., 2009) soutenues par les secteurs de l'immobilier, du transport routier, de la construction de routes, de la fabrication et de l'exploitation minière. L'urbanisation en Afrique, lorsqu'elle devienne galopante pose d'énormes difficultés à ces villes.

Abidjan n'est pas en reste, en raison de ses insuffisantes capacités institutionnelles, et d'une mauvaise gestion, (programmes mal conçus, installations inadéquates, etc...) (Adepojuet al., 2002).

L'urbanisation rapide et "exponentielle" à Abidjan a causé la détérioration de son environnement d'où les problèmes environnementaux tels que la pollution atmosphérique.

Les conséquences les plus inquiétantes résident dans les problèmes de trafic automobiles, de la combustion des fuels et biomasses, de la gestion des déchets solides, liquides et toxiques. Il n'y a encore aucune réglementation mise en place pour ces nombreux polluants malgré des émissions croissantes en particulier pour des aérosols de combustion.

C'est l'un des principaux enjeux des capitales de l'Afrique de l'Ouest. Pour estimer le niveau de pollution de l'air dans la ville d'Abidjan, il est important de prendre en compte les principales activités anthropiques susceptibles de constituer des sources de pollution. En conséquence, trois sites de mesure ont été sélectionnés (Figure II.4).



Figure II. 4: Situation géographique des trois sites de mesures dans l'agglomération d'Abidjan.

II.1.1.1.1 Présentation du site 1« Abidjan Feux Domestiques (ADF Yopougon) »

Située entre la lagune Ébrié (au Nord) et la forêt de Banco, à l'ouest de la ville d'Abidjan, avec une population estimée à environ 2 millions d'habitants et une densité de 13 067 hab/km², Yopougon est la commune la plus étendue et la plus peuplée non seulement de la capitale économique ivoirienne, mais aussi du pays. Commune populaire, elle joue un rôle important dans la ville d'Abidjan en tant que quartier résidentiel mais aussi industriel. Elle compte en effet deux zones industrielles.

La biomasse (sous forme de feu de bois et de charbon de bois) est l'énergie la plus utilisée pour les usages domestiques en Afrique de l'Ouest, notamment à Yopougon, principalement pour la cuisson et le chauffage. Les inconvénients sociaux et environnementaux de cette consommation sont nombreux : pénibilité de la collecte de bois (surtout effectuée par les femmes), nombreuses affections respiratoires et oculaires liées à l'inhalation des fumées dans les habitations (plus de morts par maladies respiratoires que par le paludisme, cf. chapitre I). Néanmoins des pistes sont envisageables pour améliorer la situation : l'utilisation de foyers améliorés. Ainsi, depuis 2017, le projet CHAIRPOL a procédé à la distribution de foyers améliorés à Yopougon au profit de plus de 120 familles.

La commune est aussi connue pour ses nombreux quartiers précaires tels que « Sicobois » ou « Yao Sehi » qui contrastent avec les quartiers résidentiels d'appartements et de maisons basses (Sicogi, Sogefiha). On y trouve de nombreux centres de recherche notamment le centre de recherche de Nestlé, l'Institut Pasteur, le siège du CNRA, le Centre suisse de recherches scientifiques, un Centre Hospitalier Universitaire, l'Institut des aveugles, la centrale électrique d'Azito. Cette zone géographique, fortement peuplée abrite diverses petites activités commerciales provoquant une pollution de l'air importante. En effet, dans cette zone, de plus en plus de femmes s'adonnent au fumage de poisson pour subvenir à leurs besoins et aux besoins grandissants de leur famille. Ce métier leur permet de travailler pour gagner convenablement leur vie. Yopougon abrite également un certain nombre d'établissements formels et informels qui utilisent principalement le charbon et le bois comme source de combustible. Parmi les autres sources d'inquiétude qui contribuent au mélange des émissions de polluants dans la région, citons les émissions liées à la combustion de biomasse, les poubelles ou les petites décharges, ainsi que diverses autres sources fugitives surtout sans oublier les

émissions liées au transport. Les polluants issus du trafic routier sont importants compte tenu de la proximité avec les voies de circulation du grand carrefour Lubafrique.

Le site de prélèvement spécifique à cette étude était proche d'un marché, non loin du grand carrefour Lubafrique, situé la partie résidentielle de Yopougon. La latitude du site d'échantillonnage est $5^{\circ}19'44''$ Nord et sa longitude est $4^{\circ}06'21''$ Ouest (Figure II.5). Ce marché est représentatif des principaux marchés de la commune de Yopougon qui en compte 46 selon l'Union Nationale des Marchés de Côte d'Ivoire (UNAMACI). L'activité principale du site est le fumage de denrées alimentaires (poissons, viandes) et de grillage d'arachides, qui est principalement organisée et réalisée par des femmes (voir Figure II.5). Le combustible utilisé est essentiellement le bois issu des vieilles plantations d'hévéa. L'activité de fumage est pratiquée en continu tous les jours de la semaine et les produits fumés sont aussitôt revendus sur le marché. Cependant les foyers restent allumés pour répondre à d'autres commandes éventuelles dans la journée. Le site des mesures est fixé sur une barre de fer situé à une hauteur de 5m du sol.



Figure II. 5: Site feux domestiques de Yopougon (Abidjan) avec a) des foyers de fumage de poissons et de viandes b) des femmes en pleine activité de fumage c) le bois de chauffe, et d) une vue des équipements installés.

II.1.1.1.2 Présentation du site 2 « Abidjan Trafic (AT Adjamé) »

Adjamé dont le nom signifie «la rencontre » ou «le centre» en «Tchaman», est un quartier d'Abidjan regroupant la population abidjanaise la plus ancienne et c'est la capitale des «Bidjans», le peuple fondateur de la ville. Petit village d'agriculteurs et de pêcheurs, il est devenu une commune de plein exercice en octobre 1980. Cette commune abrite la plus importante gare routière du pays à partir de laquelle les lignes de bus irriguent l'ensemble de la Côte d'Ivoire ainsi que la sous-région. Elle fait figure de grand carrefour commercial. Les déplacements depuis Adjamé, en dépit des embouteillages à l'intérieur et à l'extérieur de la commune sont pratiques. La position de la commune d'Adjamé c'est à dire au centre de la ville d'Abidjan lui donne accès à la quasi-totalité des communes du District d'Abidjan.

Les moyens de transport sont disponibles à profusion et à coût réduit en général. Il est plus facile de se déplacer vers d'autres communes en un seul voyage avec des minibus « gbaka », des taxis intercommunaux appelés « woro-woro », des bus de la Sotra etc.

L'accès à Adjamé à partir de Yopougon, se fait par une autoroute « autoroute du Nord » qui quitte Yopougon et longe le bord nord de la commune. On accède à la commune par quatre points d'entrée à partir de cette autoroute, dénommés communément « Premier pont », « Deuxième pont », etc. La population d'Adjamé se chiffre à 310 000 habitants la nuit, et dans la journée à plus de 3 500 000 d'habitants (Journal de l'Economie, 1 février 2010). Elle a un taux de croissance annuel de 3,1%. Répartie sur une surface de 1210 ha, la commune d'Adjamé est délimitée par les communes du Plateau, d'Attecoubé, de Cocody et d'Abobo. Quelques entreprises (FILTISAC, MACACI, SONITRA, LEVCI) y sont implantées. Adjamé dispose de 120 km de réseau routier dont 50 km de voies bitumées. Plusieurs gares routières y cohabitent ainsi qu'une gare ferroviaire. Elle compte officiellement neuf marchés dont le plus grand est le forum des marchés d'Adjamé qui peut accueillir plus de 2 millions de personnes durant la journée. Elle est en effet très fréquentée, en raison de la présence de sa gare routière, de ses marchés et de son mythique centre commercial shopping Abrogoua, plus connu sous le nom « Black-Market». Cette description démographique, géographique et infrastructurelle de la zone d'étude du site d'Adjamé révèle son intérêt particulier (Figure II.6).

Comme l'illustre la figure II.6, le site d'échantillonnage du trafic d'Abidjan (5° 21' 14" N, 4° 01' 04" W) est installé sur une voie de grande circulation. Il est positionné au-dessus de la pharmacie des 220 logements située à proximité du carrefour dit « Liberté » soit à 10 m du niveau du sol et à 10 m de la route principale.

Ce site, proche du marché d'Adjamé et de la gare routière est affecté par le trafic intense (Gbaka, bus, taxi, woro-woro, camions, motos, voiture personnelle...) et est fortement influencé par les émissions des véhicules à diesel et aussi à essence.



Figure II. 6: Site trafic d'Adjamé Liberté (Abidjan) indiquant a) une vue panoramique du quartier «liberté», b) une vue de face de la pharmacie, c) une vue du coffret de mesure d'aérosol sur le toit de la pharmacie des 220 logements avec des minibus (gbaka), et enfin d) une vue de l'affluence de population fréquentant le marché de «liberté» à proximité du site.

II.1.1.1.3 Présentation du site 3 « Abidjan Décharge (AWB Akouédo) »

Construite depuis 1965, la décharge d'Akouédo, d'une superficie d'environ 70 km², s'inscrit dans un sous-bassin versant. Du Nord au Sud, la décharge d'Akouédo a une longueur de 2 km et une largeur variant de 200 m dans sa partie Nord, 500 m au centre et 100 m à l'extrémité Sud avec une superficie totale estimée à 1,000101 km² (plan cadastre fourni par le district d'Abidjan).

Le site, borné par une route d'accès Nord-Sud, occupe un ravin d'une altitude initiale de 31,9 m dans la partie Nord de la décharge et de 12,6 m à l'extrémité Sud du site d'enfouissement. Ce ravin s'étend dans une baie de la lagune Ebrié, la baie de M'badon. La décharge est encadrée :

- Au Nord, par le champ captant Nord Riviera (NR) de la Société de distribution d'eau potable de Côte d'Ivoire (SODECI) et certains quartiers de la commune de Cocody (Riviera faya et les Lauriers 8, 9 et 10 ; Génie 2000) ;
- À l'Ouest par le village Akouédo et la Riviera 3 côté lycée français,
- À l'Est par le village Akouédo Attié,
- Et au Sud par la baie de M'Badon qui s'ouvre sur la lagune Ébrié.

Depuis 54 ans la décharge d'Akouédou s'ouvre à la totalité des déchets produits par le district d'Abidjan, estimée à plus de 1 000 000 tonnes de déchets par an, des toxiques dangereux (déchets industriels, biomédicaux, abattoirs...) aux déchets ménagers (Adjiri et al, 2015). Depuis 1965, l'urbanisation rapide de la ville a favorisé l'extension des villages à proximité et la création de nouveaux quartiers avec des lieux d'habitation à la limite de la décharge. Le site fourmille d'activités, notamment les activités de traitement ou d'étalement des déchets assurées par la société PISA-IMPEX, et certaines activités économiques agricoles telles les cultures maraîchères et vivrières organisées généralement sur de grandes superficies.

Cette décharge cause d'énormes dommages et catastrophes considérables depuis plusieurs années. Son exploitation est de plus en plus sommaire à l'instar de ce qui se passe dans les grandes villes africaines. Nombreux sont des travaux qui ont démontré que l'environnement de cette décharge est totalement pollué (Kouadio et al., 2000 ; Kouame et al., 2006 ; Adjiri et al., 2008 ; Kouamé, 2007; Adjiri et al., 2014 ; Adjiri et al., 2015). La décharge affecte donc négativement le cadre de vie des populations abidjanaises en général et riveraines en particulier. Cependant, peu d'études décrivent la pollution et caractérisent les principaux polluants issus des déchets de la décharge, son impact réel sur la santé des populations en termes d'inflammations respiratoires liée à la combustion de la décharge. C'est pour répondre à cette préoccupation que nous avons installé un équipement en une position stratégique et près de la décharge d'Akouédo, dans le quartier de Cocody, sur le toit du bâtiment "Talafigué" à 15 m du sol (immeuble à R+5).

Ce site est proche de la grande zone de brûlage des déchets d'Abidjan, avec une superficie de 153 ha, de coordonnées (5°21'12" N, 3°56'16" W) (Figure II.7).



Figure II. 7: Site feux de décharge (décharge d'Akouédo). Avec a) une vue d'auto-combustion de biomasse au centre de la décharge, b) une vue de combustion de biomasse à l'entrée, et c) une vue de coffret de mesure d'aérosol sur le toit d'un bâtiment à proximité de la décharge fumant.

II.1.1.2 Présentation de Cotonou et du site 4 « Cotonou Trafic (CT) »

Cotonou (6° 22' 19''N, 2° 26' 5.123''E, altitude 5 m), situé sur la côte du golfe de Guinée, couvre une superficie de 79 km² avec une population de 2 401 067 d'habitants (Aires urbaines, 2017) et un taux de croissance de +4,8 %/an (<https://www.populationdata.net/pays/benin>). Aujourd'hui 83.6% des béninois résident à Cotonou. La ville de Cotonou est située sur le cordon littoral qui s'étend entre le lac Nokoué et l'Océan Atlantique (Figure II.8).

Les transports urbains de Cotonou s'effectuent sur un ensemble de voies de 600 km dont 8% seulement sont bitumées (Source : DST/MCOT. 2006). L'essence est de mauvaise qualité en raison de l'importation illégale de produits de qualité inférieure aux normes du Nigeria voisin (Ayi-Fanou et al., 2006). La ville est polluée en raison du nombre croissant de voitures d'occasion anciennes (plus de 240000) et d'un moteur à deux temps et à 4 temps (avec de l'essence mélangée à de l'huile très sale comme carburant) comme les taxis (Assamoi et Liousse, 2010 ; Keita et al., 2018).



Figure II. 8: Site de mesures dans la zone de Cotonou.

Cotonou dispose d'un grand marché international « Dantokpa », le plus grand marché de l'Afrique de l'Ouest. C'est donc sur l'un des axes de ce grand marché qu'a été installé notre site trafic à Cotonou. Le site de prélèvement a été positionné à proximité d'un rondpoint à circulation intense, situé dans le centre urbain de Cotonou, au cœur du marché (Dantokpa). On observe un trafic dense de véhicules, surtout de véhicules à deux roues comme le montre la Figure II.9 qui présente la circulation des véhicules dans les environs du site. Cette zone est donc représentative de la pollution urbaine au Bénin. Le site de mesure des particules de pollution est situé sur un balcon (d'une hauteur de 5m) du bâtiment principal de la SOGEMA (Société de Gestion des Marchés Autonomes). En 2005, le trafic était dominé par des motocyclettes à deux temps qui rejettent de grandes quantités de polluants. En 2007, l'Agence Française de Développement a encouragé la mise en œuvre d'un programme novateur, permettant de passer des motocyclettes à deux temps, à celles à quatre temps qui sont un peu moins polluantes. On a donc observé un trafic dominé par les deux roues à quatre temps sur la période d'étude et un parc plutôt essence. Ce site trafic est fortement influencé par les émissions des véhicules fonctionnant sur des mélanges d'essence de contrebande et de l'huile de moteur à essence à la différence du trafic d'Abidjan où la plupart des véhicules roule au diesel et à l'essence. La figure II.9 présente le plan et des photos du site du carrefour du marché Dantokpa.



Figure II. 9: Site trafic de Dantokpa (Cotonou) avec les principales voies du carrefour du Marché montrant a) le trafic pendant la journée avec les mobylettes 4 temps, b) les mobylettes 2 temps, c) le trafic dans l'après-midi et d) l'armoire de mesure sur le balcon de la SOGEMA.

II.1.2 Protocoles d'échantillonnage de l'aérosol

L'échantillonnage des aérosols lors des campagnes intensives a été effectué à la fois sur des filtres en quartz, des filtres en téflon et sur des filtres NucleporeTM à l'aide d'impacteurs et sur un pas de temps de trois heures (3h) en moyenne (12 filtres par site et par jour).

Les filtres en quartz permettent de mesurer la matière carbonée et certains éléments solubles de l'aérosol sur un même filtre. Les filtres en téflon sont destinés aux mesures des ions solubles majeurs et des éléments traces, enfin les filtres nuclépores sont dédiés aux analyses toxicologiques. Les protocoles de préparation des filtres, de prélèvement et de stockage des échantillons sont détaillés dans la partie suivante.

II.1.2.1 Méthode de prélèvement et de stockage des échantillons de l'aérosol

La stratégie mise en place consiste à collecter les particules d'aérosols suivant différentes tailles à l'aide d'impacteurs et de déterminer leur composition chimique, par classe de taille, mais aussi à mesurer certaines de leurs propriétés biologiques.

Le principe d'un impacteur repose sur une succession d'étages d'impaction définis chacun par un diamètre entraînant la séparation granulométrique des particules (Figure II.10). Perpendiculairement, à chaque étage, se trouve une surface plane sur laquelle les particules qui possèdent une inertie suffisante pour se dégager du flux d'air, vont s'impacter.

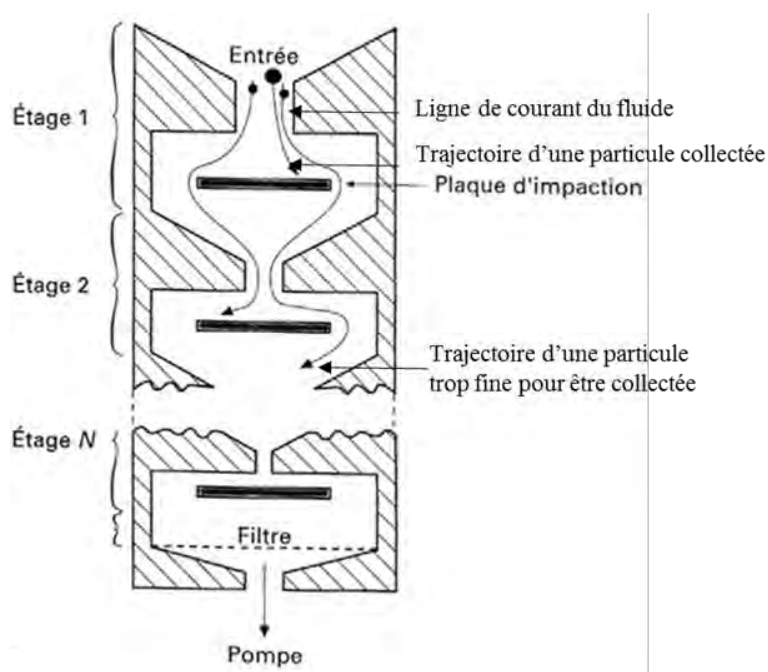


Figure II. 10:Schéma de principe d'un impacteur

Les autres, plus fines sont entraînées par le filet d'air qui contourne l'obstacle et parviennent jusqu'à l'étage suivant. Le seuil des plateaux est fonction du débit de l'air de la pompe (Quisefit et Gaudichet, 1998 ; Person et Tymen, 2005). Trois impacteurs équipés de 3 types de filtre (quartz, téflon, nuclepore) sont utilisés en parallèle pour permettre les différents types d'analyses ultérieures : notons qu'il s'agit de modèles d'impacteurs différents (Figure II.11). Le débit de pompage du flux dérivé diffère d'un impacteur à l'autre (DGI rouge 65 L/minute, DGI bleu 20 L/min et le mini dekati 29,1 L/min).

Les porte-filtres utilisés sont généralement constitués de grilles de support en inox, de bagues porte filtre en PVC à joint, et de corps coniques en inox.

Ces porte-filtres utilisés ont la capacité de faire répartir la matière prélevée sur toute la surface exposée du filtre, ce qui entraîne une répartition homogène du dépôt d'aérosols facilitant la découpe de portions de filtre pour les différentes analyses. Les tuyaux de connexion internes des systèmes sont confectionnés en tuyaux Nalgène téflonnés ce qui permet de minimiser et d'éliminer de possibles contaminations.

Avant chaque échantillonnage, on effectue les chargements des systèmes sur sites avec le plus grand soin possible. Les déchargements sont effectués directement juste après échantillonnage.



Figure II. 11: Station de prélèvement avec les trois impacteurs en parallèle

Le port de gants en vinyle, la rapidité d'exécution, l'utilisation systématique de pinces et de plans de travail protégés de feuilles d'aluminium neuves, font parties de quelques précautions importantes, prises lors de ces étapes, afin de minimiser les contaminations. Lors du déchargement, on place les filtres exposés et les blancs de terrain individuellement dans des boîtes de Pétri. Afin de prévenir des réactions chimiques et photochimiques, ces boîtes de pétri sont ensuite emballées individuellement dans une feuille d'aluminium puis stockées au

réfrigérateur jusqu'à leur analyse. Notons enfin que les blancs sont des filtres ayant suivi le même traitement que les filtres exposés, mais avec un temps d'exposition nul.

Des campagnes de mesures intensives ont été réalisées sur chacun des sites, durant lesquelles, différents types de filtres sont utilisés en couplage, et en fonction de l'analyse et des mesures effectuées. Typiquement, pour permettre une caractérisation complète et fiable de la composition chimique des particules et de leur impact, trois prélèvements réalisés en parallèle ont été nécessaires avec trois impacteurs différents: une ligne de prélèvement est dédiée à l'analyse de la fraction carbonée, une deuxième ligne est dédiée aux mesures gravimétriques et à l'analyse des ions solubles, et les éléments traces, et une troisième à l'étude toxicologique (Figure II.12). Le premier s'effectue sur les filtres en quartz de type QMA, Whatman, (efficacité de collecte >99,999% pour les particules ultrafines). Ils représentent le meilleur compromis possible pour nos objectifs, destinés aux analyses des différentes fractions de l'aérosol carboné (carbone suie : EC, carbone organique : OC, et carbone organique hydrosoluble : WSOC). Afin réduire les teneurs en carbone sur le filtre vierge, les filtres de diamètre 47mm et 70mm sont brûlés pendant 48h à 480°C avant échantillonnage. Le second impacteur est dédié aux pesées de masse, aux analyses d'ions et aux métaux. Il est monté avec des filtres téflons ou polycarbonates qui ont des propriétés permettant de minimiser des artefacts pouvant être occasionnés lors des analyses des ions. Le troisième impacteur équipé de filtres Nucléopore est dédié aux études toxicologiques. Celles-ci seront *a posteriori*, effectuées *in vitro* sur des cellules épithéliales humaines avec mise en contact avec ces particules collectées sur des filtres de diamètres 47 et 70 mm en polycarbonate (Nuclepore, Whatman). Ce type de filtre de nature hydrophobe minimise les artefacts positifs liés à l'adsorption de gaz. De plus ils permettent un très bon détachement des particules lors de la sonication qui est nécessaire pour constituer les suspensions particulières à appliquer sur les cellules.

La seule difficulté de collecte réside au niveau du choix des faces à exposer : il convient d'exposer la face brillante. Les filtres nuclepores sont pesés avant et après échantillonnage, puis conservés individuellement dans des boîtes de pétri.

Le collecteur de particules qui a été retenu pour nos expériences est un collecteur de particules DGI-1570 (Dekati Gravimetric Impactor), simple d'utilisation et permettant l'obtention d'un filtre homogène.

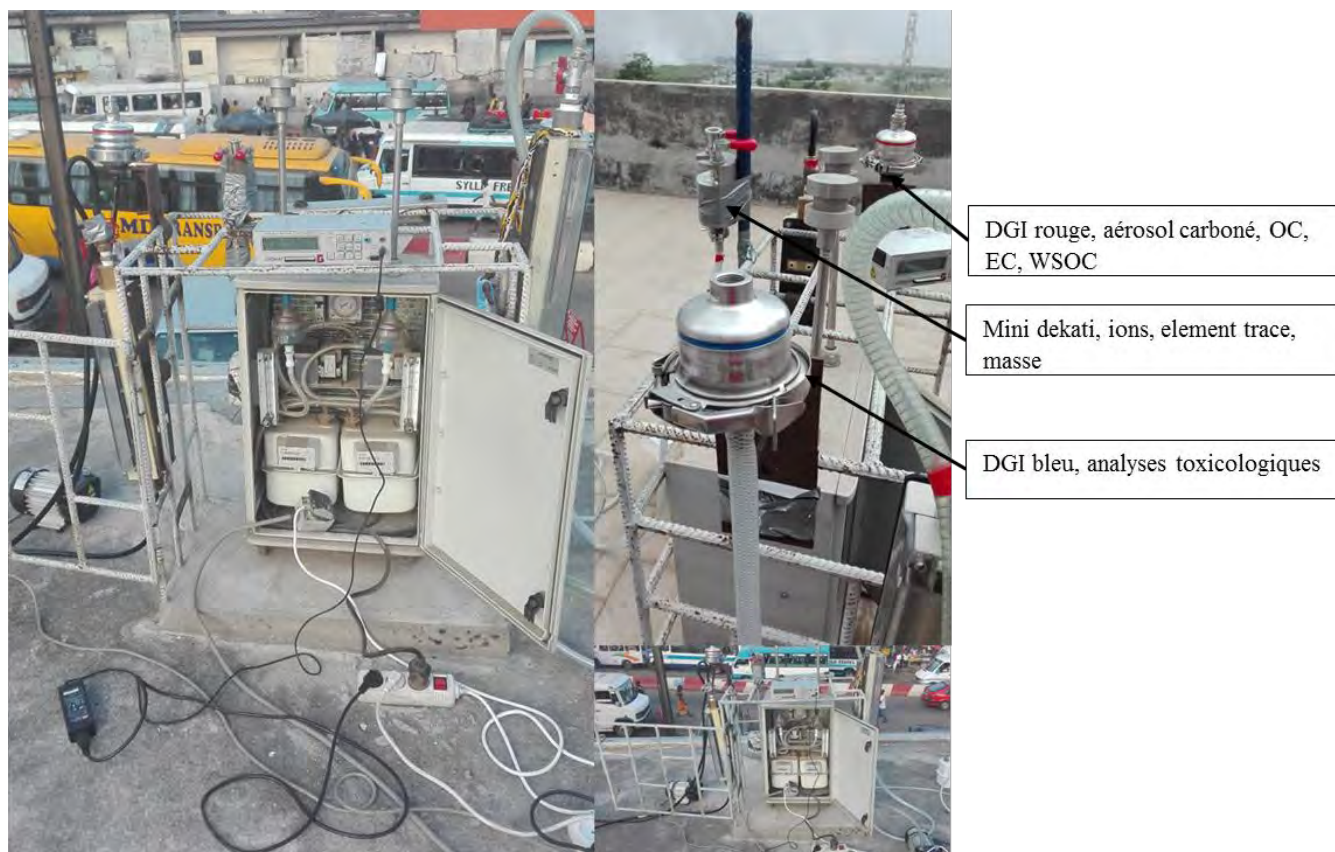


Figure II. 12: Dispositif pour la collecte d'aérosols atmosphériques avec discrimination en taille et en composition chimique.

On a utilisé 2 différents DGI reposant sur le même principe.

- ✓ Le DGI (Bleu) a 4 étages d'impaction avec des filtres de 47 mm de diamètre plus un filtre absolu de 70 mm de diamètre. Sur les différents étages de cet impacteur sont posés les filtres nuclépores destinés à l'étude toxicologique. Ce modèle collecte les particules suivant 5 fractions de taille, soit $2,5\ \mu\text{m}$; $1\ \mu\text{m}$; $0,5\ \mu\text{m}$; $0,2\ \mu\text{m}$; $< 0,2\ \mu\text{m}$;
- ✓ Le DGI (Rouge) a 3 étages d'impaction avec des filtres de $\varnothing$: 47 mm plus un filtre absolu de $\varnothing$: 70 mm). Dans nos expériences, cet impacteur a été monté avec des filtres en quartz. Les 4 fractions de taille collectées ici sont : $2,5\ \mu\text{m}$; $1\ \mu\text{m}$; $0,2\ \mu\text{m}$ et $< 0,2\ \mu\text{m}$ (Figure II.13) ;
- ✓ Le 3^{ème} impacteur utilisé est le mini Dekati PM-2,5/PM-1/PM-0,1. C'est un impacteur à 3 ou 4 étages pour étudier l'aérosol suivant 3 ou 4 fractions de tailles différentes suivant la configuration choisie (Figure II.15). Le premier étage PM_{2,5} collecte les particules supérieures à $2,5\ \mu\text{m}$, l'étage PM₁ collecte les particules plus petites que $2,5\ \mu\text{m}$ mais plus grosses que $1\ \mu\text{m}$, et l'étage PM_{0,1} collecte les particules entre $0,1\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$.

- ✓ Enfin, un étage dit de filtration permet de collecter toute la fraction de particules inférieures à $1\ \mu\text{m}$ (figure II.14).

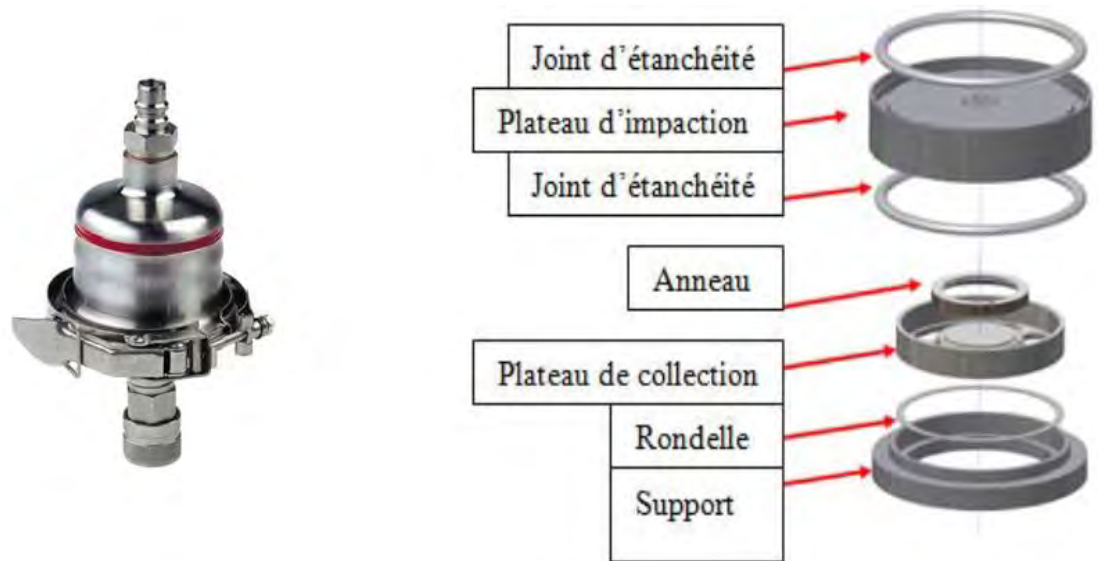


Figure II. 13: Photographies d'un collecteur de particules: impacteur DGI (à gauche), et de la composition d'un étage de l'impacteur (à droite).

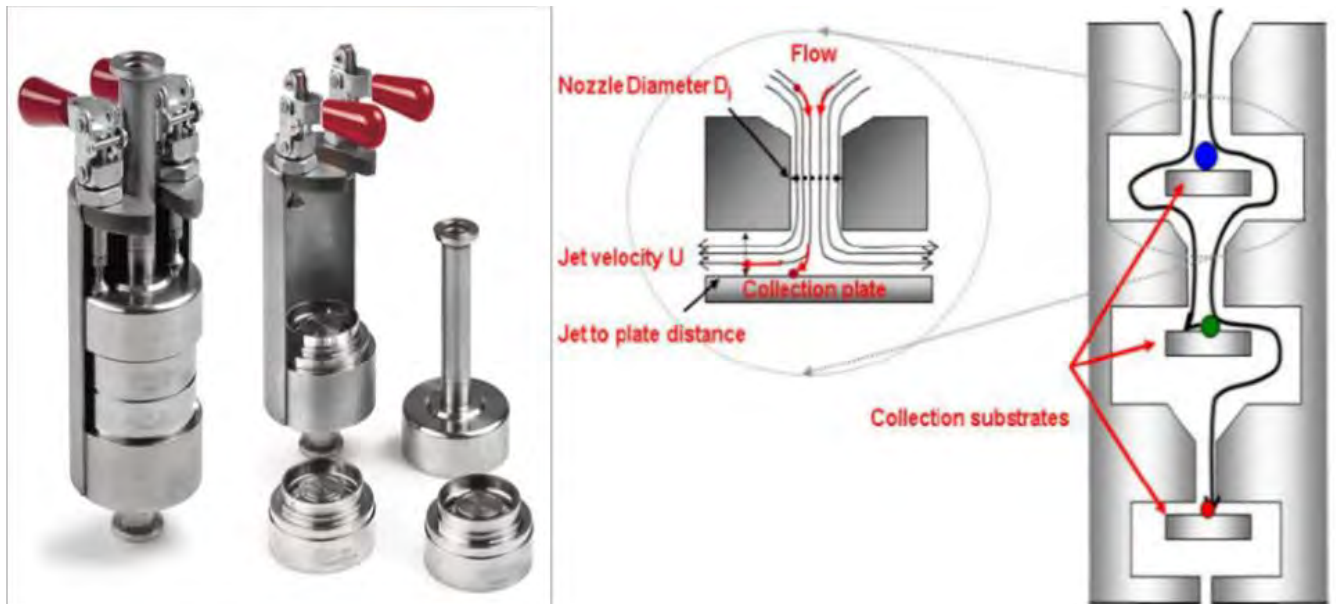


Figure II. 14: Photographie de l'impacteur manuel Dekati à 3 étages et son principe de collecte des particules. Modèle : Impacteur PM-10 / PM-2.5 / PM-1 ou PM-2.5 / PM-1 / PM-0.1 Fabricant : DEKATI.

II.1.2.2 Séries collectées

Le tableau II.1 présente l'ensemble des expériences menées sur les 4 sites à Abidjan et à Cotonou (dates et heures), en Juillet 2015, Juillet 2016, Janvier 2016 et en Janvier 2017.

Les prélèvements ont été réalisés sur une durée de 3h calées sur la période où les émissions sont les plus intenses et pendant 3 jours successifs.

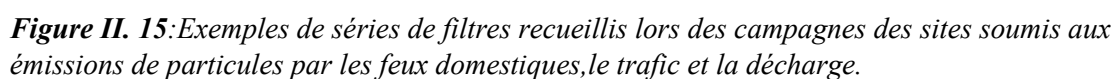
Comme précisé dans le tableau II.2 qui résume le nombre d'échantillons valides pour l'ensemble des expériences, ce sont en tout 564 échantillons qui vont subir différentes analyses chimiques.

Tableau II. 1: Dates et heures de prélèvement lors des campagnes intensives du programme DACCIWA.

	SAISON HUMIDE					
	CAMPAIGNE 1-Juillet 2015			CAMPAIGNE 2-Juillet 2016		
	1 ^{er} JOUR	2 ^{ème} JOUR	3 ^{ème} JOUR	1 ^{er} JOUR	2 ^{ème} JOUR	3 ^{ème} JOUR
AFD	9H35-12H20	9H39-12H30	8H32-11H04	9H50-11H30	9H03-10H15	8H35-9H34
	20/07/2015	21/07/2015	22/07/2015	04/07/2016	05/07/2016	06/07/2016
AT	19h10-22h	16h11-19h31	18h23-20h24	14H56-17H57	13H53-16H50	13h25-16h25
	20/07/2015	21/07/2015	22/07/2015	04/07/2016	05/07/2016	07/07/2016
AWD	14h28-17h03		13h07-16h00	8H45-12H01	8h34-12h02	12h27-16h45
	20/07/2015	21/07/2015	22/07/2015	07/07/2016	08/07/2016	08/07/2016
CT	07h47-10h47	07h40-11h05	7h47-11h27	11H00-14H00	9h28-12h29	9h52-13h05
	27/07/2015	28/07/2015	29/07/2015	11/07/2016	12/07/2016	13/07/2016
	SAISON SECHE					
	CAMPAIGNE 3-Janvier 2016			CAMPAIGNE 4-Janvier 2017		
	1 ^{er} JOUR	2 ^{ème} JOUR	3 ^{ème} JOUR	1 ^{er} JOUR	2 ^{ème} JOUR	3 ^{ème} JOUR
AFD	9H01-12H00	9H04-12H04	8H46-11H46	10h11-12h 34	9h 25	10h-13h
	07/01/2016	08/01/2016	09/01/2016	10/01/2017	11/01/2017	12/01/2017
AT	13H57-18H30	15H45-18H45	16H02-19H02	15h30-18h30	15h18h	16h22-19h22
	07/01/2016	08/01/2016	09/01/2016	10/01/2017	11/01/2017	12/01/2017
AWD	9h30-12h30	15h55-15h55	12h53-15h53	10h 27-13h30	14h11-17h30	10h30-13h30
	10/01/2016	10/01/2016	11/01/2016	13/01/2017	13/01/2017	15/01/2017
CT	9h03-12h03	8h14-11h15	8h37-11h37	9h55-12h55	9h06-12h00	9h20-12h20
	13/01/2016	14/01/2016	15/01/2016	05/01/2017	06/01/2017	07/01/2017

Tableau II. 2:Caractéristiques de l'échantillonnage sur chacun des sites.

	Saison Humide 2015				Saison Humide 2016			
	AFD	AT	AD	CT	AFD	AT	AD	CT
Période	20-22 Juillet 2015			24-26 Juillet 2015	04-06 Juillet 2016		07-08 Juillet 2016	11-13 Juillet 2016
Nombre de jours	3	3	2	3	3	3	3	3
Nombre de d'échantillons valides	36	36	24	36	36	36	36	36
% d'échantillons valides	100	100	100	100	100	100	100	100
Nombre de blancs	3	3	3	3	3	3	3	3
	Saison Sèche 2016				Saison Sèche 2017			
	AFD	AT	AD	CT	AFD	AT	AD	CT
Période	07-09 Janvier 2016		10-11 Janvier 2016	13-15 janvier 2016	10-12 Janvier 2017		13-15 Janvier 2017	05-07 Janvier 2017
nombre de jours	3	3	3	3	3	3	3	3
Nombre de d'échantillons valides	36	36	36	36	36	36	36	36
% d'échantillons valides	100	100	100	100	100	100	100	100
Nombre de blancs	3	3	3	3	3	3	3	3



II.1.3 Méthodes et techniques analytiques des particules

Contrairement à l'analyse de gaz, il n'existe pas de méthodes bien adaptées à l'analyse de certains composés de l'aérosol. Les analyses sont différées dans le temps par rapport à la phase de collecte de l'échantillon. Afin de déterminer leurs compositions chimiques et d'identifier leurs caractéristiques, l'ensemble des échantillons individuels ont subi différentes analyses chimiques. Dans cette partie vont être développées les différentes techniques en présentant à chaque fois le principe, le protocole et les conditions opératoires. Pour chaque analyse effectuée, les filtres préalablement pesés, sont découpés à l'aide de poinçonneurs en acier inoxydable et de paires de ciseaux en céramique.

II.1.3.1 Masse de l'aérosol

Cette mesure est réalisée à l'aide d'une microbalance Sartorius (modèle MC21S, de précision $1\mu\text{g}$) (figure II.16). La salle de pesée est à température et humidité relative constante. La balance est placée sur une table en granit équipée d'amortisseurs afin de l'isoler des perturbations mécaniques. Les filtres à peser restent dans la salle à peser pendant au moins 24 h dans un dessiccateur contenant du silicagel afin de limiter la capture d'eau par les aérosols hygroscopiques.



Figure II. 16: Microbalance Sartorius (modèle MC21S, de précision $1\mu\text{g}$) utilisée pour la pesée des filtres, avec a) une vue de la salle thermostatée, b) une vue du plateau de la balance et une vue c) de la microbalance équipée d'un champ U pour éliminer les charges électrostatiques.

Après conditionnement du filtre, à température et à humidité constantes, on procède à une pesée pour connaître la quantité en masse d'aérosols déposée sur le filtre. 3 mesures gravimétriques en moyenne sont réalisées pour chaque filtre avec des différences de masse qui ne doivent pas dépasser 5 g. L'erreur sur une pesée est généralement inférieure à 5% de la masse. Cette technique de pesée est la moins coûteuse et la plus rapide, mais elle peut comporter des erreurs de conditionnement se produisant entre l'échantillonnage sur le terrain et la pesée de retour au laboratoire.

Les filtres sont pesés avant et après échantillonnage. La différence donne la masse de l'aérosol collectée.

II.1.3.2 Analyse des ions

La méthode utilisée pour analyser les ions solubles est la chromatographie ionique qui permet l'analyse rapide de tous les ions, simultanément.

Principe

Le principe de la chromatographie ionique consiste à séparer les composés d'intérêt ou analytes, à les identifier et ensuite à les quantifier généralement à travers une méthode spectroscopique.

Cette méthode est basée sur le mouvement d'un échantillon dissous par une phase mobile appelée éluant à travers une phase stationnaire. Cette phase stationnaire ou fixe, est généralement collée sur une surface intérieure ou plane d'une colonne. Elle retient les substances contenues dans l'échantillon dilué (faiblement ou fortement). Cette rétention dépend de l'intensité des forces d'interactions de faible énergie réalisées entre les différentes espèces moléculaires et la phase fixe. L'absorption, la désorption ou la solubilité différente des composés permet la séparation de ces composants, qui sont entraînés par la phase mobile, dans chaque phase. Les vitesses caractéristiques des composés de l'échantillon, liées à la nature de la phase mobile et de la phase stationnaire, permet de les séparer, et les identifier.

L'échantillon est analysé est la plupart du temps analysé par comparaison avec les résultats de l'analyse d'une solution-étalon.

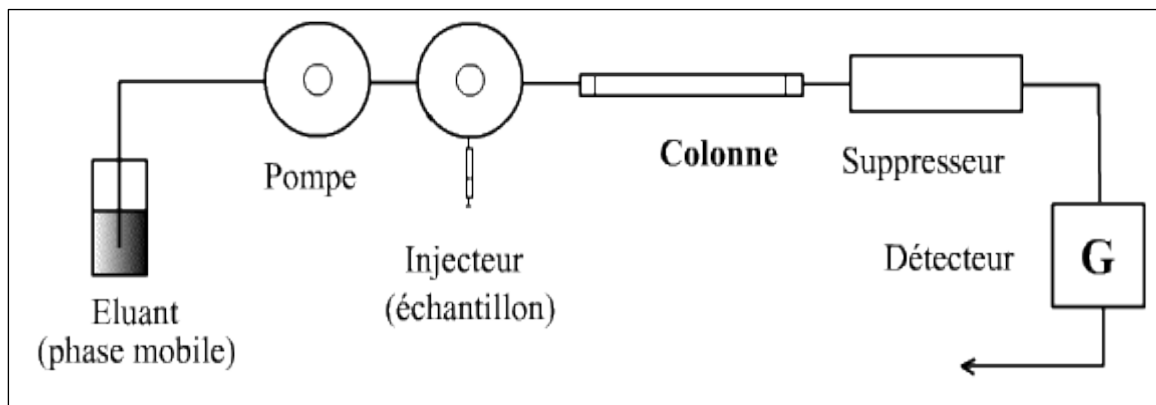


Figure II. 17: Schéma simplifié du principe de la chromatographie ionique.

Le pôle d'analyse du Laboratoire d'Aérodologie possède 4 chromatographes de modèle Thermo Dionex DX 500, couplé à Dionex® ICS 1000, ICS 1100 et ICS 5000, muni de suppresseurs électrochimiques et d'une détection conductimétrique (Figure II.18).

- **Conditions opératoires**

Le mode opératoire de l'analyse par chromatographie ionique utilisé pour cette étude a été largement décrit dans des études antérieures (Adon et al., 2010 ; Galy-Lacaux et Modi, 1998 ; Hodgkins et al., 2011). Brièvement, la première étape porte sur l'extraction de la fraction hydrosoluble qui s'effectue dans 6 ou 10 ml d'eau purifiée (eau Milli-Q® à la résistivité contrôlée de 18,2MΩ). Pour ce faire, les filtres Zefluor sont mis à tremper au bain à ultrasons dans des fioles en Téflon pendant au moins une heure. Les filtres sont ensuite retirés des fioles et les solutions sont stockées au réfrigérateur jusqu'à leur analyse. L'analyse par chromatographie se fait dans les jours suivant l'extraction. L'analyse cationique (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) est réalisée à l'aide d'un chromatographe DIONEX DX1100 comprenant une pompe à gradient, un conductimètre, un générateur d'éluant et un passeur automatique. L'analyse est effectuée avec un éluant à 20mM de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MSA) à l'aide d'une boucle d'injection et d'un système précolonne/colonne. Les anions majeurs (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) et certains composés organiques légers (acétate, formate, propionate, pyruvate, méthanesulfonate, oxalate, ...) sont caractérisés par l'analyse anionique. Cette analyse est réalisée à l'aide des chromatographes DIONEX ICS1000 et DIONEX ICS 500+. Les différents chromatographes utilisés au LA et leurs paramètres analytiques sont résumés dans le tableau II.3.

Tableau II. 3: Chromatographes du LA et les paramètres analytiques.

Appareils (logiciel d'exploitation)	Espèces analysées	Colonnes (4mm) (Durée d'analyse)	Suppression	Composition de l'éluant (débit)
DIONEX ICS 1100 + passeurd'échantill ons AS50 (Chromeleon 6.6)	Cations : Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Mn^{2+}	Echange Ionique CG12A + CS12A (14min)	Autosuppression DIONEX CERS 500	Mode isocratique 20 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MSA) (2mL/min)
DIONEX ICS 1000 + Passeur d'échantillons AS 40 (Chromeleon 6.6)	Anions inorganiques : NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^-	Echange Ionique AG4A-SC + AS4A-SC (14min)	Autosuppression DIONEX AERS 500	Mode isocratique 1.8 Mm CO_3^{2-} /1.7mM HCO_3^- (2mL/min)
DIONEX ICS5000+ (Chromeleon 7.2)	Anions: Acétate, Propionate, Formate, Oxalate, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	Echange Ionique AG11 +AS11 (19min)	Autosuppression DIONEX AERS 500	Mode gradient 90% H_2O + 10 % NaOH (15min) 89% H_2O + 11% NaOH 100 Mm (4min) (1mL/min)
DIONEX ICS 5000 + (Chromeleon 7.2)	Carbonates	Exclusion Ionique ICE-ASI (15min)	Sans suppression	Mode isocratique 100% H_2O (1mL/min)

Des standards préparés à partir des solutions et filles, de concentrations de 10 ppb à 2 ppm (espèces inorganiques) et de 0,5à 30 ppb (espèces organiques) permettent de calibrer des systèmes anioniques/cationiques. La sensibilité des analyses ioniques est de l'ordre de 0,1ppb, et les valeurs de blanc (blanc d'analyse + blanc defiltre) n'excèdent pas 30ppb pour chaque ion. Enfin, l'incertitude de mesure est inférieure à 5%.

Le laboratoire de chimie du LA participe au programme d'inter comparaison pour le contrôle de qualité de données depuis 1996 organisé par le programme WMO/GAM (World Meteorological Organisation/ Global Atmosphere Watch). L'évaluation est réalisée deux fois par an. Les résultats sont accessibles à l'adresse <http://www.qasacamericas.org/> sous la référence 700106. Ces résultats montrent une précision analytique des différents paramètres du système avec une incertitude maximale de $\pm 5\%$ (Laouali et al., 2012). La figure II.19 présente les résultats des récentes participations (2014-2018) du LA.



Figure II. 18:L'ensemble des chromatographes ioniques Thermo Dionex utilisés pour l'analyse des échantillons dans le cadre du programme DACCIIWA : a) ICS 1100, b) ICS 1000, c) DX 500 et d) ICS 5000.

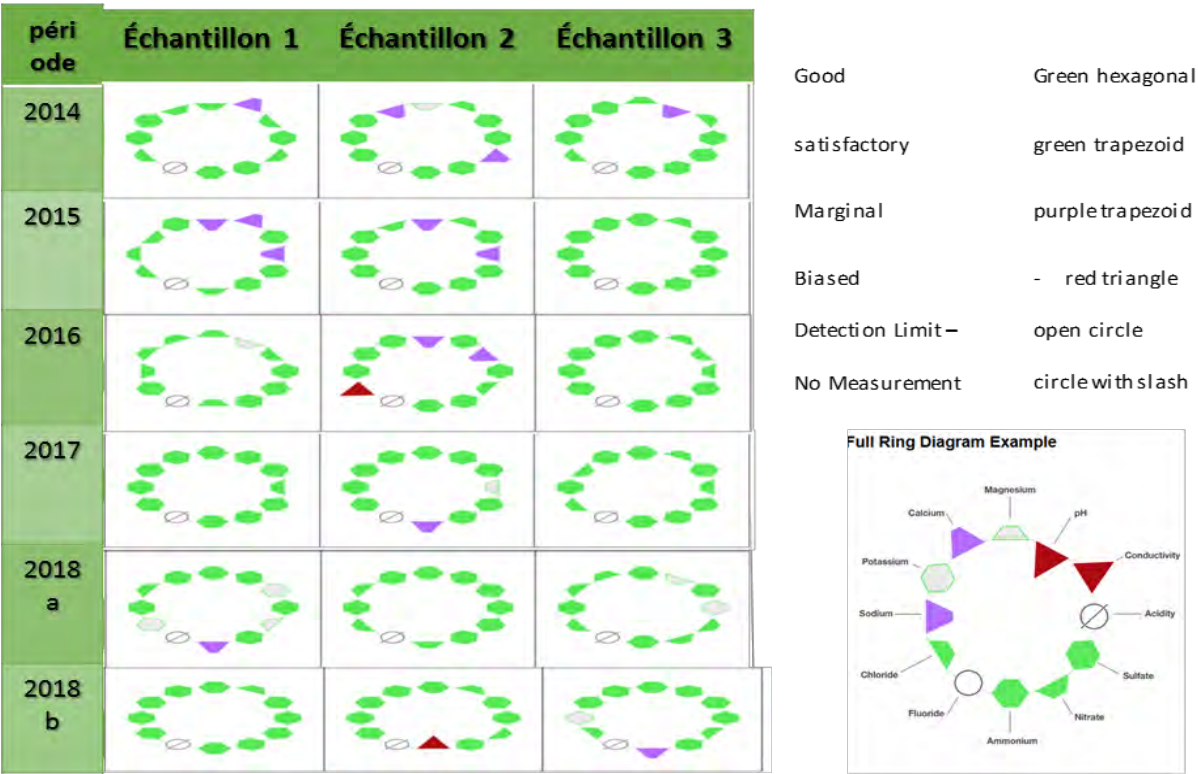


Figure II. 19:Diagrammes en anneaux présentant les résultats du laboratoire analytique du LA aux programmes d'inter comparaison WMO/GAW de la période (2014-2018).

II.1.3.3 Analyse de l'aérosol carboné

La détermination des fractions carbonées (OC et EC) collectées sur filtres est sujette à débat au sein de la communauté scientifique. Dans les laboratoires de recherche et d'analyses, les méthodes les utilisées sont basées sur les propriétés thermiques ou les propriétés thermo-optiques des particules carbonées. Ces différentes méthodes reposent sur les propriétés physiques des aérosols carbonés : les propriétés de corps noir de BC pour la méthode optique, le caractère réfractaire de BC pour la méthode thermique.

Le Laboratoire d'Aérologie utilise à la fois ces deux propriétés à l'aide de mesures thermiques (méthode Cachier, IR) et thermo-optiques (DRI). Cette approche est intéressante car il n'existe pas aujourd'hui de méthode normalisée pour l'analyse des aérosols carbonés sachant que la discrimination entre EC et OC est rigoureusement liée de la méthode utilisée (Schmid et al., 2001). Si la méthode thermo-optique est la plus utilisée à l'échelle internationale, elle est peu adaptée pour les filtres prélevés par impacteur aux surfaces d'aérosol inhomogènes. La méthode thermo-optique pourrait être utilisée pour une inter comparaison.

Nous allons décrire brièvement les différentes techniques utilisées pour cette étude (tableau II.4).

Tableau II. 4: méthodes d'analyse du carbone particulaire

Methode analytique	Thermique	Optique	Thermo-optique	
Mesure effectué/Propriété	Thermique/ refractaire	Optique Absorption/absorption	Thermal Transmittance (TOT)	Optique Reflectance (TOR)
Caractéristiques	Pas de correction optique pour la pyrolyse. Placé sous oxygène pour réduire la carbonisation de l'OC.	Mesure uniquement de la quantité de EC présente, pas de mesure pour TC, OC Méthode à compléter	Utilise uniquement la transmission pour la correction optique. pas de la carbonisation.	Utilise la réflexion pour la correction optique. pas de la carbonisation
Principes	Echantillons placés dans des fours préchauffés. Paramètres déterminants et spécifiques de chaque protocole (Le gaz vecteur, le temps de précombustion, la température)	Mesure de l'absorption de la lumière par le EC. Cette quantité est proportionnelle à la concentration EC (méthode non destructive)	Filtre chauffé par paliers croissants pendant une durée déterminée. D'abord sous atmosphère inerte (Hélium pur) pour obtenir OC puis sous mélange He/O ₂ pour mesurer le EC	

Ces mesures ont été faites à partir de prélèvements réalisés sur filtres en quartz qui ont au préalable été chauffés à 450°C pendant 48 heures avant utilisation.

L'échantillonnage ayant été fait par une méthode d'impaction, la collection des particules sur les filtres ne se fait pas de façon homogène : elle apparaît sous forme de plusieurs petites taches à la surface des filtres.

Cette hétérogénéité du dépôt peut rendre difficile la séparation du filtre en plusieurs parties contenant plus ou moins la même quantité de matière, lorsque l'on souhaite le fractionner pour réaliser d'autres analyses. Néanmoins, la géométrie des tâches, à la surface des filtres échantillonnés décrit des axes de symétrie permettant de découper le filtre en plusieurs parties équivalentes.

a) Mesure thermique de EC et OC

L'analyseur de carbone particulaire est un G4 ICARUS de marque BRUKER (Figure II.20). Cette méthode a pour principe de mesurer le carbone total ($TC = EC + OC$) et le carbone suie (EC) sur des portions du même filtre. Le filtre dédié à l'analyse du carbone total est analysé directement tandis que celui dédié au EC est d'abord soumis à une étape de précombustion (figure II.20) à 340°C pendant 2 heures, sous flux d'oxygène afin d'éliminer le carbone organique. La composante carbone organique est alors calculée comme la différence entre TC et EC, selon la méthode de séparation EC et OC décrite dans Cachier et al. (1989). L'analyse de la teneur en carbone des deux portions est effectuée par méthode infrarouge. L'incertitude sur la mesure est estimée à moins de 10% avec une limite de détection de l'appareil de l'ordre de 3 µgC. Cette incertitude tient compte en particulier de la valeur à blanc de l'instrument, proche de 1 µgC.

Précisons que des solutions de saccharose sont utilisées pour calibrer et étalonner la mesure de EC et TC avant chaque série d'analyse.

Les limites inférieures quantifiables (LQIs) des méthodes de combustion du carbone dépendent de la teneur variable en carbone du filtre à quartz vierge ainsi que de la méthode d'analyse et de l'état de l'analyseur lui-même.

Dans le cadre du contrôle qualité de la méthode thermique et de l'étalonnage des instruments, des ébauches de filtres sont analysés pour les échantillons à faible teneur en carbone ($< 25\mu\text{gC}$) et à forte teneur en carbone ($> 25\mu\text{gC}$).

L'étalonnage de l'instrument consiste à injecter manuellement de la solution de saccharose dans l'analyseur avant un cycle d'analyse. Généralement, pour les deux types d'étalonnages du carbone (faible et forte masse de carbone), une bonne corrélation entre les masses de saccharose

mesurées et les masses des échantillons, avec un rapport proche de l'unité indique un excellent étalonnage des instruments. Les limites de détection inférieures sont enregistrées pour l'analyseur de carbone avec une incertitude de 5 % obtenue avec la méthode thermique (Doumbia et al., 2012).

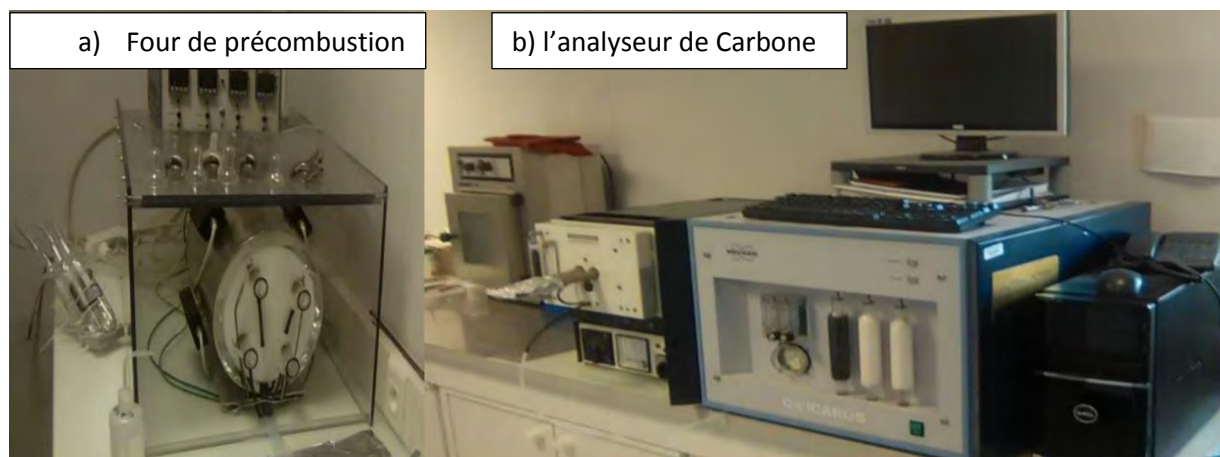


Figure II. 20: Dispositif pour l'analyse thermique a) le four de précombustion destiné à l'analyse de EC et b) l'analyseur de Carbone Total.

b) Mesure thermo-optique de EC et OC

Les méthodes thermo-optiques varient selon les modalités d'analyses utilisées et décrites ci-après. Notons que cette technique d'analyse est destinée à la détermination des aérosols carbonés, analyse technique « consensuelle » associée à la fois une mesure thermique et une mesure optique suivant les propriétés physiques de l'aérosol. Cette méthode a été détaillée par Chow et al. (1993) et NIOSH (1998). Brièvement, la succession de paliers de température, sous atmosphère inerte puis oxydante associée à une mesure optique de l'opacité du filtre pendant l'analyse permet la séparation du carbone organique et du carbone élémentaire des particules prélevées sur filtre. Cette méthode est basée sur le fait que EC et OC se volatilisent à des températures différentes (Fung et al, 2002). L'analyse optique permet également de corriger les artefacts issus de la pyrolyse du carbone organique lors de la première phase sous atmosphère inerte. Chaque fraction volatilisée est oxydée en CO_2 dans un four de MnO_2 . En fonction de l'instrument utilisé, la masse de carbone correspondante est ensuite quantifiée soit directement par absorption infrarouge « DRI Thermal Optical Carbon Analyser » soit par FID (détecteur à ionisation de flamme), après réduction en CH_4 dans un méthaniseur de Ni « Sunset OC-EC Instrument ».

La méthode thermo-optique utilisée par le laboratoire d'aérologie et que nous avons appliqué est la méthode IMPROVE : (Interagency Monitoring of PROtected Visual Environments) (Fung et al., 2002).

Les paliers de température utilisés sont présentés sur la figure II.22 et la spéciation OC/EC se fait en considérant le signal Réfléchi (TOR Thermo Optical Reflectance).



Figure II. 21: Illustration de l'analyseur de carbone suivant la méthode thermo-optique (DRI).

L'échantillon est d'abord brûlé sous atmosphère inerte (He pur = gaz vecteur) à différents paliers de températures. Il y a libération de composés organiques et formation de carbone suie à cause du « charring » qui sont transportés par un flux d'hélium à travers un four oxydant (lit de MnO_2) pour la formation du CO_2 . Le flux passe ensuite dans un méthaniseur, est mélangé à l'hydrogène, et le CO_2 est réduit en CH_4 par une réaction catalysée par du nickel. La quantité de méthane formée est détectée par un FID (Flame Ionisation Detector). Cette quantité de méthane est convertie en masse de carbone en utilisant le coefficient d'étalonnage. La masse de carbone organique détectée correspond à la somme de OC1, OC2, OC3, OC4 et la partie « charring » sur le thermogramme.

Dans une deuxième étape, on se place dans le milieu où le gaz vecteur utilisé est un mélange He (98%) / O_2 (2%). L'oxygène présent permet de brûler EC et de mesurer le « charring » formé lors de l'étape précédente. La quantité de carbone dégagée est mesurée comme précédemment (oxydation en CO_2 , réduction en CH_4 , détection FID et conversion en carbone). La masse de carbone détectée correspond aux pics EC1, EC2, EC3 moins la partie « charring » sur le thermogramme.

Il est à noter que la quantité de carbone détectée pour OC et EC est représentée graphiquement par des pics dont la surface est proportionnelle à la quantité de méthane détectée.

La courbe d'étalonnage est réalisée par injection de gaz contenant une quantité connue de méthane ou par réalisation d'un dépôt de sucrose à la surface d'un filtre. C'est le rapport entre l'analyse de l'étalon (gaz ou sucrose) et le pic d'étalonnage interne qui permet de calculer le coefficient de proportionnalité entre l'aire des pics et la quantité de carbone correspondante.

La méthode DRI est capable de mesurer des valeurs de carbone variant de 0,05 à 750 $\mu\text{g C/cm}^2$ et ses limites de détection sont les suivantes : $0,41 \pm 0,2 \mu\text{g OC/cm}^2$; $0,03 \pm 0,2 \mu\text{g EC/cm}^2$; $0,44 \pm 0,2 \mu\text{g TC/cm}^2$. Ces limites correspondent aux niveaux de blanc typiques. Ces filtres blancs peuvent absorber les vapeurs organiques pendant le transport et le stockage. Ainsi, la LQL d'analyse d'un ensemble particulier de filtres dépend du nombre de blancs analysés et de la variabilité des résultats de ces blancs.

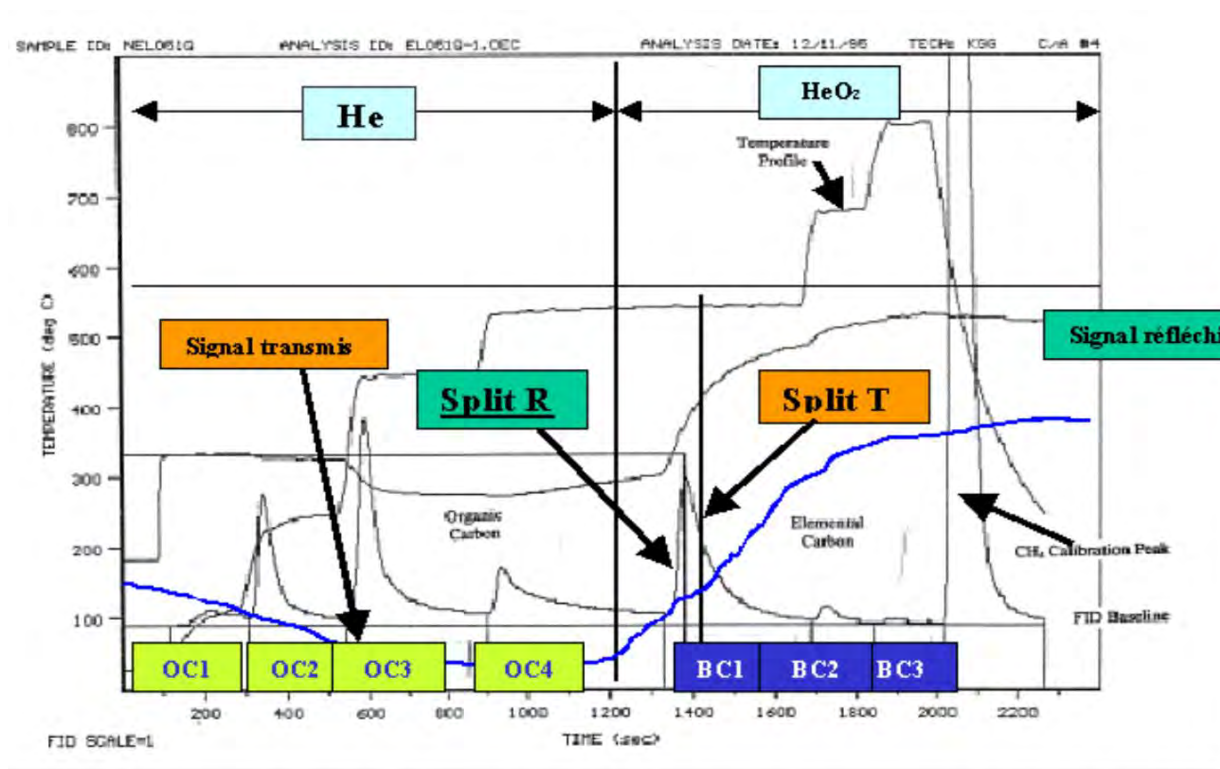


Figure II. 22: Mesure thermo-optique des composantes organique (OC), carbonates (CC), carbone élémentaire (EC). Thermogramme caractéristique.

Pour les dépôts homogènes, la précision est généralement inférieure ou égale à 5%. Pour les répliques de dépôts non homogènes, elle peut varier jusqu'à 30%. La précision des résultats d'analyse carbonate est d'environ 10%. La précision de la séparation entre la fraction de carbone organique et la fraction de carbone élémentaire dépend de la vitesse à laquelle le laser augmente au moment du fractionnement et du fait que le fractionnement se situe au milieu d'un pic de carbone important ou non.

En général, les temps de passage relatifs du laser sont reproductibles en 10 secondes et les écarts dans les temps de passage calculés sont inférieurs à 5 % de la quantité totale de carbone mesurée.

La précision de la méthode de réflectance thermique/optique pour le carbone total déterminée en analysant une quantité connue de carbone se situe entre 2 et 6 % (Rau, 1986). La précision de la répartition du carbone organique/élémentaire est comprise entre 5 et 10%.

c) Intercomparaison des deux méthodes : Thermique et Thermo-optique

Pour évaluer l'incertitude des mesures de la teneur en aérosol carboné, une intercomparaison entre la méthode thermique (Coulo) et la méthode Thermo-Optique Réflectance (TOR), a été effectuée à partir des échantillons prélevés sur nos sites de combustion (Abidjan feux Domestiques, Abidjan Décharge, Abidjan trafic, et Cotonou trafic) par la technique d'impaction. Les filtres quartz de 70 mm de diamètre étaient séparés en deux poinçons de 0,5 cm². L'un a été analysé à l'aide du protocole TOR, le second analysé par la méthode thermique. Les valeurs de TC, EC, et OC obtenues par la méthode TOR étaient proches de celles mesurées par la méthode thermique dans l'ensemble des échantillons de nos sites, avec un coefficient de corrélation de 0,8 et une pente proche de l'unité (Figure II.23). Ces résultats sont conformes à celles qui sont rapportées dans la littérature pour les zones urbaines.

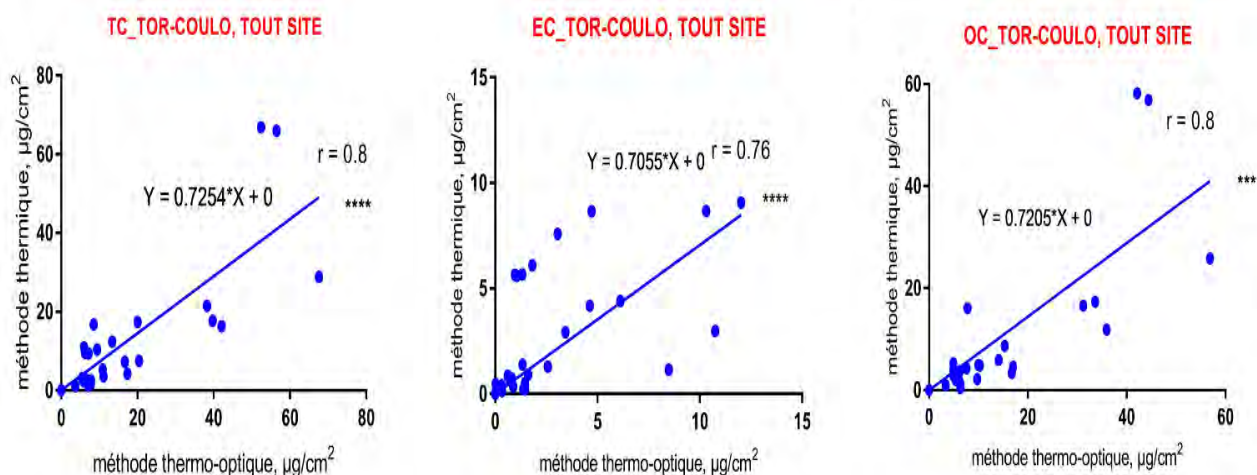


Figure II. 23: Comparaison entre les méthodes TOR et thermique pour TC, EC et OC sur la période d'étude pour l'ensemble des sites de l'étude.

Les figures (figure II.24 et figure II.25) comparent les résultats des deux types de méthodes d'analyse utilisés (thermiques et thermo-optiques (TOR)) pour TC, OC et EC.

Nous avons testé un nombre relativement faible d'échantillons lors de cette étude d'intercomparaison ; il faut donc être très prudent sur l'interprétation des résultats issus de l'étude des corrélations.

Des différences sont observées entre les deux méthodes concernant TC, EC et OC.

Pour les échantillons du site d'Abidjan feux domestiques et ceux de la décharge d'Abidjan, les valeurs de TC et de OC de la méthode thermique sont de 0,8 à 0,94 fois les valeurs de TC et de OC du TOR, contre 0,5 pour les échantillons des sites trafic d'Abidjan et de Cotonou (figure II.24 et figure II.25). Ceci implique qu'en dépit des différences concernant la correction de la carbonisation dans la méthode de TOR et les différents protocoles de température, les deux méthodes sont comparables pour l'analyse de TC et OC ($r = 0,5-0,99$).

Comme le montre la figure II.24 et la figure II.25, les valeurs de EC dépendent de la méthode d'analyse des particules, et les différences dépendent de la source étudiée. Les valeurs de EC mesurées par la méthode TOR sont supérieures à celles obtenues par la méthode thermique pour le site ADF alors qu'elles sont inférieures pour les échantillons des autres sites.

Le rapport entre le EC du thermique et EC de la méthode TOR est de 1,9 pour les échantillons de la décharge d'Abidjan, 1,1 pour les échantillons d'Abidjan trafic et 1,3 pour ceux de Cotonou trafic ($r = 0,9$). Ces résultats sont comparables à ceux trouvés par Doumbia (2012) sur des sites trafic notamment à Dakar (1,03) et à Bamako (1,29).

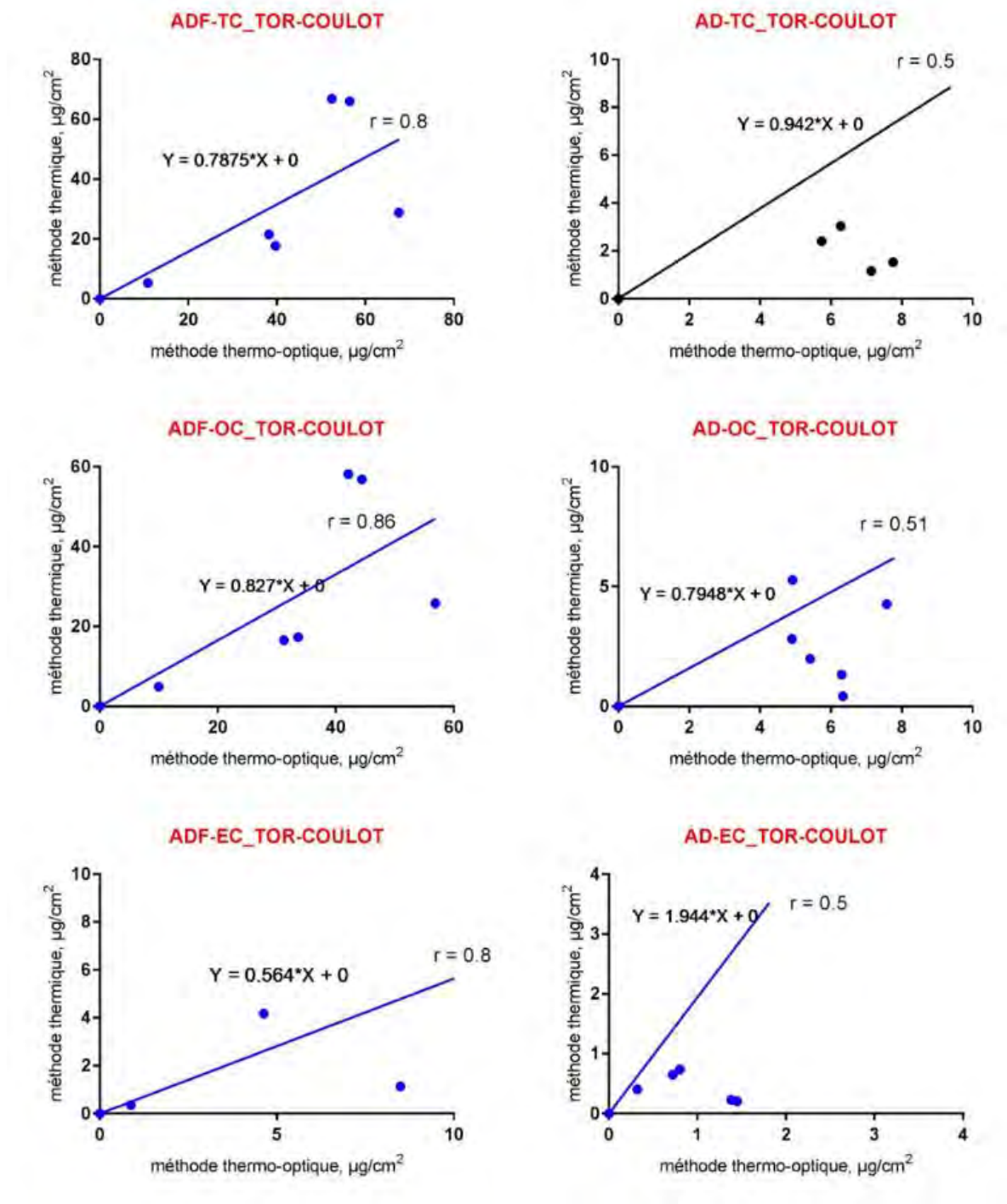


Figure II. 24 : Comparaison entre les méthodes TOR et thermique pour TC, EC et OC sur les sites Abidjan Feux Domestiques (AFD) et Abidjan Décharge (AD).

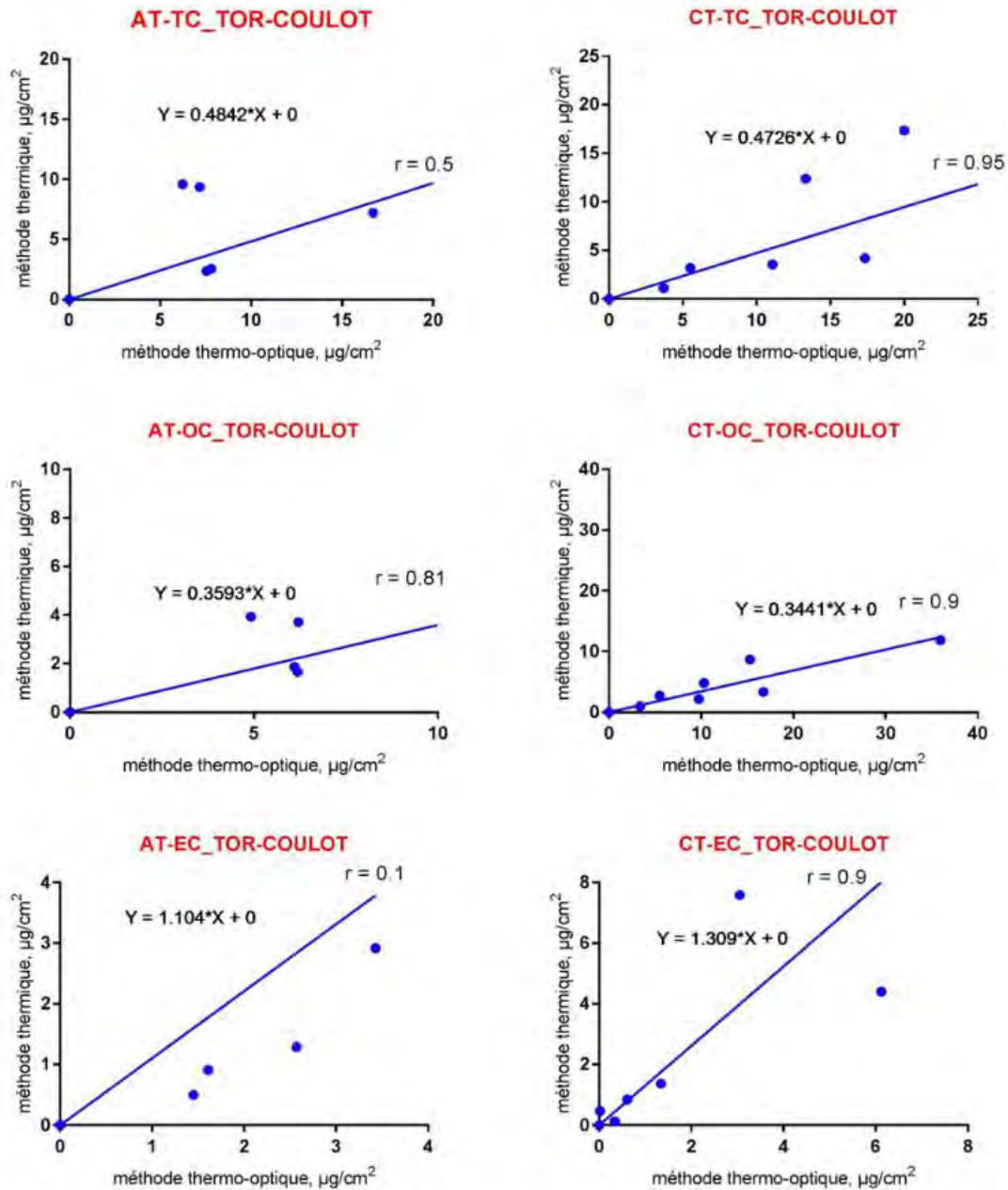


Figure II. 25: Comparaison entre les méthodes TOR et thermique pour TC, EC et OC sur les sites Abidjan Trafic (AT) et Cotonou Trafic (CT).

Des résultats de EC comparables, ont été trouvés sur des sites trafic utilisant le diesel par Hitzenberger (2006) avec des méthodes différentes. Ces résultats sont cohérents avec le fait que les échantillons du trafic d'Abidjan et celui de Dakar ont été fortement impactés par les émissions de diesel. Ces résultats indiquent que les écarts entre ces deux méthodes analytiques sont plus importants à CT qu'à AT.

Si l'on compare à présent les résultats pour les campagnes CP2, CP3 et CP4, les résultats montrent que les concentrations de EC obtenues par la méthode thermique sont équivalentes à celles obtenues par la méthode TOR pour la CP4 alors que qu'elles sont inférieures pour CP2 et CP3 qui présentent des résultats très similaires (figure II.26). Il en est de même pour OC et TC.

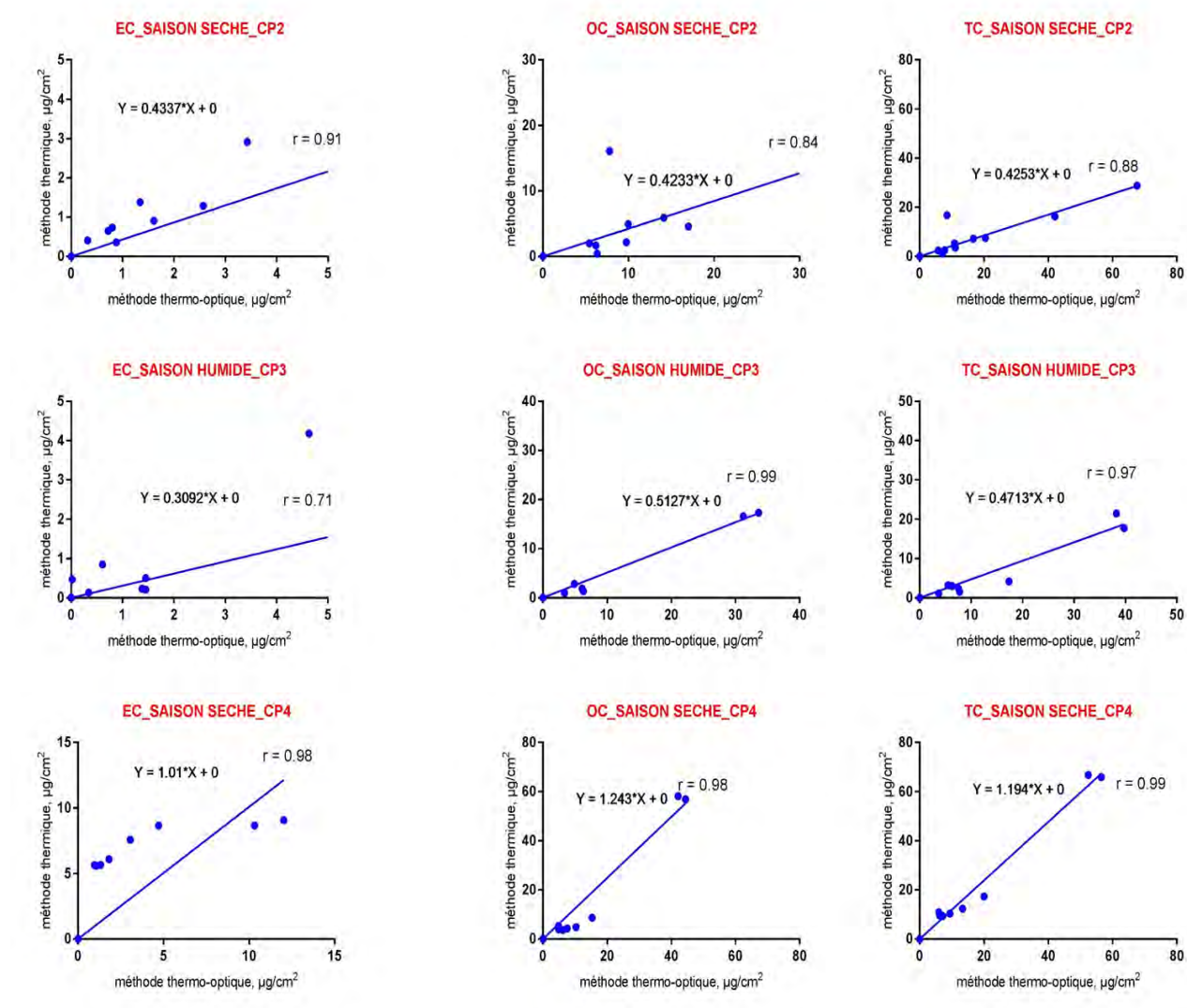


Figure II. 26: Comparaison entre les méthodes TOR et thermique pour TC, EC et OC pour chaque période de campagne.

II.1.3.4 Analyses de la fraction carbonée hydrosoluble (WSOC)

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé le tout nouvel analyseur de COT, l'analyseur TOC nouvelle génération (COT Sievers M9 et M9e-SIEVERS 900) récemment acquis au LA, avec passeur automatique (GE), four pour nettoyage (30-3000°C) de la verrerie, verrerie spécifique (seringues, erlens, vial, filtres seringue, dispenser, ...). Pour ce faire, sa mise en route, de nombreux tests de répétitivité, ainsi que l'étalonnage de l'appareil ont fait l'objet d'une grande partie des travaux expérimentaux de ma thèse, et sont détaillés dans l'annexe A. J'ai été en charge de la mise en place des protocoles d'analyse et de sa qualification pour déterminer la teneur en Water Soluble Organic Carbon (WSOC). Ces protocoles établis pour la détermination du contenu en WSOC ont été ensuite appliqués aux particules collectées dans le cadre du programme DACCIWA. Ils sont détaillés ici.

Malgré le nombre croissant de publications portant sur des études de WSOC, nous avons eu du mal à trouver une étude complète décrivant systématiquement la procédure adoptée et encore moins la justifiant. Les études faites jusqu'à présent utilisent des supports et des protocoles différents sans qu'il n'ait été fait au préalable une étude systématique du protocole à utiliser. Il est intéressant de souligner que la détermination du contenu en WSOC sur les différents types de filtres ainsi que le protocole permettant d'obtenir une bonne extraction de WSOC, à partir des filtres utilisée dans notre étude ont été largement décrits par Favez (2008). La première partie de mon travail a donc été de recenser et d'étudier les différentes sources de contamination, puis d'étudier et de déterminer le protocole d'extraction de la fraction organique soluble le plus adapté, travail préalable à toute étude de la fraction WSOC. Il a donc été décidé avec la collaboration d'Hélène Cachier, de reprendre et d'adapter la procédure d'analyse du WSOC à partir de l'étude de Favez (2008), avec un équipement différent.

La réalisation de ces analyses nécessite de travailler dans un environnement ultra-propre qui protège en particulier des contaminations gazeuses et en utilisant du matériel ayant subi des nettoyages adaptés. La phase de mise en solution de l'aérosol est une phase déterminante pour une bonne efficacité de la dissolution de l'aérosol organique tout en le préservant de contaminations. Nous avons tout d'abord procédé à la quantification des contaminations systématiques depuis le début de la chaîne analytique (analyse de l'eau en sortie de distributeur, analyse de l'eau à la sortie du dispenser, après transfert en bouteilles, après filtration à la seringue, après transfert dans le passeur, ...).

Certaines procédures notamment celle de la décontamination des matériels utilisés, de la filtration et du stockage des échantillons, ont également été validés. Afin d'optimiser les rendements, nous avons travaillé avec ces méthodes qui étaient a priori plus souples pour les volumes analysés.

a) Principe de fonctionnement de l'analyseur

La mesure de la quantité de CO_2 produit et la détermination de la quantité d'oxygène consommée par la réaction d'oxygène permettent de déterminer la concentration du Carbone Organique Dissous (COD).

Les méthodes les plus utilisées sont les suivantes :

Oxydation chimique : dans cette méthode, plusieurs oxydants peuvent être utilisés, comme le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ou le permanganate de potassium (KMnO_4), l'acide phosphorique (H_3PO_4) à 3% ou le persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Ils sont introduits dans une ampoule avec l'échantillon filtré. Le bullage d'azote à 200 mL/min élimine le CO_2 formé par acidification. L'augmentation de la température (oxydation chimique à chaud) accélère l'efficacité d'oxydation, le CO_2 formé pendant l'oxydation est ensuite acheminé à un détecteur infrarouge, après refroidissement. Les méthodes de Menzel et Vaccaro (1964) et Sharp (1973) sont les méthodes de référence d'oxydation chimique.

Oxydation par rayonnement Ultra-Violet: cette méthode permet d'analyser des échantillons de façon automatique, selon la méthode de Collins et Williams (1977) et de Armstrong et al., (1966). Après acidification et purge, l'oxydation est réalisée dans un capillaire en quartz enroulé autour d'une lampe UV, contenant l'échantillon. Les lampes à mercure ($\lambda = 252 \text{ nm}$) sont généralement utilisées dans la plupart des méthodes, cependant l'intensité de la source utilisée et le temps d'exposition diffèrent d'une méthode à l'autre. Cette technique se fait dans des conditions d'analyse plus simples (température ambiante, pas de manipulations d'ampoules, etc.). Cependant, il s'avère que cette méthode ne permet pas d'oxyder suffisamment les particules (Wangersky, 1993).

Les deux méthodes, la méthode UV et l'oxydation chimique oxydent des composés organiques différents (Wangersky, 1993).

Photo-oxydation : elle consiste à l'oxydation de la matière organique par un rayonnement UV (Collins and Williams, 1977) couplée à une oxydation chimique.

Oxydation thermique : Ici le carbone organique est oxydé dans un four à haute température en absence d'un catalyseur qui peut cependant être utile. Ainsi on a : la combustion à haute température d'échantillons déshydratés (acidification et déshydratation des échantillons suivies d'une combustion à haute température) et la combustion catalysée à haute température d'échantillons humides (CCHT).

La méthode utilisée au LA repose sur la méthode de l'oxydation chimique de l'échantillon et de détection du CO₂ par UV, à l'aide du « Sievers M9 portable TOC Analyser » muni d'un analyseur automatique (voir figure II.27) (analyseurs COT Sievers M9 et M9e). L'analyseur oxyde les composés organiques pour former du CO₂ en utilisant la radiation UV et un agent chimique oxydant (persulfate d'ammonium). Le CO₂ est mesuré en utilisant une méthode de détection par conductimétrie après membranes sélectives.



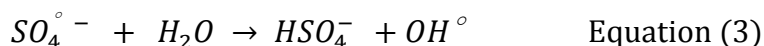
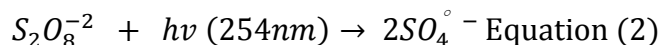
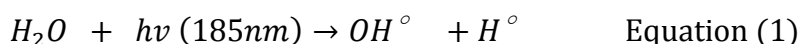
Figure II. 27: Illustration présentant l'ensemble du système d'analyse du WSOC : le passeur d'échantillons automatique (GE Autosampler), des analyseurs COT Sievers M9 et M9e et le support du logiciel d'acquisition (Logiciel Sievers DataPro2) (LA).

Plus précisément, comme le montre la figure II.28, l'analyseur analyse des échantillons déposés dans des flacons de 40 ml (vial port), ou bien via le tuyau d'aspiration. Le passeur d'échantillons est aussi utilisé pour automatiser l'analyse d'un grand nombre d'échantillons.

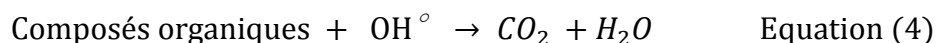
Une fois l'échantillon introduit dans l'analyseur, celui-ci injecte de l'acide phosphorique à 6 M (H_3PO_4) dans l'échantillon à un débit programmé pour réduire le pH à une valeur proche de 2. L'analyseur combine alors l'échantillon acidifié avec 15% de persulfate d'ammonium $[(NH_4)_2S_2O_8]$. L'échantillon passe ensuite à travers une bobine de mélange et de là vers un bec de fractionnement du flux. Le bec de fractionnement du flux (diviseur de flux) divise le flux d'échantillon en deux flux égaux et distincts. Un premier flux est utilisé pour la mesure du carbone inorganique (CI), tandis que l'autre moitié est utilisée pour mesurer l'ensemble du carbone présent dans la solution, le CT.

Le flux pour du carbone Total (CT) passe dans un réacteur d'oxydation, au sein duquel l'échantillon est exposé à la lumière UV.

Le réacteur est un tube de quartz en spirale, enroulé autour d'une lampe UV. La lampe UV émet de la lumière à 185 nm et 254 nm, capable d'entraîner la formation de puissants agents d'oxydation sous la forme de radicaux hydroxyles formés durant la photolyse de l'eau (Équation 1) et du persulfate (équations 2 et 3) :



Les radicaux hydroxyles oxydent complètement les composés organiques : les atomes de carbone des composés organiques sont convertis en CO_2 (équation 4) :



Quand la concentration de COT (Carbone Organique Total) de l'échantillon est basse (<1 ppm), l'oxydation complète peut souvent être achevée en utilisant uniquement les radicaux hydroxyles produits par la photolyse de l'eau, sans apport de produit.

Le flux de carbone Inorganique (CI) passe par une bobine retard (delay coil) destinée à faire correspondre le temps total de transit du flux de CI avec celui du flux de CT dans l'analyseur. Ainsi quand le flux de CT quitte le réacteur d'oxydation, le flux de CI quitte la bobine de retard, et chaque flux peut atteindre le module de transfert de CO_2 correspondant.

Le module de transfert de CO_2 est basé sur le concept de détection conductimétrique par membranes sélectives, perméables au gaz qui sépare le CO_2 de l'échantillon.

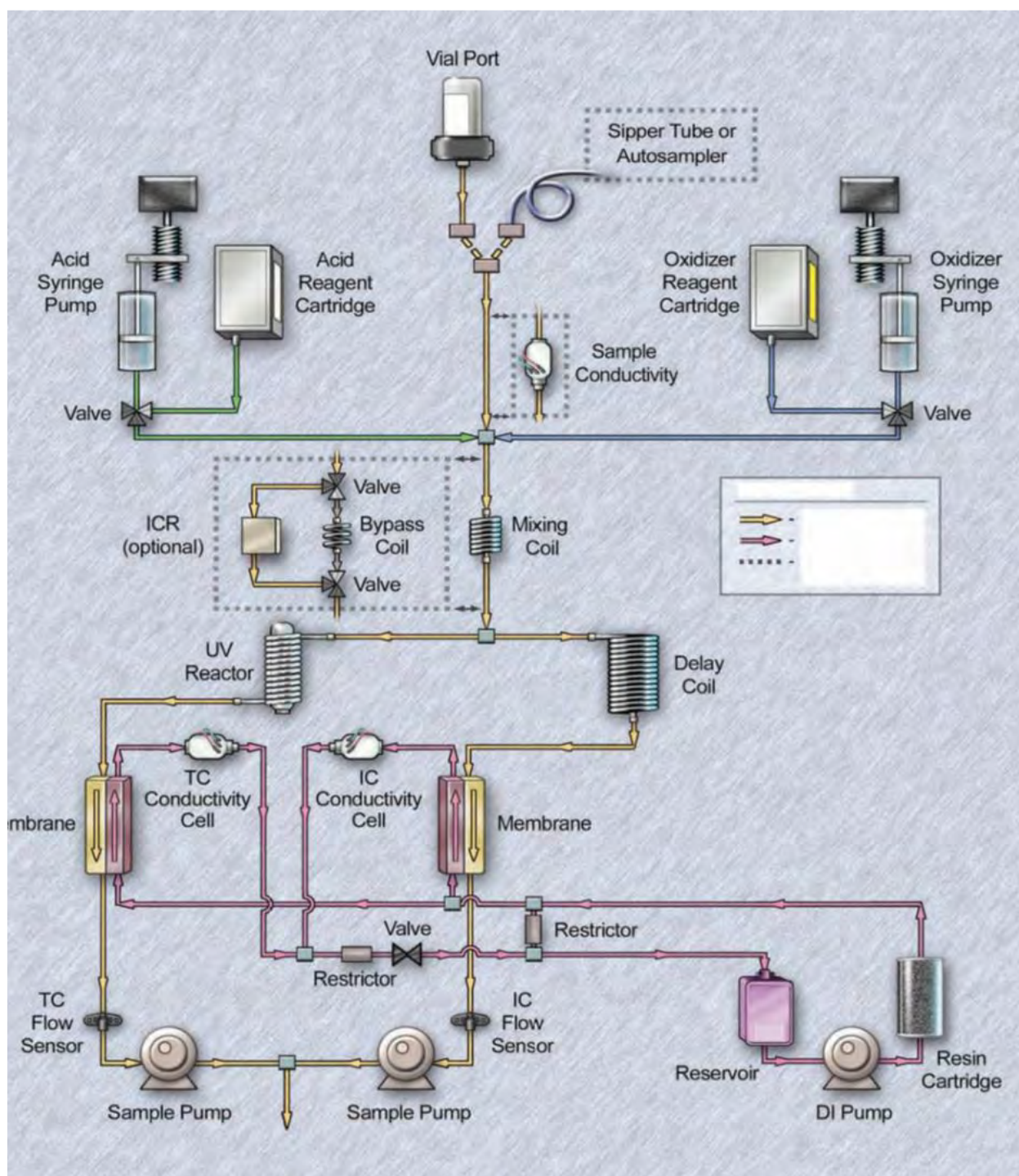


Figure II. 28: Principe de fonctionnement et schéma des analyseurs COT Sievers M9 et M9e.

b) Mode opératoire

Comme dit plus haut, le développement du mode opératoire permettant le dosage du CI et du WSOC à l'aide des analyses COT M9 et M9e a été un travail important pendant ma thèse. Il se déroule en six (6) étapes successives.

➤ Étape 1 : Préparation et lavage du matériel

Il est indispensable de travailler dans un environnement ultra-propre qui protège des contaminations particulaires et gazeuses et en utilisant du matériel ayant subi des nettoyages adaptés. Tout le matériel (seringue, flacons, bouchons septums, filtres), doit être rincé abondamment (trois ou quatre fois avec de l'eau ultra-pure). Ensuite il est soit calciné au four pour les erlenmeyers, les flacons COT, les fioles jaugées, les bouchons en verre (ils sont entourés dans du papier aluminium par paquet de 10) (Figure II. 29), à 400°C pendant 12 heures au minimum, soit séché immédiatement à l'étuve (50°C) (filtres Acrodisc, fioles jaugées, seringue) (Figure II.30).

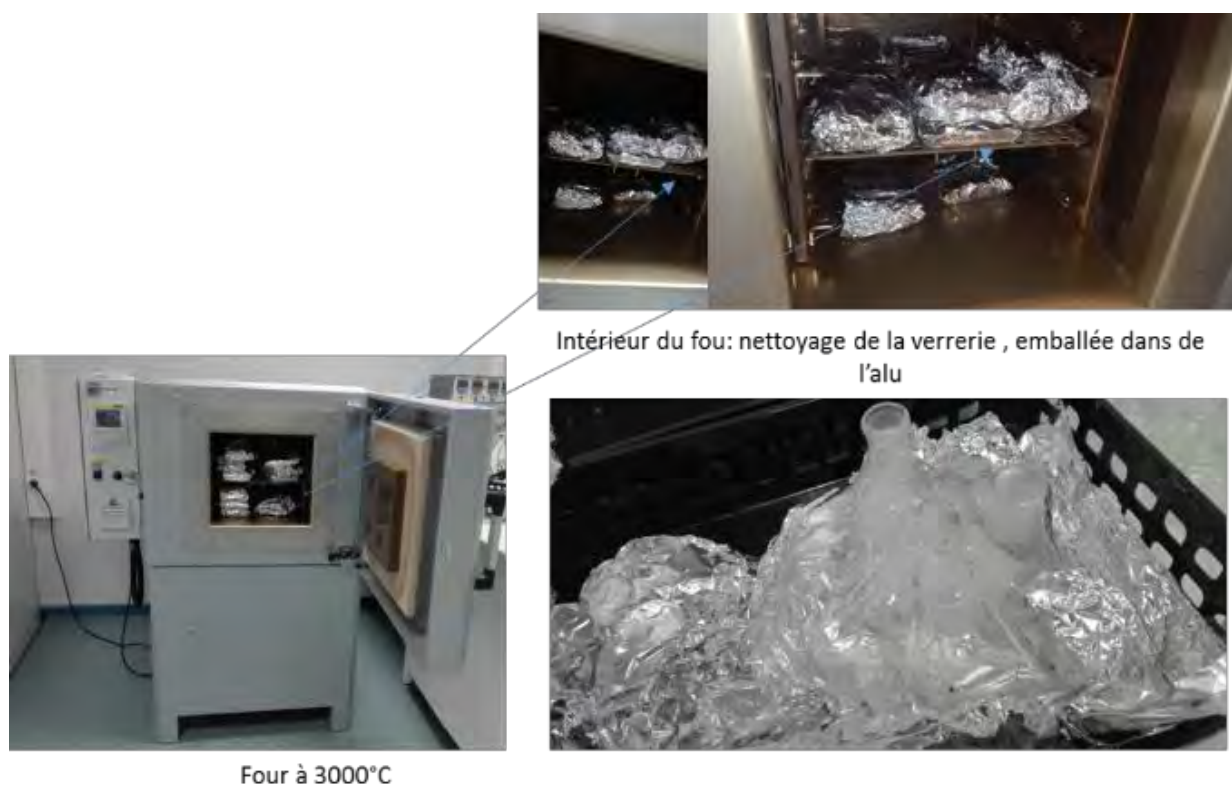


Figure II. 29: Illustration présentant le four Nabertherm, programmeur, muni d'une commande, et d'un afficheur LCD destinée à l'analyse du WSOC, ce schéma indique des erlens calcinés à l'intérieur du four (LA).



Figure II. 30: Photo d'une étuve vue de l'extérieur et de l'intérieur.

En plus de ce nettoyage, les filtres et les acrodiscs sont rincés 3 fois au moins avant chaque manipulation, de même que pour la seringue et l'aiguille.

Ces dernières sont rincées et séchées à l'étuve et stockées après les analyses. Pendant l'analyse les supports humides sont à éviter car l'humidité ou l'eau stagnante est une source majeure de contamination (par adsorption des acides ou autres molécules gazeuses).



Figure II. 31: Illustration présentant un dispenser (à gauche), des erlens et un distributeur d'eau ultra-pure "ELGA/MAXIMA" à droite) (LA).

➤ Étape 2: Protocole d'extraction

Une portion de filtre, supérieure à plus de la moitié de sa surface, échantillonnée pendant les campagnes intensives de DACCIIWA a été préservée, pour l'analyse de la fraction soluble.

L'autre partie a servi pour les analyses de EC et de OC. Tout d'abord, on prépare un grand volume d'eau ultra-pure (résistivité supérieure à 18 S.m^{-1} en sortie de distributeur) dans un flacon dédié muni d'un dispenser (Figure II.31).

En outre, chaque échantillon (filtre entier ou portion de filtre à déterminer) est introduit dans un erlenmeyer en verre pour un trempage dans un volume de 20 mL d'eau ultra-pure. Les erlenmeyers sont immédiatement bouchés à l'aide d'un bouchon rodé.

Le trempage se fait pendant 16 heures environ (Favez et al., 2006), sous agitation douce à l'aide d'un secoueur (voir figure II.32) pour faciliter la mise en solution sans altérer la matrice du filtre.

Cette solution est filtrée à l'aide d'une seringue en verre et d'un filtre acrodisc fixé sur l'embout de la seringue (filtre de diamètre 25 mm et porosité $0,22 \mu\text{m}$), pour éviter que des particules n'encrassent l'appareil pour chaque échantillon. La solution à analyser est enfin transférée dans un flacon « COT ». On assimile ainsi la fraction soluble du carbone organique à la fraction filtrée, déposé dans le flacon COT. Ces manipulations sont effectuées préférentiellement sous hotte à flux laminaire, et avec des gants en latex dans le but d'éliminer toutes contaminations. L'acrodisc est renouvelé pour chaque échantillon.



Figure II. 32: Photo d'un secoueur automatique à agitation douce, en repos et en mouvement (LA).

➤ Étape 3 : Injection de la solution dans l'analyseur

La solution récupérée dans le flacon du COT est introduite dans l'analyseur au moyen d'un passeur d'échantillons automatique prévu pour soixante vials d'une contenance de 40ml. Cette introduction des échantillons solubles à analyser dans des vials par injection a été possible

grâce à des seringues en verre au travers de filtre seringue (« Nalgène » et/ou «sartorius Pes») en téflon (PTFE) de 25mm de diamètre et de porosité 0,2µm (Acrodisc IC,Pall Corporation). Cette technique permet d'éliminer les particules en suspension et les filtres altérés.

Nous organisons le passeur d'échantillons ainsi : La séquence d'analyse débute par l'injection de trois blancs constitués d'eau ultra-pure fraîchement prélevée ensuite celle d'un standart, qui fait office de témoin de dérive éventuelle (voir étape 4) suivi d'un autre blanc. L'injection continue à nouveau, cette fois-ci par les échantillons. Trois injections sont effectuées, pour chaque solution (blancs, standart, échantillons). La troisième injection est décidée si la déviation (RSD) obtenue sur la moyenne des deux premières valeurs est supérieure à 2-5% (voir annexe A).

Chaque échantillon est analysé dans le vial avec un volume de 20 mL, ce qui nous laisse souvent le choix de réaliser deux à trois mesures successives sur le même échantillon. L'écart type pour ces mesures n'excède pas 5 ppb, donc l'appareil utilisé est très stable montrant une bonne répétitivité de la mesure.

➤ Étape 4 : Calibration de l'instrument

a) Les méthodes d'étalonnage

Pour l'exactitude et dans le but de réduire l'incertitude associée aux mesures, l'étalonnage de l'appareil est fondamental. Il se fait avec des solutions étalons. L'étalonnage de l'analyseur est réalisé, pour la mesure spécifique du WSOC, à partir d'une solution mère de mono hydrogénophthalate de potassium ($C_8H_5KO_4$) (noté KHP) (Petit jean et al., 2004 ; Wallaceand Purcell, 2003) et/ou d'une solution de sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) (Aymoz, 2005). Par ailleurs, pour une meilleure précision des analyses il est important de tenir compte des concentrations des solutions standard aux concentrations des échantillons à analyser. Nous avons choisi le KHP, comme étalon standard non seulement en raison de sa bonne solubilité mais aussi et surtout en tenant compte de son spécificité, c'est-à-dire réfractaire à l'oxydation du fait de la présence du noyau aromatique, comparé au sucrose que nous avons aussi testé mais qui est un composé très soluble et facilement oxydable. La Figure II.33 présente la linéarité de réponse du système de détection dans une gamme d'étalonnage variant de 0,01-0,15 mg/L (0-10ppm), et montrent aussi la stabilité de ces appareils dans le temps (Wallace and Purcell, 2003).

L'étalonnage est réalisé avant chaque série d'analyse, soit chaque jour avant toute analyse. Ce protocole a pour but essentiel de réaliser des tests de répétitivité des manipulations d'une journée sur l'autre, puis d'une série à l'autre.

b) Préparation des solutions étalons

Deux solutions mères d'étalonnage de 1000 ppm (1g/L) en carbone sont préparées à partir de sucrose et de KHP, chacune avec de l'eau ultra-pure (milliQ) fraîchement préparée. La masse moléculaire du KHP est de 204.22 g.mol⁻¹, avec 96 g.mol⁻¹ de carbone, celui du sucrose est de 342,2965 g/mol avec 144 g.mol⁻¹ de carbone. Les solutions mères sont conservées à 4°C à l'abri de la lumière et renouvelées toutes les deux semaines.

L'obtention des solutions étalons consiste à en diluer des quantités connues de la solution mère par de l'eau ultra pure milliQ.

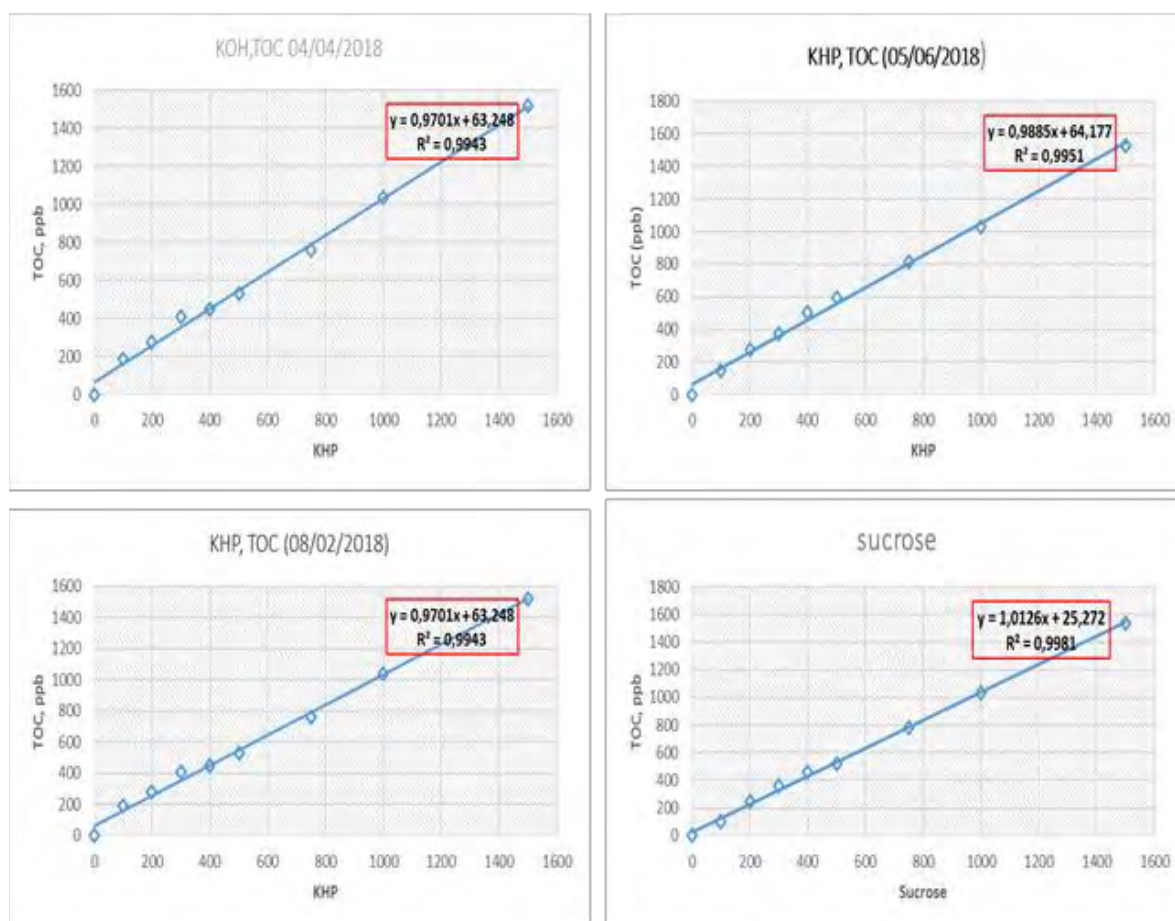


Figure II. 33: Réponse et stabilité temporelle du système avec du KHP et du sucrose.

➤ **Étape 5: Mesure des blancs**

Le but de cette partie est de présenter les précautions prises pour limiter les valeurs de blancs qui peuvent mettre en péril la mesure de COT, au vu des faibles concentrations.

Il existe différents types de blancs, capables d'interférer la mesure de la concentration en WSOC :

a) Blanc de mise en route

Généralement, l'appareil est constitué des sous-systèmes (catalyseurs, réacteur CI, tuyauteries, ...). Ces différents sous-systèmes rejettent du carbone qui conduit à des blancs relativement élevés, lors de la mise en route de l'appareil. Les blancs obtenus immédiatement après la mise en route de l'appareil sont importants et diminuent ensuite sensiblement. Ces valeurs de blancs élevés de mise en route sont dues à des relargages de carbone en provenance non seulement des tuyauteries, du catalyseur par lesquels l'échantillon est convoyé mais aussi et surtout, du mécanisme d'encrassement du catalyseur.

Avant chaque série d'échantillon, l'injection systématique de séries de blanc est primordiale. Les blancs peuvent augmenter d'une série à l'autre, dans ce cas, il faut absolument procéder à une régénération du catalyseur en injectant nécessairement de l'acide chlorhydrique d'abord et ensuite plusieurs quantités d'eau pure (plusieurs injections). On parviendra ainsi à revenir au minimum de blanc accessible avec un catalyseur de sensibilité normal.

b) Blanc machine

On attend par blanc machine le bruit de fond de l'appareil intrinsèque aux rejets de carbone issus des sous-systèmes (tuyauterie, catalyseur).

Les flacons en verre du passeur utilisé pendant les analyses relarguent également du carbone, ce carbone relargué fait partie inclusive du blanc machine.

c) Blanc de l'eau ultra pure (l'eau milliQ)

L'eau utilisée pour la préparation des solutions n'est pas exempte de carbone organique et inorganique. Généralement, le niveau de blanc de l'eau ultra pure milliQ résulte du type d'appareil de déminéralisation.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé du (ELGA/MAXIMA) comme distributeur d'eau de minéralisation. Le niveau de blanc issu de cet appareil varie de 0,0032 ppm à 0,045 ppm, comparé à celui de la littérature qui se situe entre 0,003 ppm et 0,1 ppm.

d) Blanc de préparation des échantillons

Généralement ce type de blanc résulte des contaminations issues du matériel utilisé pour le prélèvement. Quelques exemples de matériel utilisé: le four, les pipettes, les seringues, les aiguilles, les bechers, les tuyaux, les elermeyers, les filtres seringue, les vials, l'étuvage, les fioles la filtration et la conservation des échantillons (flacons)... la quantification de la fraction relative de chaque blanc dans l'ensemble des blancs total est un exercice très complexe, dans la mesure où l'analyse comporte plusieurs étapes, et chaque matériel intervient à des stades différents.

- Phase d'étalonnage : blanc machine + blanc eau ;
- Analyse d'échantillon : blanc machine + blanc préparation.

L'erreur globale sur la mesure la plus élevée est estimée $\pm 2\%$ ou $\pm 0,5$ ppb, valeur, et répartie comme suit :

- l'erreur sur les pesées des gammes étalon en CI et CT, estimée à 0,2%.
- l'erreur sur la répétabilité sur la mesure (RSD), incluant les différents types d'erreur instrumentale liée aux incertitudes sur les volumes injectés, aux différentes instabilités. L'incertitude sur la répétabilité est estimée à $<1\%$.
- l'erreur due aux effets de blanc est non quantifiable.

II.1.3.5 Analyse des éléments traces

La détermination de la composition des particules en éléments traces, nécessite deux ensembles de techniques notamment: i) les techniques d'analyses d'échantillons sous forme solide telles que la spectrométrie de Fluorescence X (XRF) et la spectrométrie d'émission X induite par protons (PIXE) et ii) les techniques d'analyses d'échantillons sous forme liquide telles que la spectrométrie d'émission Atomique Induite par Couplage Plasma (ICP-AES) et la spectrométrie de Masse Induite par Couplage Plasma (ICP-MS)(Figure 34).

Nous avons eu accès à l'appareil de mesure ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry), grâce au pôle d'analyse de l'OMP et à l'aide précieuse de Cyril Zouiten du laboratoire Géosciences de l'Environnement de Toulouse (GET).

Cette technique qui présente une limite de détection de quelques ng/l était particulièrement adaptée aux types d'échantillons que nous avons à analyser dont les concentrations pouvaient être potentiellement faibles pour certains éléments.

Cette analyse d'échantillon par ICP est composée de plusieurs étapes :

Premièrement, les échantillons sont minéralisés dans une solution d' HNO_3 et d' HF . Ces préparations sont faites en salle blanche avec l'utilisation d'un minéralisateur sous microonde. Après avoir minéralisé, on injecte l'échantillon dilué dans de l'acide nitrique bi distillé à 2% dans un ICP-MS. L'échantillon est introduit par vaporisation dans une torche à plasma. La caractérisation et la détection de chaque élément, assurées par des phénomènes d'ionisation et de séparation des éléments résultent de ces excitations thermiques. Au total, nous nous sommes intéressés à 59 éléments dont la majorité est particulièrement connue comme nocive pour la santé de l'Homme (Poey et Philibert, 2000 ; Baccarelli et Bollati, 2009).

➤ Préparation des échantillons

- 1) Conditionnement du matériel

Afin de réduire au maximum les contaminations potentielles de nos échantillons, les minéralisations sont faites en salle blanche. Tout le matériel utilisé est lavé à l' HCl et rincé avec de l'eau ultra pure. Les acides utilisés sont ultra purs et bi-distillés.

- 2) Minéralisation des particules

Chaque filtre en téflon échantillonné est découpé en deux parties égales avec une paire de ciseau en céramique, avec toutes les précautions nécessaires de propreté. La première moitié du filtre téflon découpé a été analysée au laboratoire d'Aérologie par chromatographie ionique pour l'analyse des ions solubles (cf section II.2.3.2).

L'autre moitié est dédiée à l'analyse des éléments traces. Elle est tout d'abord déposée dans un godet SAVILLEX® en PTFE (PolyTétraFluoroEthylène ou téflon) de 15 mL. Elle est ensuite minéralisée par digestion acide en phase liquide, à chaud et sous pression en milieu acide concentré de qualité Suprapur® Merck constitué d'acide nitrique bi distillé (HNO_3) et d'acide fluorhydrique HF dans les proportions respectives de 8 mL et 0,2 mL.

On ajoute à ce mélange 1mL d' H_2O_2 à 30%. La minéralisation de l'échantillon a lieu dans un réacteur micro-ondes de marque DISCOVER / CEM corporation. Cette opération est réalisée en trois étapes :

Une première montée en température (sous agitation) à 130°C en 3 minutes, suivie d'un maintien pendant une minute puis d'une deuxième montée jusqu'à 160°C en une minute avec un maintien pendant 30 secondes, et enfin une troisième montée à 180°C pendant trois minutes avec un maintien de trois minutes. Après refroidissement et évaporation des acides à 80°C , la reprise de l'échantillon est faite avec 7 mL d' HNO_3 à 2%, dilution utilisée pour l'analyse avec l'ICP-MS. L'analyse multi-élémentaire a été effectuée avec un Q-ICP-MS Agent Technologies 7500 CE du laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET). La calibration interne est réalisée par dopage d'In/Re à hauteur de 2 à 3 ppb.

Les valeurs de blancs et le seuil de détection sur les filtres sont pris en compte pour les calculs des concentrations finales, pour l'ensemble des échantillons.



Figure II. 34: Illustrations indiquant le dispositif d'analyse des éléments traces, dosage par ICP-MS (GET).

- **3) Dosage par spectrométrie de masse (ICP-MS)**

La technique d'analyse de la spectrométrie de masse repose sur la séparation des différents isotopes des éléments constitutifs d'un échantillon, leur identification et leur quantification en fonction de leur masse. Le principe fondamental consiste à injecter au niveau du faisceau ionique de l'ICP-MS, un gaz spécifique qui devra interagir avec l'interfèrent ou l'analyte.

Une description claire de cette méthode est détaillée dans Chauvel et al. (2011). Brièvement, l'échantillon introduit sous forme liquide est dispersé en très fines gouttelettes (de l'ordre de 10 μm) à l'aide d'un nébuliseur. Ces gouttelettes sont ramenées au centre de la torche à plasma, alimentée par de l'argon où les températures varient entre 6000 et 8000 °C. Cela va permettre l'ionisation complète de l'échantillon sous forme de cations monovalents. Une interface, composée de deux cônes (un cône échantillonneur et un cône écréteur) suivie d'une série de lentilles, permet d'éliminer les photons et les neutrons et de focaliser les cations vers le quadripôle où ils seront séparés en fonction du rapport de leur masse atomique sur la charge (m/z). Cette technique dispose d'une grande sensibilité aux éléments réfractaires. L'utilisation d'un gaz de collision ou réaction permet l'élimination des interférences spectrales isobariques ou polyatomiques par les collisions ou les réactions engendrées au sein du faisceau ionique.

II.2 Particules atmosphériques : étude toxicologique

Au cours de notre travail de thèse nous avons été en charge avec Maï Lan Tran, de la mise en suspension des particules à partir des filtres de collecte et des analyses toxicologiques des particules. Ces analyses toxicologiques ont été réalisées au Laboratoire des Réponses Moléculaires et Cellulaires aux Xénobiotiques de l'UMR-CNRS8251 de l'Université Paris Diderot. Elles se déroulent sur 2 étapes.

II.2.1 Matériel et méthodes biologiques

II.2.1.1 Préparation des échantillons et extraction des particules pour les analyses

Dans la perspective de tests biologiques, les prélèvements ont été effectués avec un impacteur Dekati 5 étages (figure II.14), décrit plus haut, permettant de collecter les particules de $>2,5 \mu\text{m}$ à $<0,2 \mu\text{m}$ réparties sur 5 étages. Les 2 étages supérieurs (1 et 2) servent à reconstituer la fraction grossière ($>2,5 \mu\text{m}$ - $1 \mu\text{m}$), les 2 étages intermédiaires (3 et 4) servent à reconstituer la fraction fine (1 - $0,2 \mu\text{m}$) et le dernier étage correspond à la fraction ultrafine ($<0,2 \mu\text{m}$ (voir tableau). La figure II.31 illustre l'aspect des filtres après collecte. Les particules doivent être récupérées du filtre d'impaction et suspendues dans le milieu de culture utilisé pour les cellules.

Le protocole suivi est le suivant. Chaque filtre est découpé en plusieurs morceaux. Ces morceaux sont placés individuellement dans un tube Eppendorf et du milieu de culture RPMI (Roswell Park Memorial Institute medium) blanc est ajouté. Le tube est soumis à une sonication en cup-horn (sonicateur Branson, amplitude 50%, 2 x 10 secondes avec une pause de 5 secondes entre les deux). La suspension particulaire obtenue est récupérée et transférée dans un nouveau tube et le filtre est à nouveau recouvert de milieu de culture, soumis à une nouvelle sonication pour récupérer les particules restantes. Les suspensions particulières obtenues sont ensuite rassemblées pour reconstituer les 3 classes granulométriques.

Les volumes de milieu utilisés pour permettre la mise en suspension des particules sont dépendants de la charge en particules qui nécessite plus ou moins d'étapes de rinçage/sonication pour extraire toutes les particules.

On considère que l'extraction est totale et les concentrations de suspensions particulaires sont donc établies à partir des masses fournies lors de la pesée des filtres.

En parallèle des filtres blancs ont subi le même protocole afin d'évaluer l'effet d'éventuels contaminants générés par la sonication des filtres.

Pour la campagne 1 de juillet 2015, un certain nombre de filtres avaient été placés sur la face mate, empêchant une extraction efficace. Il n'a donc pas été possible d'avoir un seul site pour lequel les 3 fractions granulométriques pouvaient être reconstituées. Cette campagne n'a donc pas fait l'objet d'études toxicologiques.

Pour la campagne 2, nous avons étudié séparément les effets toxicologiques des particules des 3 jours consécutifs. Cependant compte-tenu des masses parfois faibles recueillies, il n'a parfois pas été possible de réaliser tous les réplicas d'expériences souhaités. C'est la raison pour laquelle, lors de la campagne 3, nous avons rassemblé les particules des 3 jours en un seul lot pour les sites les moins riches en particules.

II.2.1.2 Choix du modèle cellulaire

L'étude toxicologique des particules atmosphériques dans le cadre de notre étude a été réalisée *in vitro* sur une lignée cellulaire épithéliale d'origine pulmonaire humaine : la lignée bronchique NCI-H292 (figure II.35).

Culture cellulaire

Les cellules NCI-H292 sont des cellules épithéliales bronchiques humaines qui proviennent d'une femme de 32 ans. Elles sont issues d'un carcinome pulmonaire mucoépidermoïde. Les cellules conservent leurs caractéristiques mucoépidermoïdes en culture. Ces cellules sont cultivées dans un milieu de culture RPMI (Gibco) contenant 10 % de sérum de veau foetal (SVF, Gibco), 1 % de Glutamax (Gibco), 1 % de Pénicilline-Streptomycine (Gibco), 1% de HEPES (Gibco) et 0,5% d'amphotéricine B (Sigma). Les cellules NCI-H292 sontensemencées à 40 000 cellules/cm², dans des plaques 96 puits et 24 puits, pendant 48h, puis sont traitées par les suspensions de particules à 1, 5 et 10 µg/cm², en triplicats, pendant 24h.

II.2.1.3 Choix des concentrations d'exposition

Dans nos expérimentations d'exposition des cellules NCI-H292 aux particules, nous avons choisi d'utiliser une large gamme de concentrations sur la base des études précédemment menées dans le laboratoire notamment (Val et al., 2011 ; Ouafu-Leumbe et al., 2017) sur les lignées de cellules épithéliales pulmonaires humaines afin d'observer les effets des particules. Les cellules ont été traitées avec les particules des différentes classes de tailles collectées (coarse, fine, et ultrafine) à trois concentrations : $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ en ayant au préalable vérifié qu'elles n'induisent pas de cytotoxicité évaluée par le test WST-1.

❖ Evaluation de la viabilité cellulaire : test WST-1

Principe

Afin d'évaluer la cytotoxicité des particules pour les cellules bronchiques, le test WST-1 (Figure 5) a été réalisé. Le réactif utilisé est le sel de tétrazolium WST-1 (ou 2-(4-iodophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-(2,4-disulphophenyl)-2H-tétrazolium), colorant supravital, qui sera métabolisé par l'enzyme succinate déshydrogénase mitochondriale des cellules vivantes actives en formazan (figure ci-dessous). Ainsi, le niveau de colorant formazan formé est non seulement proportionnelle au nombre de cellules vivantes, mais également et surtout au nombre de cellules métaboliquement actives dans la culture.

Protocole :

Les cellules ont été traitées pendant 24 h avec les différentes fractions granulométriques. Après un lavage avec du milieu RPMI sans rouge de phénol (Invitrogen) et sans SVF, les cellules ont été incubées avec une solution WST-1 (Roche) diluée au $1/5^{\text{e}}$ dans du milieu RPMI sans rouge de phénol a été ajoutée pendant 3h30-4h. L'absorbance a été mesurée au spectrophotomètre à 450 nm et à 630 nm.

II.2.1.4 Mesure du statut rédox intracellulaire

La mesure de l'état rédox intracellulaire est en cours de réalisation. Cette analyse se fait en utilisant la sonde fluorescente CM-H₂DCF-DA (dihydrochlorofluorescéine di acétate).

Principe

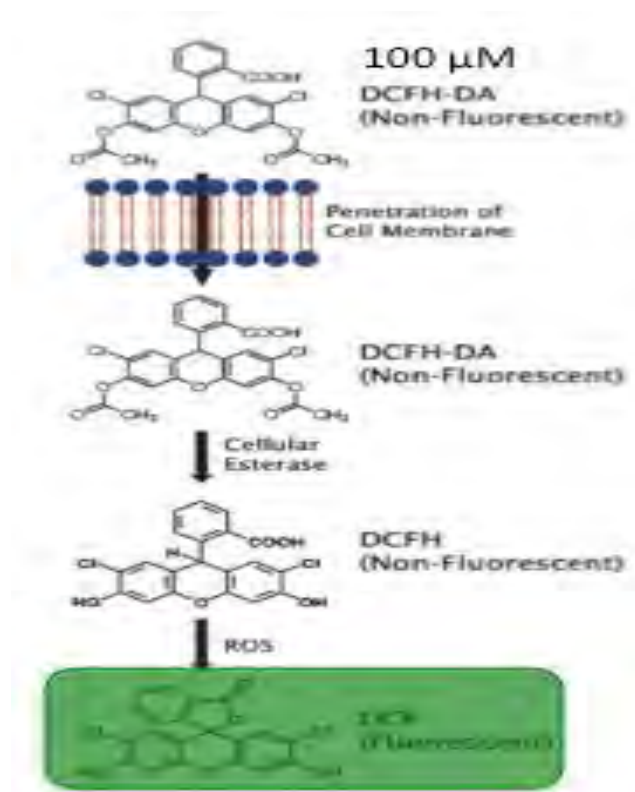


Figure II. 35: Principe du test CM-H₂DCF permettant d'évaluer l'état redox intracellulaire.

La sonde CM-H₂DCFDA (Fisher Scientific®) est un dérivé chlorométhylé de la sonde H₂DCF, modifiée pour améliorer sa rétention dans les cellules. La forme diacétate CM-H₂DCF-DA est une molécule non polaire qui diffuse dans la cellule où elle est convertie en CM-H₂DCF par les estérases cytosoliques. Le groupement chlorométhyle thiol-réactif permet une liaison covalente à des composants intracellulaires, ce qui permet une rétention encore plus longue à l'intérieur de la cellule. Cette molécule, hydrophile et non fluorescente, est séquestrée dans le cytoplasme et peut être oxydée par les ERO en un dérivé fluorescent, le DCF qui peut être facilement quantifié en fluorescence. Ainsi l'intensité de fluorescence est directement proportionnelle à la quantité d'ERO présentes dans la cellule.

• Protocole

Les expérimentations (en cours de réalisation) s'effectuent en prenant soin d'exposer le moins possible la sonde et les cellules à la lumière.

Les cellules épithéliales bronchiques humaines sontensemencées à 40 000 cellules/puits en plaques 96 puits et sont utilisées 48h plus tard. Après rinçage, elles sont incubées en présence de 25 μ M de sonde (reconstituées à 1,73 mM dans du DMSO) pendant 1 h. Après 2 rinçages en Hanks Balanced Salt Solution (HBSS), on procède au traitement par les particules. Un contrôle positif est réalisé en exposant les cellules avec une solution d'H₂O₂ à 1 mM. Un témoin négatif est également réalisé (milieu seul). Pendant les 4 heures d'exposition, l'intensité de fluorescence est déterminée par spectrofluorimétrie grâce à un lecteur de plaques à une longueur d'onde d'excitation de 485 nm et d'émission de 520 nm (Flexstation3, Molecular Devices).

II.2.2 Etude de la sécrétion des cytokines pro-inflammatoires

Pour cette étude, nous avons choisi de doser 2 cytokines pro-inflammatoires : l'interleukine 6 (IL-6) et l'interleukine 8 (IL-8). Les sécrétions de ces cytokines par les cellules dans le milieu de culture des cellules exposées aux particules ont été mesurées par des dosages immunoenzymatique ELISA (Enzyme-Linked Immuno-Sorbent Assay). Ce dosage a été réalisé en utilisant le kit DuoSet ELISA Development System (R&D System) selon le protocole fourni par le fournisseur.

Un premier anticorps monoclonal spécifique à la protéine recherchée est pré enduit sur une plaque. La gamme et les échantillons sont ensuite déposés dans chaque puits. Après lavage, un deuxième anticorps polyclonal spécifique à la protéine, couplé à une enzyme, est fixé sur la protéine d'intérêt. Après lavage pour éliminer tout complexe anticorps-enzyme non lié, une solution de substrat est ajoutée et la couleur bleue se développe en proportion de la quantité de protéine présente. La réaction enzyme-substrat est arrêtée et l'intensité de la couleur est mesurée par spectrophotométrie (450/595nm) (ELx808, BioTek).

➤ Analyse statistique

Tous les résultats obtenus ont été soumis à des analyses statistiques. Les moyennes, les écarts-types ont été effectués à partir des répliques. Les comparaisons entre les moyennes, les corrélations, et les graphiques le traitement des données ont été réalisés grâce à un logiciel statistique « PRISM ». Une analyse de variance a été réalisée, suivi par un test de Dunnett pour une comparaison par rapport à un témoin.

Pour la significativité de ces corrélations nous avons utilisé les tests de Spearman. Les différences sont significatives pour des valeurs de $P < 0.05$. Le tableau II.4 illustre les différentes techniques analytiques utilisées.

Tableau II. 5: Zoom sur les différentes techniques analytiques

Techniques d'analyse	Echantillons analysés	Résultats obtenus	Laboratoires d'analyses
Thermique	Filtres de quartz	TC, EC, OC	Laboratoire d'Aérodologie Toulouse (LA)
Thermo-optique	Filtres de quartz		
Analyseur de carbone organique	Filtres de quartz	WSOC	
Chromatographie Ionique	Filtres téflon	Acides organiques, Carbonates, ions majeurs	
Inductively Coupled Plasma-Mass	Filtres téflon	Elements traces, métaux lourds	Géosciences, Environnement Toulouse (GET)
Cultures sur cellules vivantes	filtres Nucléopores	Réponses pro-inflammatoires	Réponses Moléculaires et Cellulaires aux Xénobiotiques (RMCX)-Biologie Fonctionnelle & Adaptative, BFA(Université Paris Diderot).

II.3. Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les sites de mesure, la stratégie expérimentale, les techniques d'analyse ainsi que les caractéristiques des séries collectées. Il est donc important de souligner que la diversité des analyses réalisées, même si elles ne sont pas totalement achevées, s'avère satisfaisante au regard des objectifs de ce travail, en ce sens qu'elle permet non seulement une caractérisation physico-chimique de l'aérosol de combustion en milieu urbain, et tout particulièrement en Afrique de l'Ouest mais aussi l'évaluation de sa réactivité biologique vis-à-vis de cellules cibles de l'appareil respiratoire. Il est ainsi possible d'établir des corrélations entre certains composés et les effets pro-inflammatoires selon les sites, saisons et classes granulométriques pour dégager un rapport concentration /réponse pro-inflammatoire utilisable pour modéliser le risque inflammatoire sur l'Afrique de l'Ouest.

**CHAPITRE III : PARTICULES ATMOSPHERIQUES OUEST AFRICAINES :
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE**

Synthèse de la publication 1

Sommaire

Introduction	147
III.1 Présentation des principaux résultats de l'étude	149
III.2 ArticleA1.....	157

Dans ce chapitre, nous présentons la caractérisation physico-chimique des particules collectées en milieu urbain à proximité des sources de combustion durant différentes périodes d'échantillonnage. Dans la première partie, les principaux résultats sont rappelés alors que l'article soumis au journal ACP (Atmospheric Chemistry and Physics) est présenté dans la deuxième partie.

Introduction

Les campagnes de prélèvement des particules se sont déroulées sur quatre sites, proches des sources de combustion spécifiques à l'Afrique dont trois à Abidjan (ADF, AWB, AT) et un à Cotonou (CT). Les temps et durées d'échantillonnage ont été choisis pour des conditions de pollution maximale, associées à une atmosphère stable et un mélange vertical inefficace dans la couche limite atmosphérique (Sharma et al., 2010). Ainsi pour les sites trafic d'Abidjan (AT) et de Cotonou (CT), le choix de la période de prélèvement a tenu compte de la forte influence du trafic et le choix des sites a permis de prendre en compte la différence du type de véhicules qu'on y rencontre : à Abidjan (AT), la flotte de véhicules est constituée de véhicules de transport en commun (« gbaka », « woro-woro », bus SOTRA, ...), de taxis et de véhicules personnels alors qu'à Cotonou (CT) le trafic est dominé par les deux-roues motorisés à deux et quatre temps (« zemidjans »). Pour le site feu domestique (ADF), les prélèvements ont eu lieu en matinée pour tenir compte des feux de cuisson mais également des activités des femmes fumeuses de poisson et de viande présentes près du site d'échantillonnage. Pour le site décharge il n'y a pas eu de période spécifique de prélèvement puisque les activités de brûlage ont lieu toute la journée.

Les échantillonnages ont été menés en saison humide (2015 et 2016) et en saison sèche (2016 et 2017), sur trois années distinctes. La période humide correspondant à la saison des pluies, est caractérisée par la remontée des masses d'air équatoriales (« la mousson ») sous l'impulsion de l'anticyclone de « Sainte Hélène », repoussant ainsi les vents du Nord chargés de poussières désertiques. Par contre en période sèche, les vents du Nord prennent l'ascendant et saturent l'atmosphère de poussières provenant de l'érosion du désert du Sahara et des particules issues des feux de biomasse. Les rétro-trajectoires présentées sur la Figure III.1 indiquent l'origine des masses d'air qui influencent les sites d'Abidjan et de Cotonou. Il apparaît que tous les sites étudiés sont sous l'influence des masses d'air océaniques et continentales selon la saison.

Les différents sites ont fait l'objet de plusieurs prélèvements en parallèle au moyen d'une série de trois impacteurs en cascade. A l'intérieur de chaque impacteur se trouvent des niveaux à 3, 4 ou 5 étages permettant de séparer l'aérosol selon sa taille. A partir de la distribution granulométrique obtenue, trois classes de tailles d'intérêt ont été définies : les particules grossières (C [$>2,5-1\ \mu\text{m}$]), fines (F [$1-0,2\mu\text{m}$]) et ultrafines (UF [$<0,2\ \mu\text{m}$]).

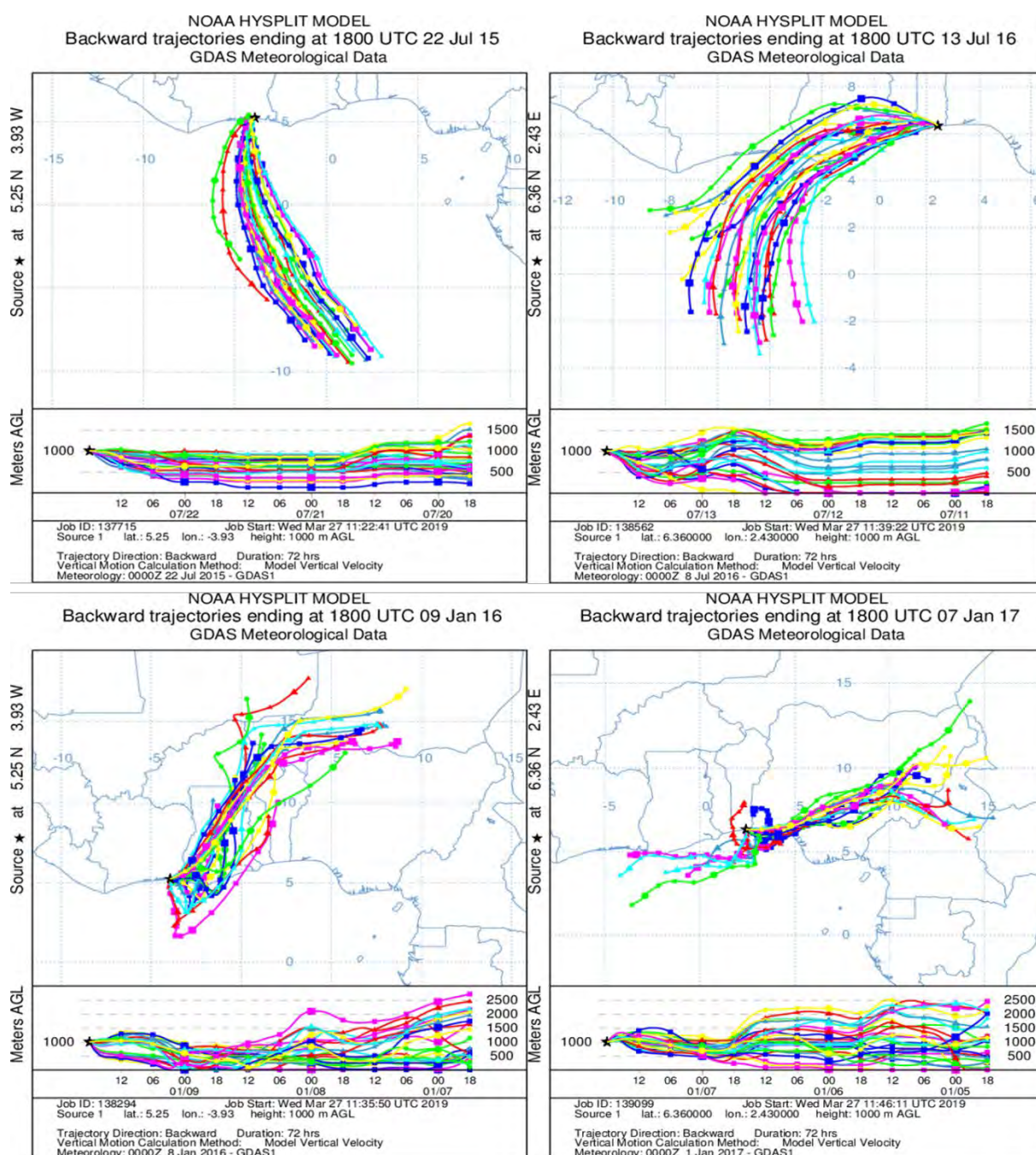


Figure III. 1: Rétro-trajectoires de la masse d'air sur Abidjan en période humide a) 3 jours avant le 22/07/2015) et en période sèche c) 3 jours avant le 9/01/2016) et sur Cotonou en période humide b) 3 jours avant le 13/07/2016) et en période sèche d) 3 jours avant le 7/01/2017) calculées avec le modèle HYSPLIT de la NOAA.

III.1 Présentation des principaux résultats de l'étude

En ce qui concerne la distribution granulométrique, des pics de concentration ont été observés pour les trois fractions ultra-fines (UF), fines (F) et grossières (C), qui présentent des profils saisonniers différents suivant les sites. Les particules UF représentent le plus grand contributeur de la masse sur le site ADF, jusqu'à 60% ($335,3 \mu\text{g.m}^{-3}$) pendant les saisons sèches. Les particules F sont le deuxième contributeur, les deux tailles de particules combinées représentant plus de 70% de la masse totale sur le site ADF. Les fractions ultrafines et fines sont maximales pendant les saisons de pluies 2015 et 2016, avec une contribution de 47% et 44% respectivement (Tableau III.1). Ces résultats mettent en évidence l'importance de la source de feu domestique en Afrique de l'Ouest, qui est dominée par des particules de moins de $1 \mu\text{m}$, nocives pour la santé (Knol et al., 2009 ; Val et al., 2013). Il est à noter que sur le site ADF, les masses des différentes fractions sont deux fois plus élevées pendant la saison des pluies que pendant la saison sèche pour l'année 2016. Ceci peut s'expliquer par la combustion plus incomplète du bois de chauffe utilisé. En effet, ce combustible, exposé à l'air libre et aux intempéries absorbe plus d'humidité pendant la saison pluvieuse, générant des émissions plus importantes de particules.

Tableau III. 1: Caractéristiques gravimétriques des sources des feux domestiques d'Abidjan et des combustions des déchets d'Abidjan.

Concentration $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Mass %)		Période de prélèvement			
		Saison humide 2015	Saison sèche 2016	Saison humide 2016	Saison sèche 2017
	Abidjan Domestic fires (ADF)				
	C	65,1 (9,6%)	58 (30,1 %)	64,4 (17,2%)	66,67 (11,9%)
	F	316,7 (46,8%)	65 (33,8 %)	151,4 (40,4%)	158,33 (28,3%)
	UF	294,5 (43,5%)	69,6 (36,1%)	158,9 (42,4%)	333,8 (59,7%)
	Bulk	676,26	192,6	374,78	558,80
	Abidjan Waste Burning (AWB)				
	C	24,2 (29,5 %)	70,9 (40,8 %)	21,5(38,3%)	79,8 (43,5%)
	F	36,2 (44,1 %)	69,2 (39,8 %)	21,4(37,9%)	57,9 (31,6%)
	UF	21,7 (26,4 %)	33,7 (19,4 %)	13,47(23,8%)	45,8 (24,9%)
	Bulk	82,1	173,8	56,27	183,59

Les concentrations en masse des particules mesurées sur le site AWB sont principalement réparties sur le mode C (30 à 44%) sur l'ensemble de la période d'étude, excepté pendant la saison des pluies 2015 et, dans une moindre mesure, en mode F (21-44%).

Il a été également observé que sur le site AWB la concentration des différentes fractions obtenues pendant la saison des pluies reste 2 fois inférieure à celle des saisons sèches. Des tendances saisonnières similaires sont également observées aux sites AT et CT. Comme indiqué précédemment, les concentrations les plus élevées sont toujours obtenues sur le site de l'ADF avec un maximum pendant la saison des pluies de 2015, tandis que les concentrations les plus faibles sont obtenues sur le site de décharge d'Abidjan avec $82,18 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les concentrations d'aérosols sur le site de trafic de Cotonou sont plus élevées que celles d'Abidjan, quelle que soit la période (Tableau III.2). Ces différences sont dues à la spécificité de chaque source avec une combustion plus ou moins incomplète, à la proximité des sources et à l'influence relative des activités sur chaque site. Certains composants tels que la poussière sont relativement plus importants à Cotonou qu'à Abidjan dans cette étude.

Tableau III. 2: Caractéristiques gravimétriques des sources trafic d'Abidjan et de Cotonou.

Concentration $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Mass %)		Période de prélèvement			
	Size	Saison humide 2015	Saison sèche 2016	Saison humide 2016	Saison sèche 2017
		Abidjan Traffic (AT)			
	C	19,1 (21,3 %)	69,1 (41,0 %)	58,0 (63,4%)	44,2 (38,7%)
	F	25,7 (28,5 %)	46,1 (27,4 %)	15,9 (17,4%)	30,1 (26,3%)
	Uf	45,2(50,2%)	53 (31,5%)	17,6 (19,2%)	40,1 (35,1%)
	Bulk	89,19	168,2	91,6	114,36
		Cotonou Traffic (CT)			
	C	51,2 (44,1 %)	103,9 (38,6%)	34,9(37,9%)	118,11 (43,7%)
	F	31 (27,7 %)	109 (40,4 %)	26,0(28,3%)	69,05 (25,6%)
	UF	34,0 (29,5 %)	56,5 (21 %)	31,0(33,7%)	82,83 (30,7 %)
	Bulk	116,2	269,4	91,92	270,00

Les prélèvements de particules effectués sur nos sites ont permis de collecter en saison humide des concentrations massiques totales respectives de 517,3, 69,1, 90,3 et 104,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur les sites ADF, AWB, AT et CT. Les concentrations de $\text{PM}_{2,5}$ dans l'atmosphère pour la même saison sont de 383,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le site ADF, 57,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour AWB, 123,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour AT et 74,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour CT.

En saison sèche, les concentrations totales de nos prélèvements étaient de 375,7, 175,3, 141,3 et 269,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement sur les sites ADF, AWB, AT et CT alors que celles de $\text{PM}_{2.5}$ dans l'atmosphère, étaient de 233,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le site ADF, 133,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour AWB, 160,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour AT et 232,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour CT. D'une part, ces valeurs en $\text{PM}_{2.5}$ sont inférieures aux résultats des moyennes hebdomadaires obtenues lors de l'étude de Djossou et al. (2018) et d'autre-part supérieures aux valeurs d'exposition personnelle de Xu et al. (2018) réalisées sur ces mêmes sites à Abidjan et Cotonou pendant les mêmes périodes d'échantillonnage. Les concentrations de $\text{PM}_{2.5}$ obtenues sur nos sites peuvent également être comparées à celles mesurées dans d'autres villes d'Afrique notamment à Sapala (Nigéria) avec 260,42 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Ediagbonya et al., 2015), en milieu urbain fortement influencé par le trafic automobile au Kenya avec 98,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Kinney et al., 2011), à Kampala (Uganda) avec 138,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Kirenga et al., 2015), à Dakar avec des valeurs de 44 et 105 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Doumbia et al., 2012 ; Dieme et al., 2012). Il apparaît que les valeurs des concentrations atmosphériques obtenues sur nos sites sont dans la fourchette haute des valeurs de la bibliographie. Par ailleurs, les concentrations particulières à Abidjan et Cotonou sont supérieures aux valeurs guides annuelles et journalières respectivement de 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ recommandées par l'OMS et de la valeur limite annuelle de 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ issue de la Directive Européenne de et de pour les $\text{PM}_{2.5}$ (European Parliament and Council of European Union, 2008 ; WHO, 2006). Ces observations sont à mettre en rapport avec le trafic automobile très dense et vétuste (Dieme et al., 2012) et la pollution résultant des feux domestiques et du brûlage des déchets.

La composition chimique par classe de taille a été déterminée pour l'ensemble des échantillons collectés. Les composés majoritaires analysés sont les poussières (Dust), le carbone élémentaire (EC) et organique (OC), les fractions inorganiques (WSI) et les éléments traces. Noter également qu'une analyse complémentaire du caractère de solubilité de la matière organique (WSOC) a été réalisée. L'aérosol carboné a été obtenu à partir d'une analyse thermique avec une méthode adaptée de Cachier et al. (1989). Les teneurs en ions hydrosolubles ont été déterminées par chromatographie ionique (CI), tandis qu'une analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) a été réalisée pour quantifier les éléments traces présents dans les échantillons.

L'ensemble de ces résultats d'analyse est résumé dans l'annexe B (tableaux Ba-Bb-Bc). Nos données ont révélé une variation importante des concentrations des différentes espèces étudiées en fonction des sites et des saisons.

Les variations saisonnières de EC mesurées sur les différents sites à Abidjan et à Cotonou sont présentées dans la publication (voir Figure 8). Des concentrations faibles de EC de l'ordre de $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ sont observées pendant les périodes humides et elles sont plus élevées en période sèche, atteignant $12 \mu\text{g.m}^{-3}$ sur les sites trafics et d'incinération des déchets. Les concentrations les plus fortes sont observées sur le site ADF et peuvent atteindre environ $23 \mu\text{g.m}^{-3}$. Sur ce site, les concentrations maximales apparaissent en saison humide, tout comme pour les PM. La Figure 9 montre les variations saisonnières de OC aussi marquées que pour EC. Les concentrations minimales de OC de l'ordre de $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ sont observées en période humide sur les sites trafics et d'incinération des déchets. En saison sèche, les concentrations peuvent atteindre des valeurs maximales de $200 \mu\text{g.m}^{-3}$. Sur le site d'ADF, la concentration en OC est plus importante comparativement aux trois autres sites durant toute la période d'étude avec une valeur moyenne de $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ et des valeurs maximales en saison humide.

Les niveaux de concentration des espèces carbonées diffèrent d'une saison à l'autre dans les trois classes de taille. Il a été observé qu'il y a plus de carbone dans les particules ultrafines, dont le pourcentage atteint jusqu'à 64,6%, sur toute la période, et quel que soit le site considéré. Elles diminuent en saison humide sur les sites AWB à Abidjan et CT à Cotonou, qui présentent des pourcentages élevés de carbone dans la fraction grossière 62,24 et 62,37% respectivement. En saison sèche, on constate que les concentrations en 2017 sont plus élevées qu'en 2016 ; ceci peut être lié à la grève générale des fonctionnaires et agents de l'Etat en 2016 pendant toute la campagne. Cette grève a provoqué un ralentissement de l'activité économique associé à une forte baisse de l'intensité du trafic, qui a eu pour conséquence une baisse des émissions.

La concentration de EC obtenue sur le site trafic de Cotonou en $\text{PM}_{2,5}$ varie de 2 à $27 \mu\text{g.m}^{-3}$. Celles obtenues à Abidjan, varient de 2,2 à $18,9 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces valeurs sont relativement comparables à celles rapportées par Doumbia al. (2012) à Dakar, où les concentrations varient de 5,7 à $15,4 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Ces valeurs de OC et de EC en $\text{PM}_{2,5}$ sont aussi comparées aux concentrations hebdomadaires obtenues par Djossou et al. (2018) dans la même zone et pendant une période d'échantillonnage similaire. Nos valeurs moyennes sont de 1,2 à 4 fois supérieures aux valeurs observées par Djossou et al. (2018). Cette différence est liée à la durée d'échantillonnage qui est différente dans les deux études. Notre étude rend compte d'un trafic routier maximal induit par les déplacements domicile-travail, puis travail-domicile alors que celle de Djossou et al. (2018) avec une intégration hebdomadaire, inclut des périodes de moindre activité (week-end et nuit).

Les concentrations de EC obtenues à Cotonou en Janvier 2016 ($10,9 \pm 2,6 \mu\text{g.m}^{-3}$) et en Janvier 2017 ($27,3 \pm 0,9 \mu\text{g.m}^{-3}$) sont comparables à celles obtenues à Bamako où la concentration moyenne de EC obtenue en Avril 2008 est de $19,2 \pm 8,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Doumbia et al., 2012).

Ces résultats sont également comparables à ceux obtenus dans la littérature, en particulier lors des campagnes menées sur un site de trafic au Caire, Egypte (EC, $22,4 \mu\text{g.m}^{-3}$, Favez et al., 2008), à Londres où Green (2007) a rapporté des valeurs de $12,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ en EC. Ruellan et Cachier (2001) ont également mesuré des concentrations moyennes de EC entre 10 et $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ à Paris en bordure de route alors que Guinot et al. (2007) ont signalé une concentration moyenne de EC de $1,2$ à $16,3 \mu\text{g.m}^{-3}$, à Beijing, en Chine. Par ailleurs, ces valeurs se situent dans la même fourchette que celles obtenues dans certains sites urbains africains lors de périodes intenses de combustion de biomasse.

Les mesures du carbone organique soluble, nouvellement développées par mes soins au laboratoire d'aérodologie ont montré que le rapport WSOC/OC sur le site ADF est resté stable tout au long de la période. Ce résultat suggère que la combustion du bois sec ou humide n'affecte pas significativement le partage entre matières organiques solubles et insolubles. L'analyse du WSOC montre par contre que pendant la saison sèche, les niveaux du WSOC sont plus élevés sur les sites trafics, alors que pendant la saison humide, ils sont maximaux sur les sites de combustion (ADF, AWB).

En termes de saisonnalité, il n'y a pas de tendance claire entre les valeurs du WSOC sur les sites AWB et AT alors que sur les sites CT et ADF, les valeurs du WSOC sont respectivement plus élevées et plus faibles en saison sèche qu'en saison humide. Les concentrations du WSOC sur le site trafic d'Abidjan sont plus élevées que celles enregistrées sur le site de Cotonou pendant les saisons humides de 2015 et 2016, alors qu'elles sont plus faibles en période sèche. Les teneurs en WSOC sont maximales dans le mode UF sur les sites AT, ADF et AWB. Sur le site CT, les valeurs les plus élevées peuvent se trouver dans la fraction grossière des particules à l'exception de la saison sèche de 2016. Les relations entre le WSOC et le OC et le WSOC et EC suggèrent des sources primaires pour la plupart similaires. En effet, les caractéristiques des sources de nature incomplète expliquent les valeurs d'ADF et d'AT. Ceci est également confirmé par la corrélation entre le WSOC et K^+ sur le site de l'ADF. Les caractéristiques des sources échantillonnées soulignent également l'impact de la poussière sur le site CT, qui entraînerait par chimie hétérogène des concentrations de WSOC plus élevées en CT qu'en AT.

Des corrélations entre WSOC et OC, K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , ont été observées sur les différents sites, suggérant une contribution non négligeable de la photochimie, de feux de biomasse, et de la source marine, sur les teneurs de WSOC suivant les saisons et les sites.

L'analyse des ions par classe de taille sur le site ADF a révélé une prédominance en Cl^- , K^+ , et en NH_4^+ représentant 8 à 38 % des ions totaux. Les concentrations massiques de calcium soluble (Ca^{2+}) sont du même ordre de grandeur que les valeurs de NO_3^- et de SO_4^{2-} et supérieures à ceux du Na^+ (4-7%). Les concentrations de magnésium (Mg^{2+}) sont faibles, mais aussi élevées que la somme des espèces restantes. Le NO_3^- est la principale composante ionique des sites AWB, AT et CT, représentant 12 à 36 % de la concentration inorganique hydrosoluble totale. Le deuxième grand contributeur est Cl^- qui représente 6-30% de la masse ionique de ces sites, suivi de SO_4^{2-} avec un pourcentage de 9-20%. La proportion de Ca^{2+} est plus élevée sur le site de CT que sur les deux autres sites, appuyant l'hypothèse de forte influence de la poussière routière remise en suspension par le vent et les véhicules automobiles sur le site de Cotonou et/ou du transport longue distance des poussières sahariennes.

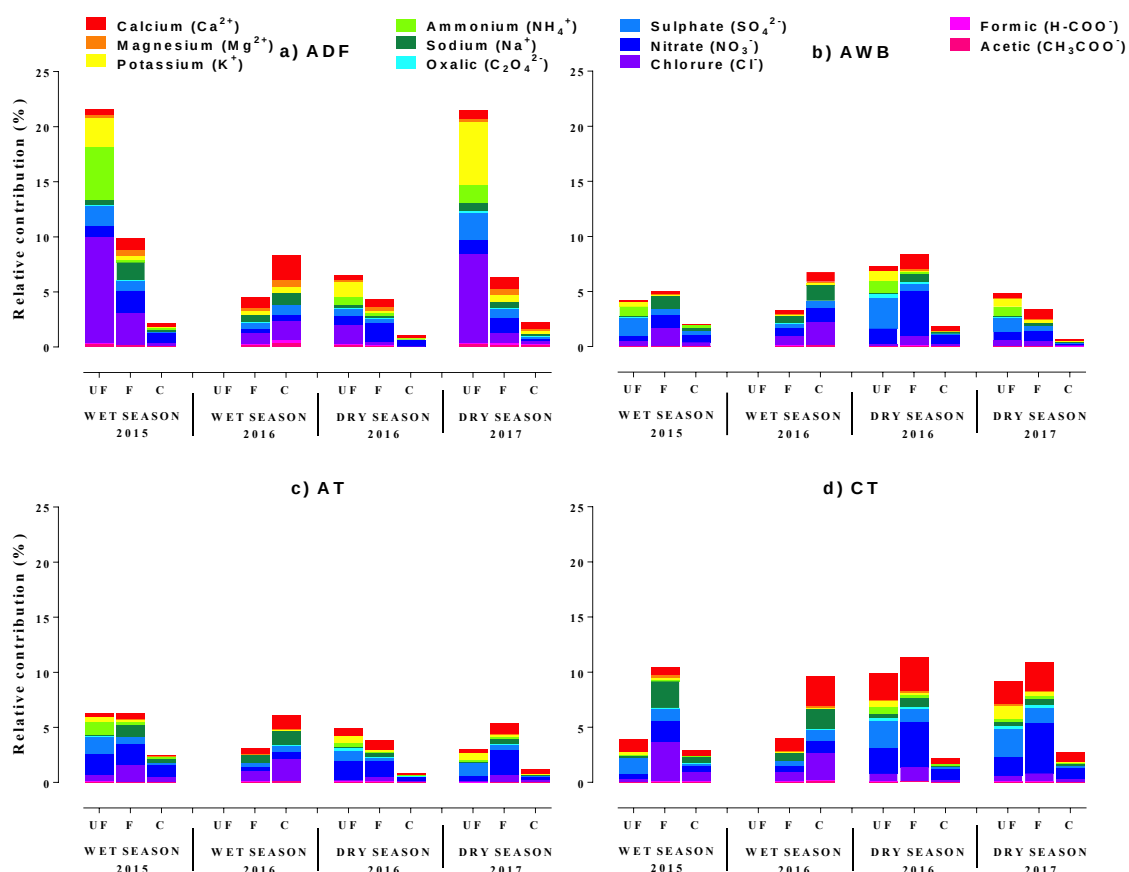


Figure III. 2: Variations saisonnières et interannuelles des concentrations des espèces ioniques mesurées sur le site du feu domestique, de la décharge, du trafic d'Abidjan et du trafic de Cotonou, en saison sèche (Juillet 2015, Juillet 2016) et en saison humide (Janvier 2016, Janvier 2017).

L'influence marine a été notée également avec la présence de teneurs en ions Na^+ et Cl^- . Pour identifier cette source, le rapport Cl^-/Na^+ a été déterminé et les valeurs sont comprises entre 0,90 et 0,98 pour l'ensemble des sites et saisons. Cet intervalle de valeurs est relativement proche du rapport de celui de l'eau de mer estimé à 1 (Khan et al., 2010), suggérant une contribution de la source marine sur les sites d'Abidjan et de Cotonou.

Enfin, pour donner une image synthétique, la spéciation chimique de l'aérosol échantillonné sur les différents sites à Abidjan et Cotonou a montré que les particules de poussière contribuent pour 25-65% de la masse totale des aérosols mesurés sur les sites trafics et décharges, tandis que ces proportions diminuent pour atteindre 10 à 30% sur le site ADF (Figure III.3) avec un cycle saisonnier marqué. Une grande variabilité du POM a été observée avec des contributions de l'ordre de 37-68% sur le site ADF, 20-42% sur AT, 10-34% sur AWB et 15-22% sur CT. La contribution des WSI à la masse des particules en suspension est 2 à 3 fois plus importante en saison humide qu'en saison sèche, sauf sur le site ADF où aucune variation saisonnière n'a été observée (Figure III.3). Les particules carbonées et les poussières désertiques ou les poussières des routes en resuspension sont les deux principaux contributeurs aux différentes fractions de particules, le carbone étant prédominant sur le site trafic d'Abidjan et la poussière, sur celui de Cotonou.

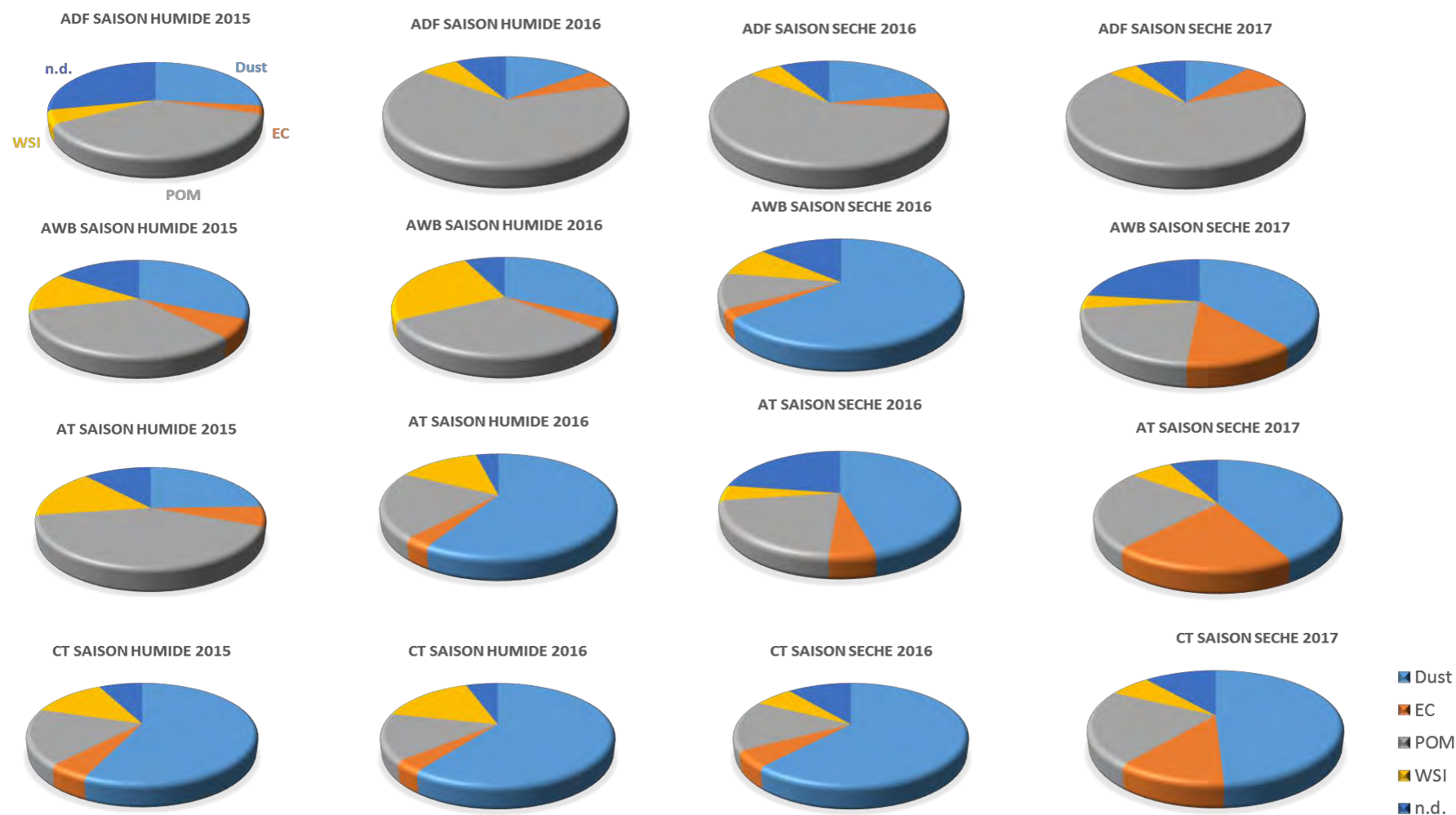


Figure III. 3: Contribution relative des différents composés de l'aérosol suivant la méthode de Guinot pour les échantillons du site de feu domestique, de la décharge, du trafic d'Abidjan et du trafic de Cotonou, en saison sèche (Janvier 2016, Janvier 2017) et en saison humide (Juillet 2015, Juillet 2016).

III.2 ArticleA1

Physico-chemical characterization of urban aerosols from specific combustion sources in West Africaat Abidjan in Côte d'Ivoire and Cotonou in Benin in the frame of DACCIIWA program

J. Adon¹, C. Liousse¹, E. T. Doumbia², A. Baeza-Squiban³, H. Cachier¹, J.F. Léon¹, V. Yoboué⁴, A. Akpo⁵, C. Galy-Lacaux¹, B. Guinot¹, C. Zouiten⁶, H.M. Xu^{1, 7}, E. Gardrat¹, S. Keita⁸.

¹ Laboratoire d'Aérologie, Université de Toulouse, CNRS, UPS, Toulouse, France

² Centre National de Recherche Météorologique/Groupe d'étude de l'Atmosphère Météorologique, CNRS-Météo-France, Toulouse, France

³ Université Paris Diderot, Unité de Biologie Fonctionnelle et Adaptative-RMCX, CNRS, UMR 8251, Paris, France

⁴ Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Université Félix Houphouët-Boigny, Abidjan BPV 34, Côte d'Ivoire

⁵ Laboratoire de Physique du Rayonnement, Université d'Abomey-Calavi, Abomey-Calavi, Bénin

⁶ Géosciences Environnement Toulouse, Université de Toulouse, CNRS, UPS, Toulouse, France

⁷Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China

⁸ Université de Khorogo, Khorogo, Côte d'Ivoire.

Correspondence to: adonjacks@gmail.com (J. Adon) and lioc@aero.obs-mip.fr (C. Liousse)

Abstract

Air pollution in West Africa has yet to be well characterized and was one of the principal motivations of the “Air Pollution and Health” work package in the DACCWA (Dynamics-Aerosol-Chemistry-Cloud Interactions in West Africa) program. Intensive measurement campaigns were performed in the two West African capitals (Abidjan in Côte d’Ivoire and Cotonou in Benin), in order to examine the size distribution of particulate matter (PM) and their chemical composition (Elemental Carbon (EC), Organic Carbon (OC), Water-soluble organic carbon (WSOC), Water-soluble inorganic ions (WSI) and trace metals). In this study, we characterize PM from different sites in Abidjan which are representative of Domestic Fires (ADF), Traffic (AT) and Waste Burning (AWB), as well as a Traffic site (CT) in Cotonou. These sites, impacted by a large volume of pollution, are representative of the main combustion sources in south West Africa during the dry and wet seasons. To this end, intensive campaigns were run in Abidjan and Cotonou in July (2015 and 2016) and January (2016 and 2017).

Results show a well-marked seasonality and inter-annual variability and spatial variabilities with PM levels higher than the WHO guidelines of $25\mu\text{g}/\text{m}^3$. The average mass concentrations during the wet season were 90.3, 104.1, 69.1 and $517.3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ at the AT, CT, AWB and ADF sites, respectively. The largest value at the ADF site is due to the contribution of food smoking and roasting activities. In the dry season, the concentrations increase to 141.3, 269.7 and $175.3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ at the AT, CT and AWB site respectively, whereas at the ADF site, concentrations decrease to $375.7\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

The chemical aerosol mass closure shows that dust contributed to 25-65% of PM at both the traffic AT, CT and AWB sites, and 10-30% at the ADF site with a clear seasonal cycle. A large variability in Particulate Organic Matter (POM) is observed, ranging from 37-68% at ADF, 20-42% at AT, 10-34% at AWB and 15-22% at CT. The contribution of WSI to bulk PM (lower than 20%) is 2-3 times larger in the wet season than the dry, except at the ADF site where no season variation is observed. The most dominant species in the WSI fraction at ADF are chloride (18-36% of the total ions), potassium (8-22%) and calcium (13-25%), while at the rest of the sites, nitrate (21-36%), chloride (6-30%) and sulfate (9-20%) are dominant. At all sites, the proportion of EC is twice as high in the dry season as in the wet season. Carbonaceous aerosol (sum of EC and POM) and dust particles are the two major contributors to the coarse, fine, and ultrafine particle fractions with carbonaceous aerosol predominant in Abidjan, while dust is predominant in Cotonou.

The highest carbonaceous aerosol contribution is observed at ADF (up to 75% of total PM), while at the other sites its contribution ranges between 18 and 35%. WSOC levels are the highest at the ADF site with more important values during the wet season. The concentrations of WSOC at the Abidjan traffic site are higher than those recorded at the Cotonou traffic site in the wet seasons, but lower in dry periods. Element trace characterization is also determined, showing predominance of Al, Na and Ca followed by Fe, K and Mg.

Our study highlights the contribution of different traffic emissions in two major West African cities to atmospheric aerosol composition. It also highlights the role of domestic fires and waste combustion sources. It constitutes an original database that characterizes urban air pollution from specific African combustion sources.

Keywords: DACCWA, atmospheric pollution, size distribution, chemical composition, traffic, waste burning, domestic fire, biomass burning.

1. Introduction

The impact of anthropogenic pollution on health has been demonstrated by numerous studies in Europe and North America which have contributed to the implementation of emission reduction policies. By contrast, air pollution in Africa is far from being well characterized, although it is suspected to be responsible for negative health outcomes (WHO, 2014). This is a major problem since Africa is an intense emitter of pollution including biomass burning domestic fires, car traffic and growing oil and mining industries. It also has one of the fastest growing populations in the world. Indeed, it has been shown that massive urbanization and rapid economic growth could be responsible for tripling anthropogenic emissions in Africa between 2000 and 2030 (Lioussé et al., 2014). This results in a major degradation of air quality and an impact on the health of exposed populations. Only a few studies on this subject have been conducted in Africa (Val et al., 2013; Dieme et al., 2012; Kouassi et al., 2009).

Because of its high atmospheric particulate concentrations already measured to be of the same order as in Asian megacities and well above international standards of the WHO (World Organization Health) (WHO, 2014), and due to the complex mixture of pollutants from various origins, West Africa is an "unique laboratory" to study urban pollution. Previous studies conducted under the framework of the AMMA (Analyses Multidisciplinaires de la Mousson Africaine) and POLCA (POLLution des Capitales Africaines) programs, have revealed very

high pollution concentration levels in Cotonou (Benin), Bamako (Mali), Dakar (Senegal) and Yaoundé (Cameroun) during the dry season, suggesting that the population may be affected by negative health outcomes. For example, Val et al. (2013) showed that the inflammatory impact of combustion aerosol depends on the type of emission sources and determined the predominant role of particulate organic matter. Moreover, fine and ultrafine aerosol fractions, as well as specific compositions including trace metals and organic compounds, have been shown to induce biological effects due to their ability to reach the distal lung (Cassee et al., 2013). Such reasons highlight the need to better understand the size-speciation of aerosol chemical composition for the main African anthropogenic sources during the different seasons. In this context, the DACCIWA (Dynamics-Aerosol-Chemistry-Cloud Interactions in West Africa) program, dedicated a specific work package to “Air Pollution and Health” dealing with pollutant characterization related to health issues through toxicological studies and inflammatory risk modeling. The strategy was to measure aerosol chemical composition in two typical traffic-sampling sites, one in Abidjan (Côte d’Ivoire) and another one in Cotonou (Benin), which differ in terms of fleets, type of fuel used and quality of roads.

In Cotonou, the majority of the population uses motorbikes for transportation, whereas in Abidjan the vehicle fleet is dominated by diesel engines. Measurements were also performed at domestic fire and waste burning sites, both located in Abidjan. Intensive campaigns have been organized during both the dry and wet seasons of January 2016 and 2017 in Abidjan and Cotonou. In this paper, we present the aerosol chemical results for these cities and the different studied combustion sources: (i) PM size distribution and mass concentrations and (ii) PM chemical composition including carbonaceous aerosol, water-soluble organic carbon, water-soluble inorganic ions, dust and trace elements for coarse, fine, ultrafine particles will be detailed for all sites.

2. Experimental method

2.1. Experimental sites

Four measurement campaigns have been performed in July 2015 (07/20-26 period-wet season) and January 2016 (01/7-15 period-dry season), July 2016 (07/4-13 period-wet season), and January 2017 (01/5-14 period-dry season) at Abidjan (Côte d’Ivoire) and Cotonou (Benin)

at the four different source sites: ADF for Abidjan Domestic Fires, AWB for Abidjan Waste Burning, AT for Abidjan Traffic (Figure 1) and CT for Cotonou Traffic site (Figure 2).

The ADF site is situated in Yopougon Bracody district near a market (5° 19 '44 "North, 4° 06' 21" West) (Figure 1). This geographical area is highly populated with various small commercial activities such as a fish and meat smoking by women which gives rise to air pollution. There are also many formal and informal settlements, which mainly use wood and charcoal as a source of fuel for private and professional activities. Other sources of concern contributing to the mix of pollutant emissions in the area include transportation-related emissions, biomass burning, garbage bins or small landfills, and various other fugitive sources.

The Abidjan traffic site, (AT) is located in Adjamé, on the roof of « 220 pharmacie logement building » (5° 21' 14" N, 4° 01' 04" W), 10 m above ground level, and roughly 10 m away from the main road. This site, close to the Adjamé market and to a bus station, is thus highly affected by traffic (Gbaka, bus, taxi, woro-woro, personal cars...). The Abidjan waste Burning site (AWB) (5° 21' 12" N, 3° 56' 16" W) is located at Akouédo in the district of Cocody, on the roof of « Talafigué », a building 15 m above ground level. This site is close to the big waste burning area of Abidjan established in 1965, which covers an area of 153 ha.

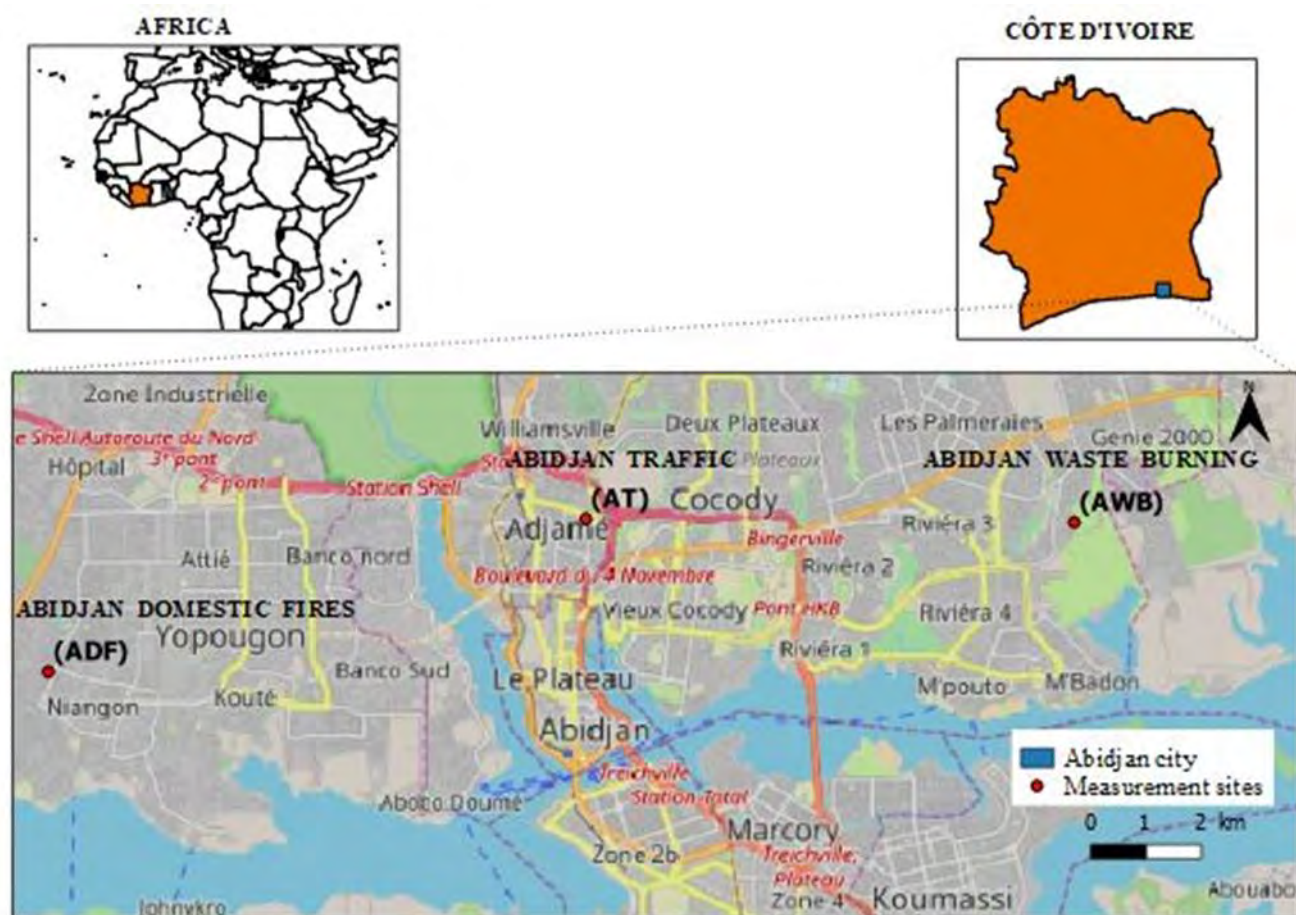


Figure 1: Map of the city of Abidjan reporting the geographical location of Dacciwa urban sampling sites.

The Cotonou Traffic (CT) ($6^{\circ} 22' 19''$ N, $2^{\circ} 26' 5.143''$ E) site is located in Cotonou, on the «Sogema» building roof, 4m above ground level. This site is close to the Dantokpa market and also to the biggest crossroad of Cotonou (intersection of 4 main roads). This site is highly influenced by traffic activities. It is important to note that vehicle fleet and fuels are different in Cotonou than in Abidjan since (1) there are many two-wheel vehicles in Cotonou, (2) in Cotonou, gasoline is of poor quality due to the illegal fuel transport from Nigeria (Figure 3) and (3) the roads are in worse condition in Cotonou than in Abidjan.

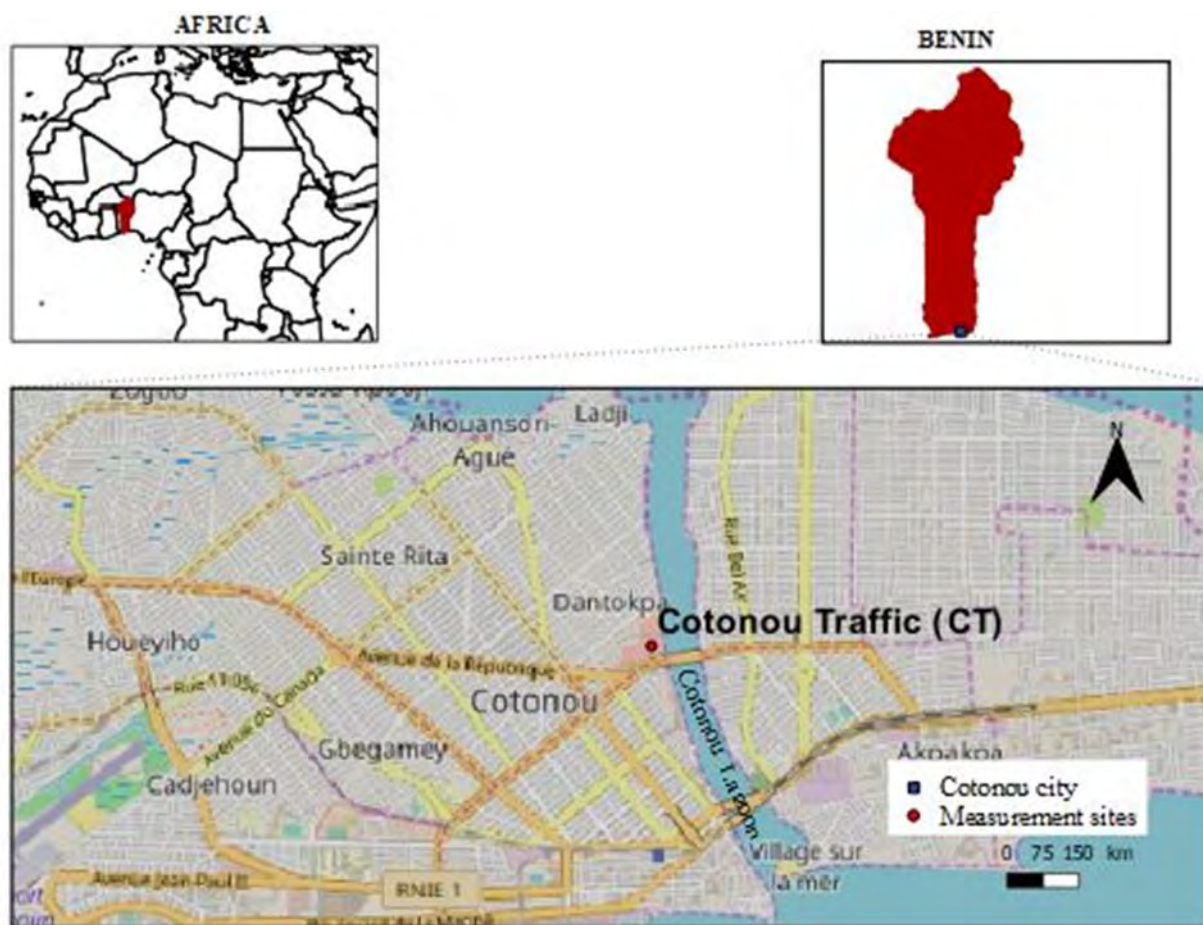


Figure 2: Map of the city of Cotonou reporting the geographical location of dacciwa urban sampling site.

2.2. Measurements

The collection of aerosol filter samples was performed with three cascade impactors, operating in parallel for 3 hours over three days for each intensive campaign to allow size-specified characterization of the aerosol chemical composition. The first 4-stage impactor included 4 quartz fiber filters (QMA, Whatman), for carbonaceous aerosol (EC, OC and WSOC analysis), with three filters of 47mm size for the upper stages and 1 of 70 mm for the lower stage. The second 3-stage cascade impactor was equipped with three Teflon filters (Zefluor, Pall Corporation®) of 25 mm size and was dedicated for aerosol mass, water-soluble ions species and trace elements. Finally, the third 4-stage cascade impactor dedicated to toxicological analyses and whose results are not used in this paper, was mounted with four 47

mm diameter filters and a 70 mm filter in Nuclepore polycarbonate filters quality (porosity 1 μm).

Note that filters were pooled in each case to allow a UF ($<0.2 \mu\text{m}$), F [(0.5-0.2 μm) and C (>2.5 -1 μm) classification. Chemical characterization included aerosol mass, EC, OC, Water Soluble Organic Carbon, Water Soluble Ionic species and trace elements.



Figure 3: Pictures of the different sampling sites : (a) Traffic in Cotonou (Benin, CT station), (b) Waste burning in Abidjan (Côte d'Ivoire, AWB station), (c), Domestic fire, showing smoking activity in Yopougon, Abidjan (Côte d'Ivoire, ADF station), (d) "woro-woro and Gbaka" traffic in Abidjan (Côte d'Ivoire, AT station).

2.3. Analyses

2.3.1. Gravimetric analyses

Aerosol mass concentrations are obtained using a high-precision balance (SARTORIUS MC21S) in Toulouse, France, at Laboratoire d'Aérologie, placed under a controlled temperature and humidity atmosphere (Person and Tymen, 2005). Before weighing, the filters are kept about for 24 hours in the weighing room at an ambient relative humidity of $30 \pm 15 \%$. The filters are weighed before and after sampling. Result of a gravimetric measurement consists of the average of 2 to 4 weighings whose differences do not exceed $5 \mu\text{g}$. The standard error on

a gravimetric measurement is therefore less than 10 µg, typically representing less than 5% of the particles mass.

2.3.2. Carbonaceous aerosols

Carbonaceous aerosol is obtained from a thermal analysis with a two-step method adapted from Cachier et al. (1989). Two aliquots of the same filter are separately analyzed.

One portion is directly analyzed for its total carbon content (TC). The other portion is first submitted to a pre-combustion step (2 h at 340°C under pure oxygen) in order to eliminate OC, and then analyzed for its BC content. Organic carbon (OC) concentrations are calculated as the differences between TC and BC. Note that the aerosol carbon content is quantified by a non-dispersive infrared (NDIR) detector with G4 ICARUS instrument with a detection limit of the order of 2 µgC/cm². Uncertainty is of the order of 5% for TC, whereas in the range of 5-20%, for BC and OC, depending on the sites.

2.3.3 Water Soluble Organic Carbon analysis

WSOC measurements are performed using a total organic carbon analyzer (Sievers M9). A detailed description of this technique is reported in Favez et al. (2008). Briefly, in this instrument, the full oxidation of organic carbon into CO₂ is obtained by coupling chemical oxidation (with ammonium persulphate) and UV light. CO₂ is then quantified by conductivity. Analyses are conducted on 20 ml of solution extracts. For ultrafine samples, solutions to be analyzed are obtained using a total filter surface of 3cm² (6x0.5 cm² punches symmetrically taken out of each QMA filter), whereas, for coarse and fine sizes, due to the geometry of the spots formed at the surface of the filters, samples are divided into equivalent parts (1/2 or 1/4 of filters, rest of carbonaceous analysis). The extraction protocol consists in 16h soaking under soft shaking in an Erlen-Meyer containing 20mL of ultra-pure water. Prior to WSOC analysis, water extracts are filtered through Teflon (PTFE) filters (0.2µm pore size diameter) in order to remove any suspended particle. Measurement uncertainty, given by the manufacturer, is of the order of 7%. The overall calculated blank value is of the order of 2.27 ± 0.33 µgC/cm², which represents 16.4± 8.5% of the mean WSOC content. For each sample, duplicate analyses showed a good reproducibility.

2.3.4 Water-soluble ionic species

Water-soluble ionic species (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{++} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) are analyzed using ion chromatography (IC) analyzer, following the analytical protocol described in Adon et al. (2010). Briefly, the aerosol water-soluble fraction is first extracted from half Teflon filter (the other part is used for trace element analysis), with a 10 min sonication in plastic vials including 6 ml or 10 ml of purified water (with a controlled resistivity of $18.2\text{M}\Omega$). Then such vials are submitted to ionic chromatography analysis or stored at $+4^\circ\text{C}$ if not analyzed immediately. Cations are analyzed with Dionex DX-100 and anions with Dionex DX-500 with a detection limit of 1 to 6 ppb depending on ionic species. Uncertainties in the range of 1-50% is found depending on ionic species.

2.3.5 Trace elements

Half sampled Teflon filters are mineralized by acid digestion with a 10 ml concentrated HNO_3 and 0.5 ml HF solution (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 3 steps: a rise in temperature at 130°C in 3min and holding for 1 min, then, a second rise at 160°C in 1 min and holding for 30 seconds and finally a third rise to 180°C in 1 min and holding for 3min. After a 12 h cooling period, the solutions are evaporated at 80°C , and concentrated in 7 ml of 2% concentrated HNO_3 solution, before analysis by ICP-MS. This protocol is developed and performed at the 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. 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.

2.3.6 Dust calculation

Many methods can be used to quantify the dust concentrations in our samples.

(1) Sciare et al. (2005) methodology consists in using soluble calcium data obtained with Ionic Chromatography (IC) to estimate Dust mass following the relationship:

Dust = 10.96 ± 1.00 [nss- Ca^{2+}], where nss- Ca^{2+} ($=1.02*\text{Ca}^{2+}-0.038*\text{Na}^+$) refers to non-sea-salt calcium concentration.

(2) Pettijohn (1975) and Besombes et al. (2001) propose the following equation:

$$\text{Dust} = 2.20[\text{Al}] + 2.49[\text{Si}] + 1.63[\text{Ca}] + 1.42[\text{Fe}] + 1.94[\text{Ti}]$$

(3) Terzi et al. (2010) used this one:

$$\text{Dust} = 1.89[\text{Al}] + 1.21[\text{K}] + 1.95[\text{Ca}] + 1.66[\text{Mg}] + 1.7 [\text{Ti}] + 2.14[\text{Si}] + 1.42[\text{Fe}].$$

In our study, all these elements needed for (2) and (3) have been determined except Silica (Si). Consequently, we used different relationships available in the literature to determine mean Si values ($\text{SiO}_2 = 3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mass ratios (Alastuey et al., 2005), $\text{Si} = 4.0 \cdot \text{Al}$ (Zhang et al., 2003) and $\text{Si} = 2.03 \cdot \text{Al}$ (Chiapello et al., 1997)).

(4) Guieu et al (2002) relationships are based on Al or Fe:

$$[\text{Al}] (\%) = 7.09 \pm 0.79[\text{dust}]$$

$$[\text{Fe}] (\%) = 4.45 \pm 0.49[\text{dust}]$$

(5) Guinot et al. (2007) approach is based on a chemical closure method based on reconstructed aerosol mass from EC, OC, WSI, Ca^{2+} concentrations and weighed aerosol mass. Briefly, Ca^{2+} -to-dust conversion factor (f) is obtained by arbitrary fixing OC-to-POM conversion factor (k) to 1.8 and by performing a linear regression between Ca^{2+} concentration and the missing mass (difference between the reconstructed and weighed mass). The slope of this regression represents the factor f. Based on this methodology, f ranges from 0.015 to 0.15 in the wet season and from 0.006 to 0.07 in the dry season in our sites. Note that at all of our sites, the correlation between Ca^{2+} and missing mass is sufficiently good ($r^2=0.9$) to support the consistency of this simple approach for the evaluation of dust. These f values are included in the range of values provided in the literature (He et al. 2001; Sun et al. 2004; Guinot et al. 2007).

The results of dust masses estimated from the six methodologies described above are summarized in the Table 1 for WS2016 and DS2017. Indeed, Ca, Al, and Fe concentrations measured by ICP-MS are only obtained in WS 2016 and DS 2017 due to experimental problems, whereas Ca^{2+} concentrations measured by IC are available for all campaigns. As a result, the dust obtained from Ca^{2+} measured by IC (Sciare et al., 2005 and Guinot et al., 2007) is lower than that obtained from Al and Fe by Guieu et al. (2002), by Pettijohn (1975) and by Terzi et al. (2010).

Table 1: Comparison of dust concentrations obtained from different methodologies

Dry 2017		Pettijohn, 1975	Sciare et al., 2005	Guinot et al., 2007	Terzi et al., 2010	Al	Fe
ADF	C	10.6	6.5	12.3	11.5	11.3	8.6
	F	81.5	12.0	38.6	75.4	110.3	27.6
	UF	15.8	9.3	8.4	22.2	20.2	6.5
	bulk	107.9	27.7	59.3	109.1	141.8	42.7
AWB	C	82.8	2.1	3.9	74.7	115.5	22.4
	F	57.6	10.2	32.8	51.7	75.8	51.1
	UF	118.4	5.2	31.9	106.4	164.0	21.7
	bulk	258.8	17.6	68.5	232.8	355.2	95.2
AT	C	55.6	4.5	5.5	50.3	76.6	9.0
	F	52.8	11.9	15.5	48.2	70.2	25.1
	UF	37.1	4.3	26.8	34.2	50.9	6.5
	bulk	145.5	20.7	47.8	132.7	197.7	40.7
CT	C	42.2	9.5	30.0	38.5	56.8	8.2
	F	65.1	28.4	-	59.9	84.2	43.1
	UF	58.6	23.4	66.0	55.8	77.3	33.8
	bulk	166.0	61.3	96.1	154.2	218.3	85.2

Wet 2016		Pettijohn, 1975)	Sciare et al., 2005	Guinot et al., 2007	Terzi et al.(2010)	Al	Fe
ADF	C	13.1	25.0	14.2	15.4	10.6	16.0
	F	11.5	10.4	31.7	12.5	8.7	16.8
	UF	-	-	-	-	-	-
	Bulk	24.59	35.34	45.9	27.9	19.3	32.9
AWB	C	16.7	9.2	6.24	15.3	22.3	13.7
	F	6.0	4.3	9.82	5.7	5.8	4.0
	UF	-	-	-	-	-	-
	Bulk	22.65	13.46	16.1	21.1	28.1	17.7
AT	C	16.6	13.0	40.4	15.1	21.9	16.4
	F	6.9	6.7	8.87	6.3	9.0	8.3
	UF	-	-	-	-	-	-
	Bulk	23.45	19.65	49.22	21.4	30.9	24.7
CT	C	45.8	29.8	18.2	43.7	48.3	27.1
	F	8.7	13.2	17.2	8.8	8.3	11.6
	UF	-	-	-	-	-	-
	Bulk	54.51	42.98	35.4	52.5	56.6	38.7

In addition, dust obtained from Al is generally higher than that of Fe.

Such comparison seems to be in agreement with methodological aspects. Indeed, Al, Fe, Ca obtained by ICP-MS include both soluble and insoluble particles whereas Ca^{2+} measured by IC

only include soluble particles. Comparison of Ca^{2+} measured by ICP-MS (not shown here) is effectively higher than that of the CI, by a factor of 1.7, 1.8, 2.2 and 1.1 in dry season, at the ADF, AWB, AT, and CT sites respectively. By contrast, this factor is constant (1.3) in the wet season for all the sites.

In our study, due to the lack of trace element data for the WS2015 and the DS2016, dust estimations will be performed from Sciare et al. (2005) methodology. This is the most direct one, taking into account available chemical data. The one of Guinot et al. (2007) will be used for aerosol chemical closure.

2.3.7 Aerosol chemical closure methodology

As mentioned previously, aerosol chemical closure is performed following the Guinot et al. (2007) methodology. Aerosol is separated into four components: EC, POM, water-soluble ionic species and Dust. EC is directly given by thermal analysis as shown earlier. WSI is the sum of all ionic species obtained by ionic chromatography. Particulate organic matter (POM) values are obtained from our OC concentrations with a POM/OC ratio in the range of 1.2 to 2.1 whereas dust is derived from Ca^{2+} and linear regression between reconstructed and weighed aerosol masses.

2.4 Meteorological conditions

Figure 4 shows meteorological data, provided by the NOAA Integrated Surface database (ISD; see [https:// www.ncdc.noaa.gov/isd](https://www.ncdc.noaa.gov/isd), last access :) and the ASECNA (Agence pour la Sécurité de la Navigation Aérienne en Afrique et à Madagascar).

Our study area is under the influence of the Convergence Zone of two air masses of a different nature: harmattan (hot and dry continental trade winds) from the north and monsoon (humid maritime trade winds) from the south (Figure 4). Ground contact between these two air masses constitutes the intertropical front (FIT) whose fluctuations during the year determine the seasons in the Gulf of Guinea (Tapsoba, 1997). During the winter (dry season), temperatures are relatively high with maximum around 30°C on the coast. The humidity is low, since the prevailing Harmattan wind blows from the desert, usually bringing dust (Figure 4). The period from June to September, especially in July is the wet season period when daytime temperatures are slightly lower, with maximum around 26/28°C on the coast. The humidity level is high

everywhere. Rains may be abundant from April to October but also in March, November, and December on the coast.

As depicted in Figure 4 which shows the meteorological conditions during our four campaigns, temperatures are roughly the same at Abidjan and Cotonou, reaching 28°C and 26°C in the dry and wet seasons, respectively. The wind direction is relatively stable in summer and winter, except in January 2016 when there were slight variations. In addition (not shown here), our dry season periods are particularly dry with January rainfall lower than 3 mm. Also, precipitation during the wet season of 2015 was roughly similar to that of the wet season of 2016 in Abidjan and Cotonou.

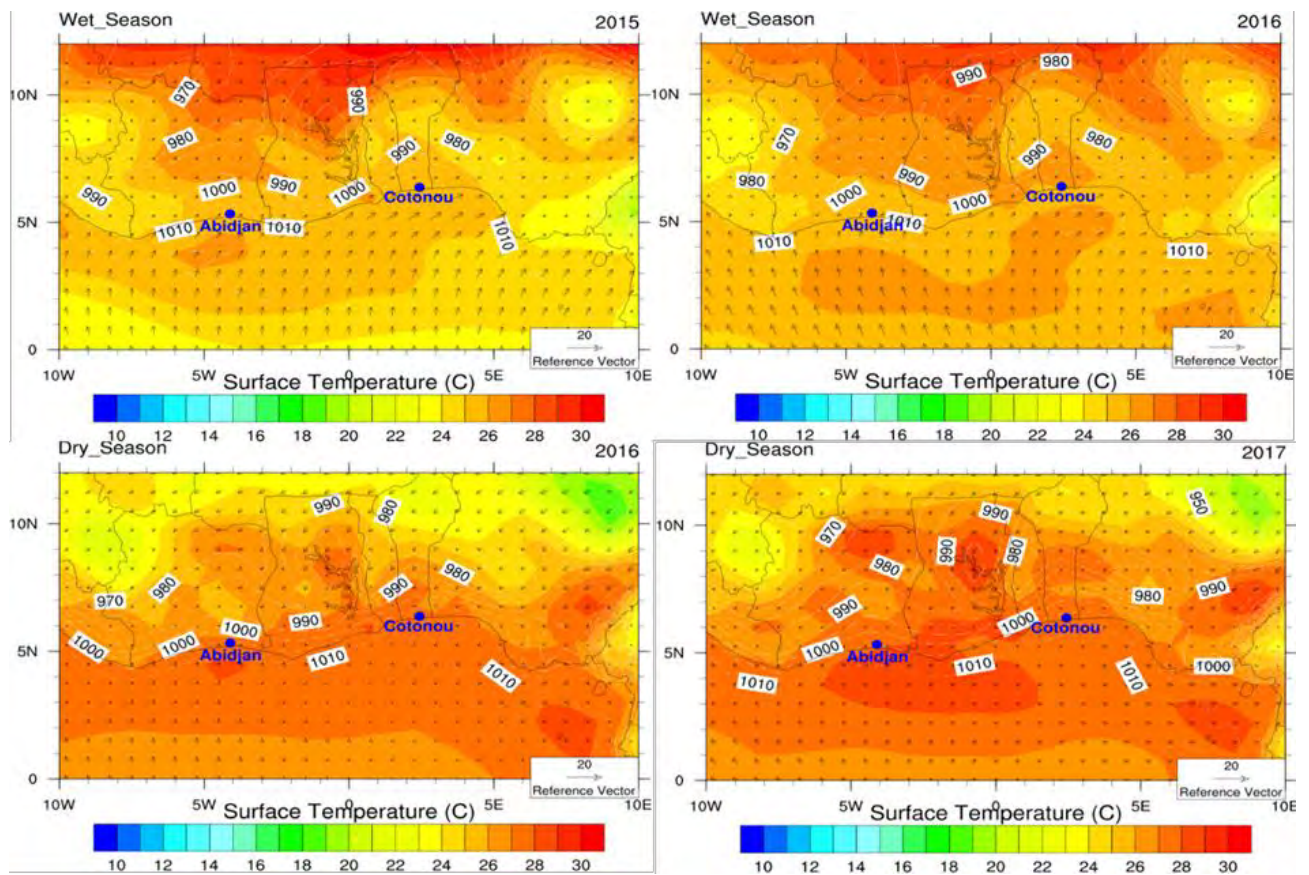


Figure 4: Wind, pressure and temperature diagram at Abidjan and Cotonou during the different campaigns.

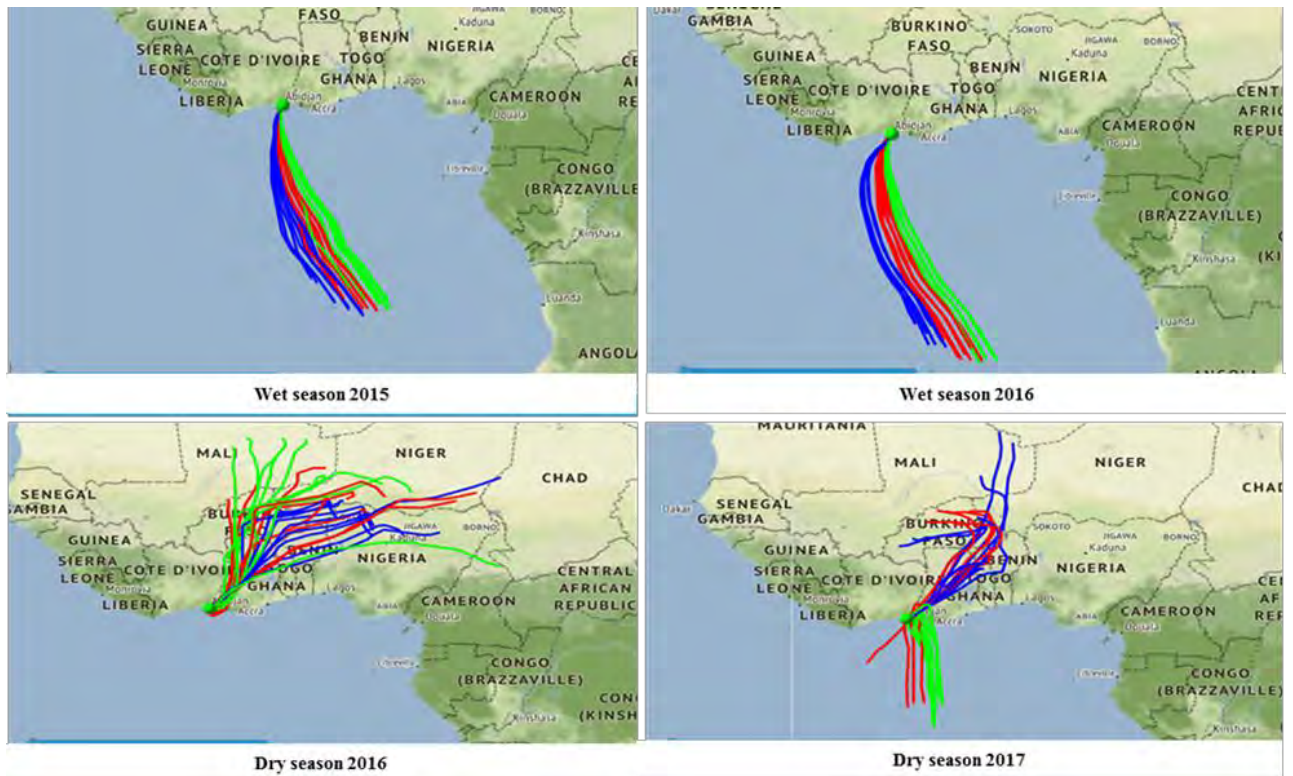
2.5 Backward trajectories

Air mass trajectory study is a very important tool to reconstruct the path of an air mass for the days preceding its arrival at the sampling site. The air mass trajectories used in this study

are calculated with a model (READY Transport & Dispersion Modeling) developed at the Air resources laboratory. The Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) modelling system (Draxler and Rolph, 2012) is used for the trajectory analysis. Global Data Assimilation System reanalysis database is used as meteorological input, with a 0.25×0.25 degrees horizontal resolution. In our study, the HYSPLIT model is run to compute 120 h back trajectories ending at Abidjan and Cotonou at 1000 m a.g.l. (Figure 5).

As expected in January, the air masses mainly came from the north (Figure 5) and some from the south-west, whereas in July the air masses came from the south-west and the south. Therefore, in January, Abidjan and Cotonou are mainly impacted by polluted air masses from surrounding areas and northern countries with possible dust and biomass burning influences, whereas in July, the impact of cleaner air masses coming from the sea may be observed.

a)



b)

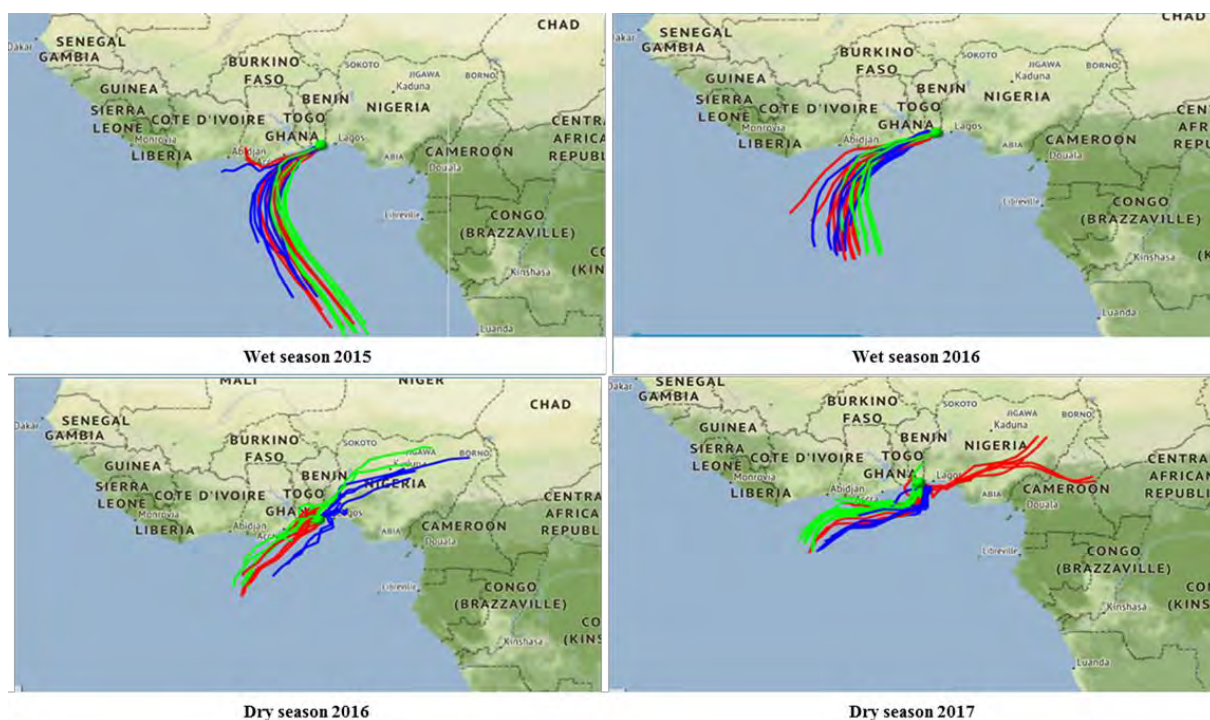


Figure 5: Back trajectories arriving at Abidjan (a) and Cotonou (b) for each season (WS2015, WS2016, DS2016 and DS2017).

3. Results and discussion

3.1. Aerosol size distribution and mass concentration

Figure 6 shows the relative mass distribution of PM for Coarse (C), Fine (F) and Ultra-Fine (UF) particle sizes, with their average by site, for each season and campaign in Abidjan and Cotonou. Bulk concentrations, shown in Figure 6, vary widely from site to site and from year to year. During the wet season, the average total concentrations range from 82.1 to 676.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ in 2015 and 56.3 to 358 $\mu\text{g.m}^{-3}$ in 2016, with the maximum at the Abidjan Domestic Fire (ADF) site. While during the dry season, values range from 168.2 to 269.4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ in 2016 and from 114.4 to 558.8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ in 2017, with maximum concentration obtained at the Cotonou Traffic (CT) and ADF sites. In terms of size distribution, concentration peaks may be observed for the three aerosol size-fractions, ultra-fine (UF), fine (F) and coarse (C), which are found to exhibit different seasonal patterns. UF particles ($< 0.2 \mu\text{m}$) represent the highest contributor to the bulk mass at the ADF site, by up to 60 % (335.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$) in the dry season 2017. F particles (1-0.2 μm) are the second most important contributor and both combined particle sizes account

for more than 70 % of the total mass at the ADF site. Ultra fine and fine fraction are also found to be maximum during the wet season in 2015 and 2016 by up to 47 and 44%, respectively. These results highlight the importance of pollution at the ADF site in Abidjan, which is dominated by particle sizes less than 1 μm that are known to be particularly harmful to health (Kim et al., 2003; Wilson et al., 2002). Val et al. (2013) also indicates that combustion sources such as domestic fire contributes to the high toxicity of F and UF particulate matters of African urban aerosol. When looking at the seasonal variation for a full year i.e. 2016, the bulk mass is twice as high in wet season than in the dry season at the ADF site (Figure 6). This could be related to activities such as women drying fish and meat before selling them who use wood combustion; in wet season, the woods are moist and combustion is highly incomplete, producing a large amount of smoke.

Bulk aerosol concentrations measured at the Abidjan Waste Burning (AWB) site in summer and winter 2016 are 56.3 and 173.8 $\mu\text{g.m}^{-3}$, respectively, which suggests less waste burning activities during the wet season. Also, the total concentrations obtained during the wet season of 2015 and 2016 were always lower than during the dry season of 2016 and 2017. It is also observed that at the AWB site, PM mass concentrations are mainly distributed in C mode (30-44%) over the entire period of study excepted during the wet season of 2015, and to a lesser extend in F mode (21-44%).

Note that the concentrations obtained at the AWB site (82.18 $\mu\text{g.m}^{-3}$) are the lowest compared to all sites. This could be explained by the proximity of the site to the studied source (here waste burning source) which is more important than in the other sites.

Now, if we focus on traffic sites (Figure 6), the Cotonou traffic site aerosol concentrations are higher by a factor of 1.5 to 2 than those of Abidjan traffic, especially in the dry season. Note that this poor air quality found in Cotonou has recently been reported by Cachon et al. (2014). The higher values found in Cotonou could be due to the more intense traffic in Cotonou than in Abidjan which is associated with the lack of public transportation and the use of highly polluted mopeds (aged over 15 years) (Gounougbe, 1999; Avogbe et al., 2011), despite the effort in the last 10 years to restrict their use. Several studies such as MMEH (2002) have shown that more than 94,000 mopeds and 350,000 second-hand vehicles are in circulation in Cotonou. Other factors contributing to the local pollution include outdoor restaurants using charcoal and motorcycle garages which are more present around the Cotonou site than at the Abidjan site. However, the differences in concentrations between the two traffic sites are less important during the wet season than during the dry season when concentrations are always higher.

Therefore, another factor, typical of the dry season should explain the differences between concentrations. One such factor is the influence of long-term imported sources. Indeed, the occurrence of continental air masses is more important in the dry season than in the wet season. Some expected PM components such as dust or biomass burning particles would then appear to be relatively more important in Cotonou than in Abidjan. This will be discussed in more detail later.

In terms of PM 2.5, the conclusions are the same. The average mass concentration of PM2.5 over the dry season (2016-2017) are 154.30 ± 73.99 , 143.8 ± 41.6 , 134.1 ± 6.7 and 211.1 ± 50.9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ and 337.5 ± 23.8 , 44.8 ± 2.9 , 52.3 ± 3.8 and 70.0 ± 0.8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ over the wet season (2015-2016) at the ADF, AWB, AT and CT sites, respectively. The increase in PM2.5 is of the order of 54% at ADF from dry to wet season, whereas a sharp reduction (more than 60%) is obtained at AWB, AT, and CT sites. As shown previously, such differences in PM2.5 concentrations between the sites can be explained by (1) the source specificity with more or less incomplete combustion: wood combustion and two wheel vehicle emission factors are higher than gasoline emission factors (Keita et al., 2018), (2) the proximity between the sites and the sources: the ADF sampling site is much closer to the studied sources than the traffic or waste burning sampling sites (3) the relative influence of transported sources to the studied sites such as dust and biomass burning (4) the occurrence of continental air masses, (5) the decrease of the boundary layer height (as reported by Colette et al., 2007), (6) wet deposition of particles and (7) the meteorological conditions (temperature and relative humidity).

It is interesting to underline that all of these values are well above the annual and daily WHO guidelines of 25 and 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively, whatever the season and the size; this is a warning signal for pollution levels in African capitals if nothing is done to reduce emissions in the future. Finally, it is interesting to compare our results with other DACCWA results, including other time sampling. Firstly, Figure 7 presents comparisons between our PM2.5 mass concentrations and those obtained by Xu et al. (2019) from personal samplers collected in the same area and at the same dates in 2016 during 12h from women at the ADF site, students at the AWB site and drivers at the CT site. We note that PM2.5 directly measured on women are 2.3 and 0.9 times higher than our values obtained at the ADF site in dry and wet seasons, respectively, and 3.40 and 4.9 times higher on students than at the AWB site, and 1.6 and 2.1 times higher on drivers than at the CT site.

Secondly, Figure 7 presents a comparison between our values and Djossou et al. (2018) weekly measurements at the same sites. It is interesting to note that our values are on average 1.6, 3, 5

and 8 times higher than those of Djossou et al. (2018) at the AWB, ADF, AT and CT sites respectively. As it may be seen, the lowest concentrations are observed in Djossou et al. (2018), whereas the highest concentrations are recorded in Xu. et al. (2019). This is valid for all sites, seasons and campaigns. Differences between our values and Djossou values may be explained by the sampling times of the two studies. Indeed, Djossou measurements are weekly, taking into account diurnal activities during all the week, including week-end and nights which have expected lower PM_{2.5} concentrations. Our study includes only sampling during maximum pollution conditions for each site as above presented. The highest differences occur for the traffic sites. This may be clearly understood since diurnal and weekly variations of traffic sources are the most variable. Comparison between our values and Xu et al. (2019) values is also interesting. Indeed, it is at the ADF site that on-site and women PM_{2.5} concentrations are the closest which shows that this site is the most representative of the pollution exposure to women. The biggest differences are found at the AWB site. As already mentioned, distance from the site to the waste burning source is more important than for other sites, which explains why student concentrations are much higher than on-site concentrations. At the Cotonou traffic site, measurements taken from people are also higher than on site measurements. Such differences can be also explained by additional pollution exposure due to others sources of pollution as people move around. Note that the sampling technique may also play a role in such a comparison.

Finally, Table 2 compares our PM_{2.5} results to literature data for different traffic sites in the world including the same daily sampling time. It is interesting to note that our values are situated at the higher end of the range of PM_{2.5} data observed from the other sites.

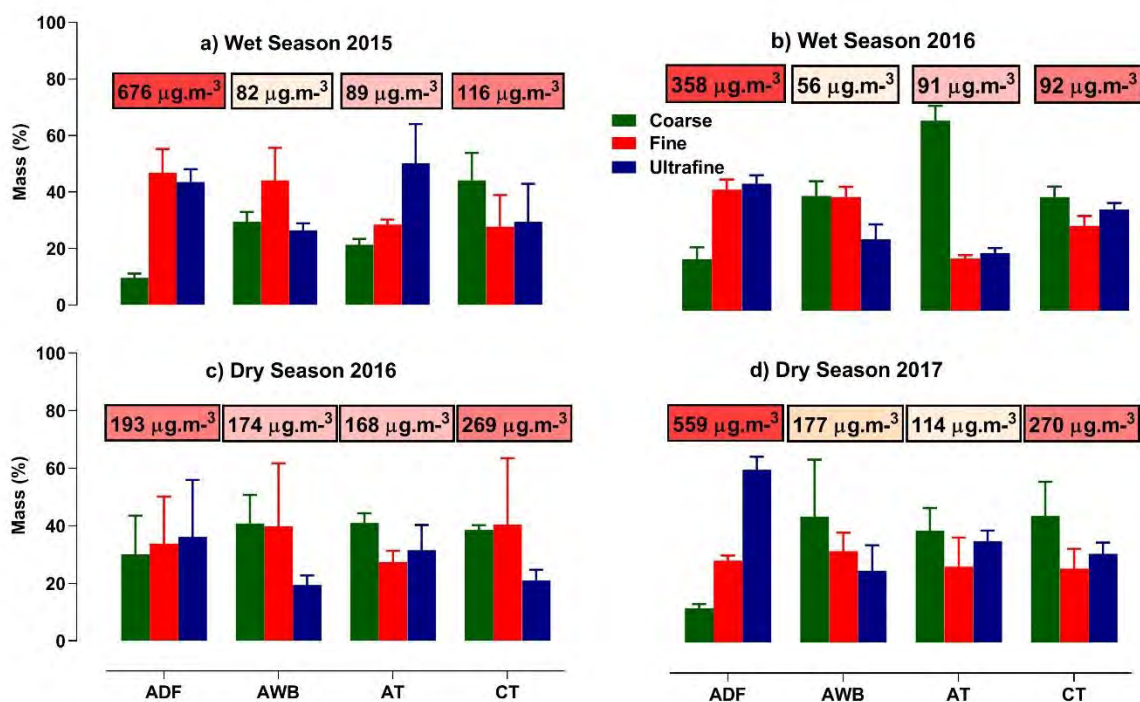


Figure 6: Aerosol Mass concentrations at the different study sites for each campaign and for the different sizes (C in green, Fine in red, Ultra-fine in blue). Bulk aerosol mass is indicated in boxes

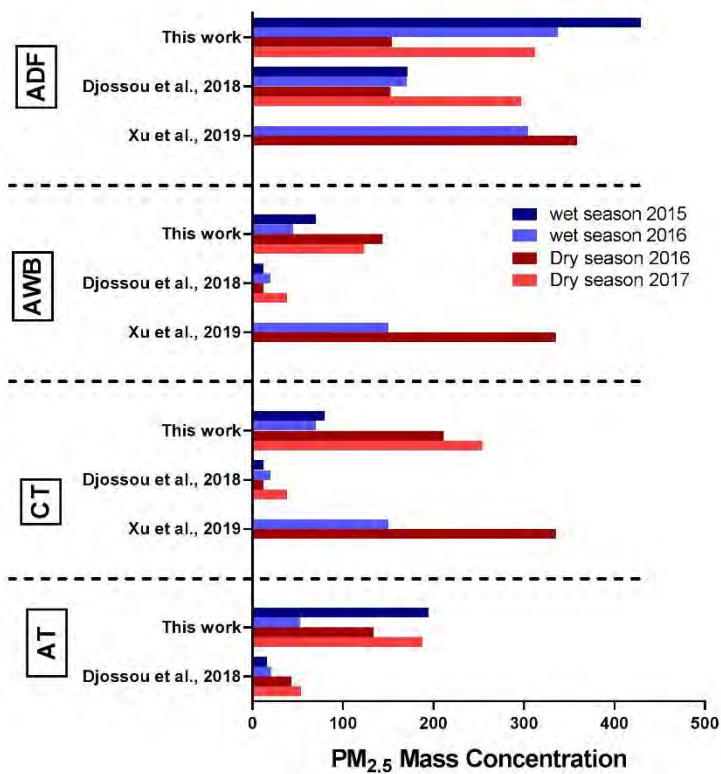


Figure 7: Comparison of PM 2.5 mass concentrations at the four sites with those obtained by Djossou et al. (2018) and Xu et al. (2019) for the same site and period.

Table 2: Comparaison of PM2.5 concentrations with literature data

Location	PM2.5	Reference
Abidjan, Côte d'Ivoire	142	This work
Cotonou, Benin	154	This work
Beijing, China	81.4	Xie et al., 2019
Christchurch, New Zealand	9.2	Tunno et al., 2019
Pune, India	98 ± 28	Pipal et al., 2019
Delhi, India	123	Guttikunda and Calori, 2013
Lahore, Pakistan	91	Colbeck et al., 2011
Ahvaz, Iran	69	Shahsavani et al., 2012
Hong Chong, Hong Kong	54.7 ± 25.6	Cheng et al., 2015
Lecce, Italia	16	Cesari et al., 2016
Libreville, Gabon	35.8	Ngo et al., 2019
Port Gentile, Gabon	60.9	
Kenitra, Morocco	51.3	Zghaid et al., 2009
Bilecik, Turkey	247	Gaga et al., 2018
Algiers, Algeria	34.8	Bouhila et al., 2015
Shobra, Egypt	216	Lowenthal et al., 2014

3.2 Aerosol chemical composition

3.2.1 Carbonaceous aerosol Concentrations.

3.2.1.1 EC and OC variation.

In Figure 8, EC values are presented by size and site for each campaign and season: wet season 2015 (WS15), wet season 2016 (WS16), dry season 2016 (DS16) and dry season 2017 (DS17). The most striking feature is that the ADF site concentrations are always higher than at the other sites in the wet seasons, whereas only slightly higher or of the same order in the dry seasons. Concentrations at the traffic CT site is slightly higher than at the AT site, whereas the lowest concentrations are found at the AWB site. As for PM mass, these differences are mainly due to the proximity of the site to the sources, where the ADF site is much closer to the sources than the AT and CT sites which are located at the first level of a building at a crossroad, and the AWB site which is the farthest from the source. The strength of each source is another factor which can explain EC concentration variations among the sites. High concentrations at traffic sites may be explained by high EC emission factors observed for vehicles (Keita et al., 2018), whereas differences between wet and dry season concentrations at the ADF sites may be

explained by EC emission factor variations: higher EC emission factor values are obtained for moist wood combustion mostly occurring during the wet season than for dry wood combustion, as mentioned previously.

Results of the EC size distribution are very consistent among the different sites. Whatever the site and the season, higher EC concentrations are found in C and UF particles compared to F particles, with maximum values in UF particle as found in previous studies (Marinoni et al., 2005; Xiu et al., 2015).

In terms of seasonal variation, our results are in agreement with long-term EC measurements conducted by Djossou et al. (2018) for the same sites and period. There is no marked seasonal variation for the ADF site with EC peaks in WS 2016 and DS 2017. As mentioned, wet season EC peaks can be explained by the use of moist wood for cooking and smoking fish. For the other sites, higher EC values are observed during the dry season rather than in the wet season due to (1) decreases in EC wet deposition and concentration during the wet season and (2) the influence of long-range transport from sources such as biomass burning during the dry season. In terms of inter-annual variability, if we compare WS2015 and WS2016, values are slightly higher in 2015 than in 2016 at the AT, CT and AWB sites. However, at the ADF site, EC maximum values are observed in 2016, especially for UF particles. This is due to the source which has more polluting combustion activities as previously explained. Indeed, in 2015, the activities of fish and meat smoking were recent and not very well known by the population, whereas they were expanded in 2016 with more workers, leading to more furnaces and increased emissions.

EC concentrations are generally higher in DS2017 than in DS2016 for all the sites. This is not due to the meteorology which is similar in both years. This is also not due to biomass burning impacts. Indeed, when looking at MODIS burnt areas (<http://www.aeris-data.fr/redirect/MODIS-MCD64A1>), burnt areas of west African savannas are higher in 2016 than in 2017. Therefore, EC concentrations should be higher in 2016. However, analysis of back trajectories (Figure 4) reveals that biomass burning transport from northern areas are less efficient in 2016 than in 2017, in both Abidjan and Cotonou. This leads to a counter effect between biomass burning emission strength and air mass transport, indicating that biomass burning impact could not explain the difference in EC between DS2016 and DS2017. Rather, this is due to the variability of local sources. In DS2016 there was a general strike of civil servants of the State with important consequences on urban activities: lower traffic and lower

fish smoking emissions were observed in DS2016 compared to DS2017, thus explaining the lower EC concentrations at AT. Less activities were also noticed at CT.

OC size-specified concentrations are presented in Figure 9 for each site and each campaign. ADF OC values are always higher than at the other sites by a factor ranging from 6 to 30, for all seasons and particle sizes, with highest values in DS2017. Minimum OC values are obtained in DS2016. Explanations for OC variations are generally similar to the ones of EC. There are less OC differences between WS2015 and WS2016 than for EC, even though WS2015 values are also lower than those of WS2016, as for EC. In terms of size distribution, maximum OC concentrations at the ADF site may be found in UF, then F, and finally C particles. The same distribution is observed for the other sources in DS2016, however, for the other campaigns, OC size distribution looks like the EC ones with higher concentrations in UF and C particles than in F particles. Note that OC concentrations are higher in the CT site compared to AT for each particulate size during DS, whereas during the WS, AT OC concentrations are slightly higher than the CT values. This can be explained by the traffic source in each city. Indeed, the consumption of petrol and diesel fuel by transport in Benin exceeds that of Côte d'Ivoire, which could imply higher carbonaceous aerosol concentrations in Benin than in Abidjan in DS. In the raining season, the lack of road infrastructure associated with poor road conditions prevents motor vehicles from accessing certain districts in Cotonou. Traffic is thus assumed to be reduced, implying lower OC concentrations in CT than in AT.

Table 3 compares our OC and EC values to those obtained by Djossou et al. (2018) and Xu et al. (2019) for the same period and the same sites. More precisely, this comparison was done between our data, Djossou's weekly data including our 3 days of measurements and Xu's daily exposure data of population living closed to our sites. It is interesting to note that Djossou's values are in general lower than ours. Indeed, for the wet and dry seasons, our OC measurements are 4 and 1.4 times higher than Djossou's at the AT site, 2.1 and 5.7 times higher at the CT site, and 2.5 and 2.5 times higher at the ADF site, respectively. As for PM_{2.5}, this can be explained by the different sampling times between our experiments which were performed at the peak of urban activities, while Djossou's dataset represents weekly integrated values. Indeed, Djossou includes diurnal measurements for the whole week including lower traffic activities occurring during the nighttime and the week-end period. Differences at the ADF site are largely explained by the temporal pattern of fish smoking activities which take place every day, only in the morning, as such the associated pollution is not well represented in the weekly sampling. Finally, there are less differences at the AWB site between both datasets since waste

burning emissions occur night and day throughout the week. Comparisons made between our values and those of Xu's personal data show that both OC and EC are of the same order at the ADF site, whereas Xu values are higher than ours at the CT and AWB sites. This result is in agreement with what we found with PM_{2.5} concentrations as detailed above.

Finally, Table 4 presents OC and EC for the PM_{2.5} comparison between our values and other recent studies dealing with traffic sites in other regions of the world and with similar operational conditions. We find that our values are situated in the middle of the range observed in these different studies.

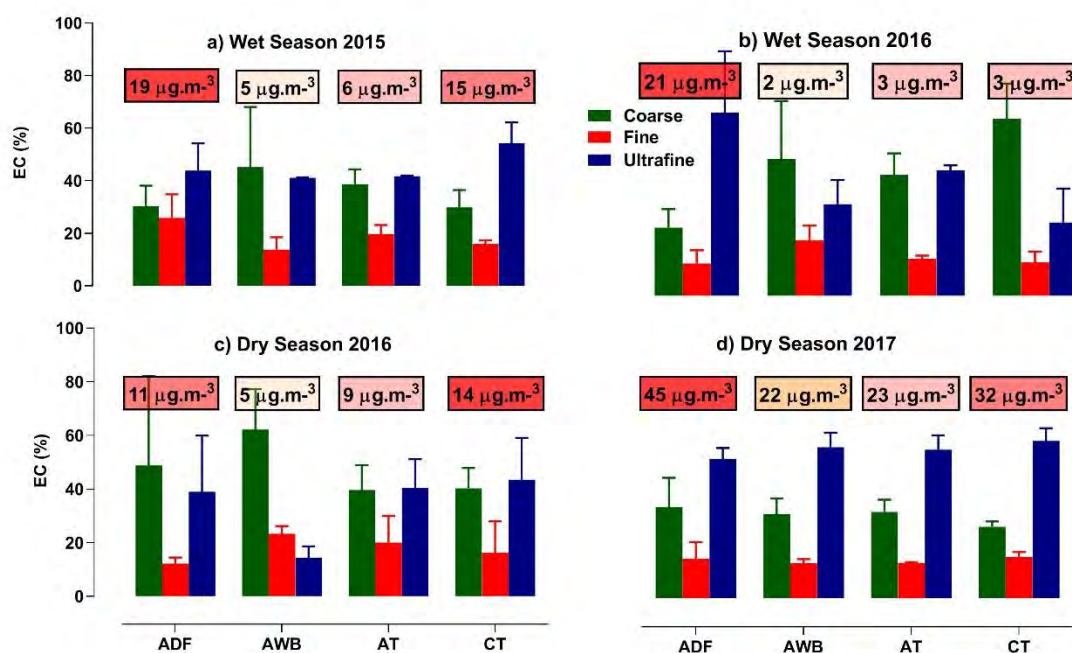


Figure 8: EC relative concentrations in each size classes (C in green, Fine in red, Ultra-fine in blue) at the different study sites for each campaign. Bulk EC concentration for each site is indicated in boxes.

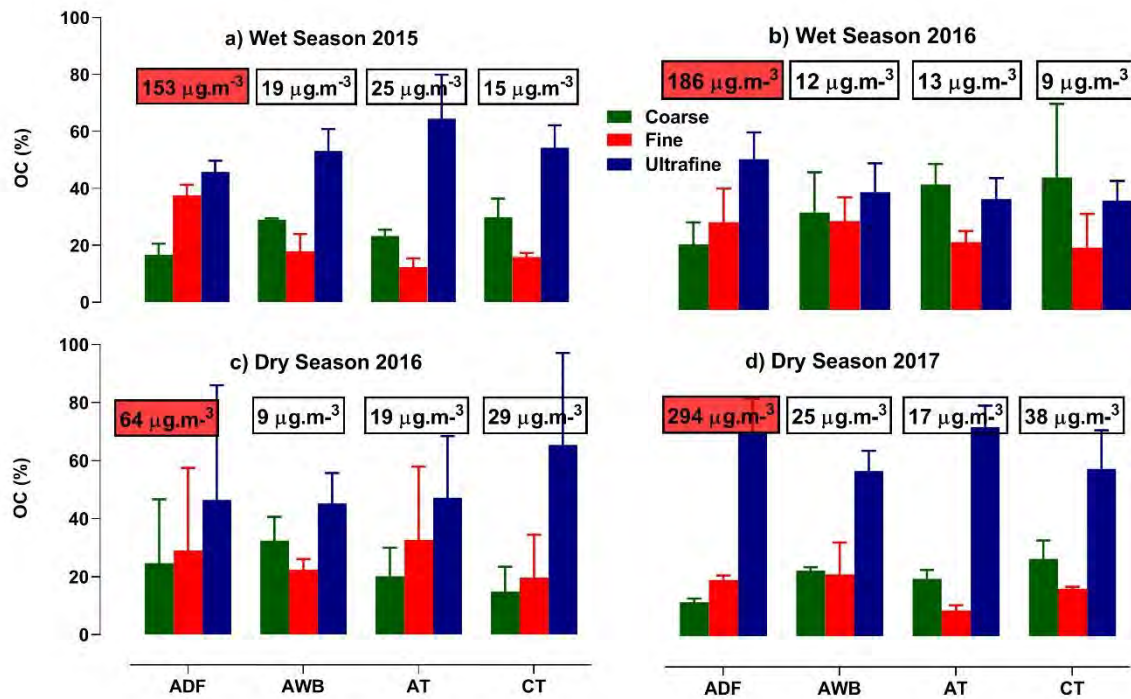


Figure 9: OC relative concentrations in each size classes (C in green, Fine in red, Ultra-fine in blue) at the different study sites for each campaign. Bulk OC concentration for each site is indicated in boxes.

Table 3: PM_{2.5}-EC and PM_{2.5}-OC comparison with Djossou et al. (2018) and Xu et al. (2018) values.

Location	Period	PM _{2.5} OC	PM _{2.5} EC	References
Traffic Abidjan. Côte d'Ivoire	July 2015	22.6 ± 3.4	4.3 ± 0.2	This Work
	January 2016	15.2 ± 5.3	7.0 ± 2.6	
	July 2016	9.3 ± 1.3	2.2 ± 0.1	
	January 2017	16.1 ± 1.7	18.9 ± 1.4	
	July 2015	3.3 ± 0.2	2.3 ± 0.2	Djossou et al. 2018
	January 2016	7.7 ± 0.0	3.9 ± 0.0	
	July 2016	7.6 ± 0.2	4.9 ± 0.0	
	January 2017	19.1 ± 6.2	13.9 ± 5.5	
Traffic Cotonou. Benin	July 2015	13.1 ± 1.2	3.5 ± 0.7	This Work
	January 2016	27.8 ± 11.3	10.9 ± 2.6	
	July 2016	6.7 ± 1.9	2.0 ± 0.5	
	January 2017	33.1 ± 4.6	27.3 ± 0.9	
	July 2015	4.2 ± 0.7	1.5 ± 0.1	Djossou et al. 2018
	January 2016	3.0 ± 0.3	1.5 ± 0.2	
	July 2016	6.7 ± 0.2	1.6 ± 0.1	
	January 2017	14.5 ± 0.8	4.4 ± 0.7	
	January 2016	49.5 ± 12.5	13.6 ± 3.6	Xu et al. 2018
	July 2016	37.0 ± 3.5	9.3 ± 0.8	
	July 2015	147.2 ± 14.5	16.1 ± 1.6	This Work

Domestic fire Abidjan. Côte d'Ivoire	January 2016	56.5 ± 51.5	7.4 ± 3.1	Djossou et al. 2018
	July 2016	172.3 ± 39.0	17.9 ± 4.8	
	January 2017	283.9 ± 34.9	37.9 ± 4.3	
	July 2015	80.5 ± 1.1	32.2 ± 1.6	
	January 2016	76.3 ± 13.7	11.4 ± 0.2	
	July 2016	68.4 ± 16.5	17.4 ± 2.1	
	January 2017	66.4 ± 7.5	21.1 ± 6.6	
	January 2016	72.4 ± 24.6	19.5 ± 7.3	
	July 2016	189.3 ± 197.8	11.5 ± 10.8	
	July 2015	14.8 ± 1.1	4.4 ± 0.1	
Waste Burning Abidjan. Côte d'Ivoire	January 2016	7.7 ± 1.3	3.0 ± 0.3	This Work
	July 2016	10.0 ± 2.4	1.5 ± 0.3	
	January 2017	21.9 ± 4.2	19.2 ± 2.4	
	July 2015	3.7 ± 2.2	4.3 ± 0.3	
	January 2016	13.9 ± 9.0	3.6 ± 1.8	
	July 2016	9.8 ± 4.4	2.8 ± 0.9	
	January 2017	22.4 ± 7.8	8.7 ± 3.0	
	January 2016	85 ± 57.4	15 ± 4.7	
	July 2016	65.2 ± 65.2	12.3 ± 11.4	

Table 4: EC and OC comparison with literature values

Location	OC (µg/m³)	BC (µg/m³)	Reference
Abidjan (Côte d'Ivoire)	16	8.1	This study
Cotonou (Benin)	20.2	11	This study
Bilecik (Turkey)	49.6-62.8	38.8-58.1	Gaga et al., 2018
Pune (India)	30	5	Pipal et al., 2019
Shanghai (China)	4.9-13.1	1.9-5	Ding et al., 2017
Lahore (Pakistan)	85.7-152	13.8-21	Stone et al., 2010
Agra (India)	25.4-70	3.3-9.5	Satsangi et al., 2012, Pipal et al., 2014
Delhi (India)	34.1-50	5.3-10.6	Bisht et al., 2015a, Pipal et al., 2014
Ahmedabad (India)	18.3	3	Rengarajan et al., 2011
Yokohama (Japan)	4	2	Khan et al., 2010
Beijing (China)	2.9-28.2	1.2-16.3	Guinot et al., 2007

3.2.1.2 OC to EC ratio

In our study, suitable linear correlations between EC and OC are obtained in the ultrafine and fine modes in all campaigns, particularly during the last one ($r^2 = 0.8, 0.8, 0.9$ and 0.9) at the ADF, AWB, CT and AT sites, respectively. This suggests that different studied sources can be assessed as significant sources of both EC and OC. As shown in Figure 10, the highest OC/EC values (e.g. 25 for F particles) are obtained for WS2016 at the ADF site, whereas the lowest values are found in DS2017. This is the same at all traffic sites, with ratios lower than 2 for DS2017. For the other campaigns, OC/EC are never higher than 5, with AT ratios slightly higher than CT ratios. OC/EC ratios are more variable at the AWB site with values in 1-10 range. Such variations can be explained by the type of the sources characterized by different OC/EC ratios, as well as by secondary aerosol organic formation which can be detected for OC/EC higher than 2 (Turpin et al. 1990; Hildermann et al. 1991; Chow et al. 1996). Such a process is difficult to test in our study because the sites are situated very close to the source level, with the exception of the AWB site (Renjian et al. 2012). However, we find comparable results between our OC/EC ratios and the one measured at the source level by Keita et al. (2018). Indeed, mean OC/EC ratio measured for wood burning source by these authors is approximately 11.2, which is in agreement with our data at the ADF site. In addition, OC/EC ratio for the waste burning source is about 7.6, whereas our values at the AWB site are in the range 2 to 10.

There are no marked differences between OC/EC ratios when comparing values between the CT and AT sites. OC/EC ratios are globally on the same order for WS2015, WS2016 and DS2016, with values similar to that of gasoline emissions or old diesel vehicles. However, the ratios are lower for DS2017, with values typical of those of diesel emission (Mmari et al., 2013, Keita et al., 2018). The general strike occurring in DS2016 in Abidjan could explain such a difference. Indeed, more EC emissions occurred in DS2017 than in DS2016 for constant OC emissions. This can be the result of more diesel traffic.

Similar ratio values have also been previously reported for other megacities such as Agra, India with 6.7 (Pachauri et al., 2013), Helsinki, Finland with 2.7 (Viidanoja, 2002), Cairo, Egypt with 2.9 (Favez, 2008), Paris, France with 3.5 (Favez, 2008), and Milan, Italy with 6.6 (Lonati et al., 2007).

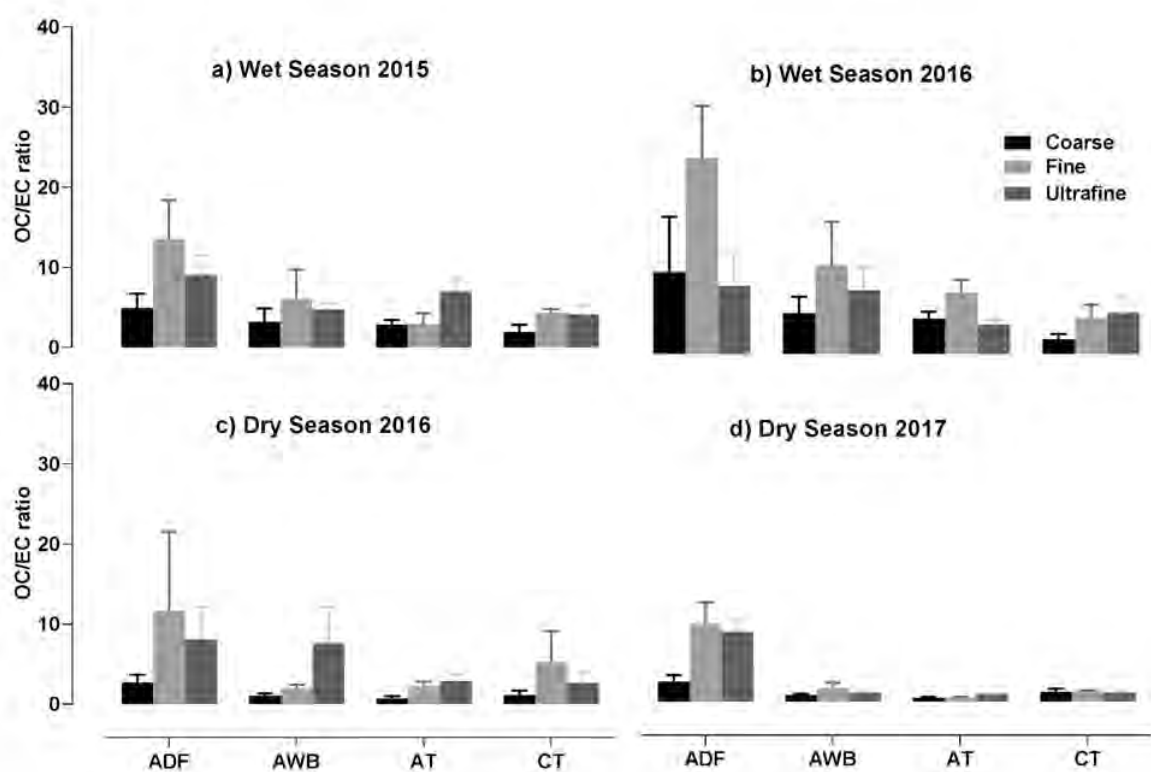


Figure 10: OC/ EC ratio for the different campaigns and sites for each aerosol size (C in black, Fine in Grey, Ultra-fine in light grey). Each box shows the median and the first and third quartiles.

3.2.1.3 Water-Soluble Organic Carbon

Concentrations of WSOC and WSOC/OC ratios are presented in Table 5 for each size (UF, F, C and PM_{2.5}) and campaign. As seen, WSOC are always higher at the ADF site than in other sites, at least by a factor of 12. Maximum values are obtained in WS2016 with an average of 16.47, 17.08 and 79.68 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ for coarse, fine and ultra-fine fractions, respectively, followed by WS2015 and DS2017. WSOC concentrations are the lowest in DS2016, with an average of 4.14, 6.95 and 21.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for coarse, fine and ultrafine fractions, respectively. The concentrations of WSOC at the Abidjan traffic site are higher than those recorded at the Cotonou traffic site in the wet seasons of 2015 and 2016, but lower in dry periods. Finally, the AWB site values are on the same order as at the AT and CT sites. In terms of seasonality, there is not a clear trend in WSOC values at the AWB and AT sites, whereas at the CT and ADF sites, we find WSOC values to be respectively higher and lower in dry seasons compared to wet seasons.

It is also interesting to note that WSOC are maximum in UF sizes in the AT, ADF and AWB sites. At the CT site, the highest values are found in the coarse particulate fractions, except during DS2016. Several factors can explain such variabilities. Firstly, WSOC concentration levels are linked to meteorological factors, such as high solar radiation, which can produce intense photochemical reactions and secondary organic formation (Tang et al., 2016, Favez et al., 2008). Also, more WSOC may be linked to high relative humidity, but lower than 80% as mentioned by Liang et al. (2016). In our study, temperatures are roughly similar in both seasons, with slightly higher values in DS than in WS. This could explain the higher WSOC values obtained in DS than in WS at the CT site. However, this does not explain ADF WSOC variations with higher values in WS than in DS, which could be due to RH variability, higher in WS than in DS. This is in agreement with Favez et al. (2008) who shows that WSOC is not an adequate SOA tracer in urban environments. Secondly, WSOC concentrations can be dependent on the related sources. Values at the ADF site are much higher than at other sites. This is expected since wood burning is an incomplete source which is well known to produce more WSOC than traffic sources (Yu et al., 2018, Tang et al., 2016, Feng 2006, Saxena and Hildemann, 1996). Third, the presence of dust can produce semi-volatile organic gas scavenging, and therefore WSOC and OC enhancement. Such a phenomenon can also explain the highest WSOC concentrations observed in DS at the CT site where dust concentrations are highest (see below paragraphs). Moreover, this can also explain why WSOC concentrations are maximum in coarse particles at CT, but in ultra-fine particles at the other sites.

As expected, WSOC is strongly correlated with OC ($r=0.7$ at ADF, 0.8 at AT, 0.5 at AWB and 0.7 at CT), whereas correlations with EC are weaker at the AWB and CT sites with values ranging from 0.1 to 0.4 , respectively. The relationships between WSOC and OC and WSOC and EC suggest similar primary sources and/or similar SOA formation processes. As previously mentioned, source processes and characteristics explain ADF and AT values, underlining also the impact of dust at the CT site. This is also confirmed by the correlation between WSOC and K^+ at the ADF site. Finally, when looking at WSOC/OC ratios (Table 5), maximum values are obtained at the ADF site with PM_{2.5} values as much as 43%, followed by the AT and AWB sites with 32%. The lowest value (23%) is found at the CT site. The same reasons mentioned earlier may explain differences in values between the ADF and other sites. However, the difference between the AT and CT sites is difficult to explain since both the meteorological factors and the traffic sources are similar. The only difference deals with the dust impact, higher at CT than AT. It can be assumed that dust could limit WSOC formation,

at high concentrations or depending on sources (road dust, desert dust...). Also, Table 5 shows that there is no clear seasonality in WSOC/OC values, excepted at ADF where maximum values occur during the WS. Note as earlier, that ratios are maximum in ultra-fine and fine fractions for all sites except at the CT site where the ratio for coarse fraction is highest.

Briefly, as presented in Table 6, it is interesting to compare our WSOC concentrations to literature data for different traffic sites of the world. We note that our values are on the same order as values found in Asia, and higher than those found in Europe.

Table 5: WSOC concentrations and WSOC/OC ratios for each site, each campaign and each aerosol size

Site		Abidjan Waste Burning		Abidjan Domestic Fire	
Period	Size	WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	WSOC/OC (%)	WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	WSOC/OC (%)
Wet season 2015	Coarse	1.3	24.6	8.2	32.5
	Fine	0.7	19.9	12.8	22.7
	Ultra fine	4.1	43.6	51.3	72.5
	PM2.5	5.5	33.7	69.5	47.2
Dry season 2016	Coarse	0.4	12.3	4.4	18.8
	Fine	0.9	46.9	7.0	20.4
	Ultra fine	1.5	38.4	21.9	61.5
	PM2.5	2.7	32.7	31.0	32.0
Wet season 2016	Coarse	1.3	42.5	16.5	44.3
	Fine	0.8	26.3	17.1	33.0
	Ultra fine	2.0	41.2	79.7	84.5
	PM2.5	3.5	37.1	106.0	52.0
Dry season 2017	Coarse	1.9	32.9	12.1	36.0
	Fine	1.4	38.4	19.9	35.0
	Ultra fine	1.6	11.5	38.6	19.0
	PM2.5	4.0	30.0	65.8	29.0

Table 5(suite): WSOC concentrations and WSOC/OC ratios for each site, each campaign and each aerosol size

Site		Abidjan Traffic		Cotonou Traffic	
Period	Size	WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	WSOC/OC (%)	WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	WSOC/OC (%)
Wet season 2015	Coarse	2.4	39.6	1.1	23.3
	Fine	1.3	46.7	0.5	22.1
	Ultra fine	4.7	29.0	0.4	12.7
	PM2.5	6.9	34.0	2.2	18.0
Dry season 2016	Coarse	1.4	43.0	2.3	64.1
	Fine	1.9	59.0	0.6	10.5
	Ultra fine	4.9	62.0	6.3	42.9

Wet season 2016	PM2.5	7.5	49.4	8.0	29.0
	Coarse	1.1	23.1	1.2	34.7
	Fine	0.5	16.8	0.5	32.2
	Ultra fine	1.4	34.8	0.9	23.0
Dry season 2017	PM2.5	2.4	26.0	1.9	28.0
	Coarse	0.9	24.0	3.5	37.8
	Fine	0.3	24.3	2.4	39.6
	Ultra fine	1.8	14.8	1.9	10.4
	PM2.5	2.6	16.0	6.0	18.2

Table 6: Comparison of WSOC concentrations with literature data

Location	WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Reference
Abidjan, Côte d'Ivoire	2-8	This work
Cotonou, Benin	2-8	This work
Beijing, China	9-27	Yu et al., 2018
Beijing, China	4-6	Xiang et al., 2017
Beijing, China	8-12	Tang et al., 2016
Beijing, China	7	Du et al., 2014
Beijing, China	6-8	Feng et al., 2006
Shanghai, China	2-7	Feng et al., 2006, Huang et al., 2012
Guangzhou, Hong Kong	2	Huang et al., 2012
Guangzhou, Hong Kong	5-10	Feng et al., 2006
Gwangju, Korea	2-3.5	Park et al., 2015
Tokyo, Japan	3-23	Sempere and Kawamura, 1994
Cairo, Egypt	3	Favez et al., 2008
Amsterdam, Netherland	1-2	Feng et al., 2007
Barcelone, Spain	1-2	Viana et al., 2007 and 2008
Brindisi, Italy	1.5	Genga et al., 2017
Saint Jean de Maurienne, France	1-5	Sullivan et al., 2004, Jaffrezo et al., 2005

3.2.2 Water-soluble ionic species

Figure 11 shows the relative contribution of the major ions to the total concentration of water-soluble inorganic species in the different particle modes (C, F and UF) collected at the ADF, AWB, AT and CT sites for the different measurement campaigns. The concentrations of different ions show significant variations from site to site. The dominant ionic species at the ADF site is chloride (Cl^-), with concentrations in the range of $2.1\text{-}12.9 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$, accounting for 18-38% of the total ions, followed by soluble potassium (K^+), ranging from $0.9\text{-}6.6 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ (8-22%). The third most important element is ammonium (NH_4^+), with concentrations in the range

of $1.1\text{--}5.2\ \mu\text{g.m}^{-3}$ (9-15%). The mass concentrations of soluble calcium (Ca^{2+}) ($1.5\text{--}3.2\ \mu\text{g.m}^{-3}$) are on the same order of magnitude as the values for NO_3^- ($0.9\text{--}3.9\ \mu\text{g.m}^{-3}$), SO_4^{2-} ($1.0\text{--}3.4\ \mu\text{g.m}^{-3}$), and to a lesser extent, soluble sodium (Na^+) ($0.5\text{--}2.2\ \mu\text{g.m}^{-3}$). However, Ca^{2+} contributions, ranging from 13 to 25% of total measured ions, are higher than those of NO_3^- (7-11%), SO_4^{2-} (9-11%) and Na^+ (4-7%). The concentrations of magnesium (Mg^{2+}) are low, ranging from 0.5 to $1.1\ \mu\text{g.m}^{-3}$ (3.6-3.8%), and are as high as the sum of the remaining species (oxalic, formic and acetic), constituting 2.1-7.2% of the total ion mass at the ADF site. Chloride is most likely associated with sea salt origin (55% of total composition of the sea water) or secondary aerosol production (Li et al. 2016). Its highest concentration at the ADF site remains lower than the typical concentration in sea water, suggesting a secondary production source. The size distributions of Cl^- , K^+ , NH_4^+ and SO_4^{2-} (Figure 11a) support the conclusion that the predominance of these elements in ultrafine particle mode at the ADF site could be associated with anthropogenic emissions, particularly biomass combustion and domestic fires, or with secondary inorganic aerosols origin. Contrarily, Ca^{2+} , NO_3^- contributions to the total ions at the ADF site peak mainly in the large particle fraction and may be attributed to quasi natural origin, primarily to dust emissions and nitrate formation by reaction processes, respectively. In addition, Na^+ and Mg^{2+} display similar size distributions at the ADF site, with the major contribution in the fine particle fraction, suggesting the common sea salt origin of these two elements (Belis et al., 2013).

NO_3^- is the major ionic component at the AWB, AT and CT sites, representing 21-36% of the total water soluble inorganic concentration (i.e. $1.8\text{--}6.4\ \mu\text{g.m}^{-3}$), 12-33% ($1.1\text{--}5.0\ \mu\text{g.m}^{-3}$) and 12-32% ($1.6\text{--}7.4\ \mu\text{g.m}^{-3}$), respectively. The second major contributor is Cl^- , accounting for 12-28% of the ion mass ($1.1\text{--}2.9\ \mu\text{g.m}^{-3}$) at AWB, 6-30% ($0.6\text{--}2.8\ \mu\text{g.m}^{-3}$) at AT and 7-27% ($1.5\text{--}4.6\ \mu\text{g.m}^{-3}$) at CT, followed by SO_4^{2-} with percentages of 9-20% ($1.0\text{--}3.5\ \mu\text{g.m}^{-3}$) at AWB, 9-15% ($0.9\text{--}2.3\ \mu\text{g.m}^{-3}$) at AT and 11-18% ($1.5\text{--}4.1\ \mu\text{g.m}^{-3}$) at CT. The proportion of Ca^{2+} is higher at the CT site, representing 14-26% ($2.4\text{--}6.0\ \mu\text{g.m}^{-3}$) of the bulk ion mass compared to 5-21% ($0.5\text{--}2.3\ \mu\text{g.m}^{-3}$) at AWB and 7-19% ($1.1\text{--}1.9\ \mu\text{g.m}^{-3}$) at AT, supporting the hypothesis of the high influence of re-suspended road dust by wind and motor vehicles at the Cotonou site and/or long range transport of dust. Na^+ concentrations measured at the AWB, AT and CT sites are slightly lower than those of Ca^{2+} , with values from 0.4 to $3.1\ \mu\text{g.m}^{-3}$ (5 to 18%), while Mg^{2+} contribution remains lower than 2% of the total ions at all sites. Note that organic gases contributions at AT, CT and AWB is slightly lower than at ADF with values lower than 4%.

In contrast to the ADF site, the proportion of Cl^- at the traffic sites (AT and CT) is most likely dominated by coarse particles, while at the AWB site no clear trend is observed (Figures 11b-d). These results suggest that Cl^- at AT and CT probably originated from sea salt emissions, while at AWB it produced from a mix of sources, including fuel combustion and mineral salt from sources around the measurement sites. SO_4^{2-} is mainly found in ultrafine mode at the AT, AWB and CT sites, with maximum relative contributions ranging from 10 to 40% of the total ions. Conversely, the maximum concentrations of NO_3^- are observed in the coarse or fine particle modes, constituting a percentage of between 10 and 50% at all sites. The importance of ultrafine sulphates at the three sites is in-line with pollution sources of human origin (Seinfeld and Pandis, 1998), probably in the form of ammonium sulphate. The seasonal variations of Cl^- , Na^+ and Mg^{2+} show that their individual contributions to total ions are generally much higher in wet season than in the dry season for coarse and fine particles combined ($>1\mu\text{m}$) (Figure 11). For example, the mean relative total percentages of Cl^- at the CT site are 27 and 24% in the wet seasons of 2015 and 2016, respectively, while these percentages decrease significantly to 9 and 7% in the dry seasons of 2016 and 2017, respectively. The Cl^-/Na^+ ratios in these particle sizes are 1.4 in both seasons, except at the ADF site where these ratios increase slightly to 1.6 and 1.5 in wet and dry season, respectively, slightly higher than the typical sea water ratio (1-1.2) (Hara et al., 2004).

In addition, strong correlation coefficients (0.97-0.99) between Cl^- and Na^+ are obtained in coarse particle sizes at all sites and in both seasons. Our analysis also shows that Cl^- in coarse and fine fractions are highly correlated with Mg^{2+} (0.97 in wet season and 0.96 in dry season) combining all sites, except at ADF for which these correlation coefficients decrease to 0.68 and 0.95 in the wet and dry season, respectively. As Cl^- , Na^+ and Mg^{2+} are associated with sea salt origin or secondary aerosol production (Xiao et al. 2018), these results indicate that coarse Cl^- , Na^+ and Mg^{2+} particles ($>1\mu\text{m}$) from this study have a “sea salt” origin at AT, CT, and CT, which is different at the ADF site. Their abundance in the wet season could be related to the influence of the predominant wind direction mainly oriented towards the North-East (Figure 5) which transports marine aerosols to these sites. Contrarily, in the ultrafine particle mode, these elements have higher percentages in the dry season than in the wet season, with correlation coefficients between Cl^- and Na^+ (Cl^- and Mg^{2+}) from 0.44 (0.62) at the ADF site to 0.62 (0.70) at the rest of the sites. This suggests secondary production of these very fine ions.

As shown in Figure 11, the relative percentage of SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- in the different particle modes is reduced in the wet season, except at the ADF site for which the proportions of

SO_4^{2-} and NH_4^+ tend to increase during that period, especially in the ultrafine particles. During the wet season, the clean winds surrounding the ocean before reaching the measurement sites (Figure 5, top) could contribute to lower the proportion of these species, in addition to the scavenging processes during the rainy season. Unlike the wet season, a relatively good correlation of 0.87 (SO_4^{2-} versus NH_4^+), 0.73 (NO_3^- versus NH_4^+) and 0.87 (SO_4^{2-} versus NO_3^-) has been found in coarse particles ($>1\mu m$), indicating similar sources for these three species during the dry season. In order to try to identify these sources, the ratio of SO_4^{2-}/Ca^{2+} and NO_3^-/Ca^{2+} has been determined. The average SO_4^{2-}/Ca^{2+} and NO_3^-/Ca^{2+} ratios in combined coarse and fine particles at all sites except ADF (1.07 and 2.58 during the wet season and 0.33 and 1.60 during the dry season) are higher than the corresponding ratios for soil (0.026 and 0.003, respectively). On the other hand, the SO_4^{2-}/Ca^{2+} ratio increases in the ultrafine particles (5.07 during the wet season and 2.53 during the dry season), while that of NO_3^-/Ca^{2+} remains almost constant (2.86 during the wet season and 1.65 during the dry season). This implies that the atmosphere around the AWB, AT and CT sites is enriched by SO_4^{2-} -formed as anthropogenic secondary particles, possibly from sulfur containing sources, particularly in ultrafine particle mode, and by NO_3^- mostly coming from nitrogen containing sources in all particle sizes. The higher contributions of these elements during the dry season could result from a combination of several factors: 1) an atmosphere loaded with dust favoring heterogeneous chemistry to obtain secondary aerosol and the rise of biomass burning emissions; 2) the increase of photochemical activity and higher concentrations of hydroxyl radicals in the dry season, which can oxidize SO_2 from biomass combustion (Arndt et al., 1997) to SO_4^{2-} (Li et al., 2014) ; and 3) the wind transport of anthropogenic secondary particles from the industrial zone located upstream from our sites. As previously shown, maximum values of SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- observed during the wet season the ADF site may be linked to anthropogenic emissions, and more precisely smoking activities which pollute more in the wet than dry season.

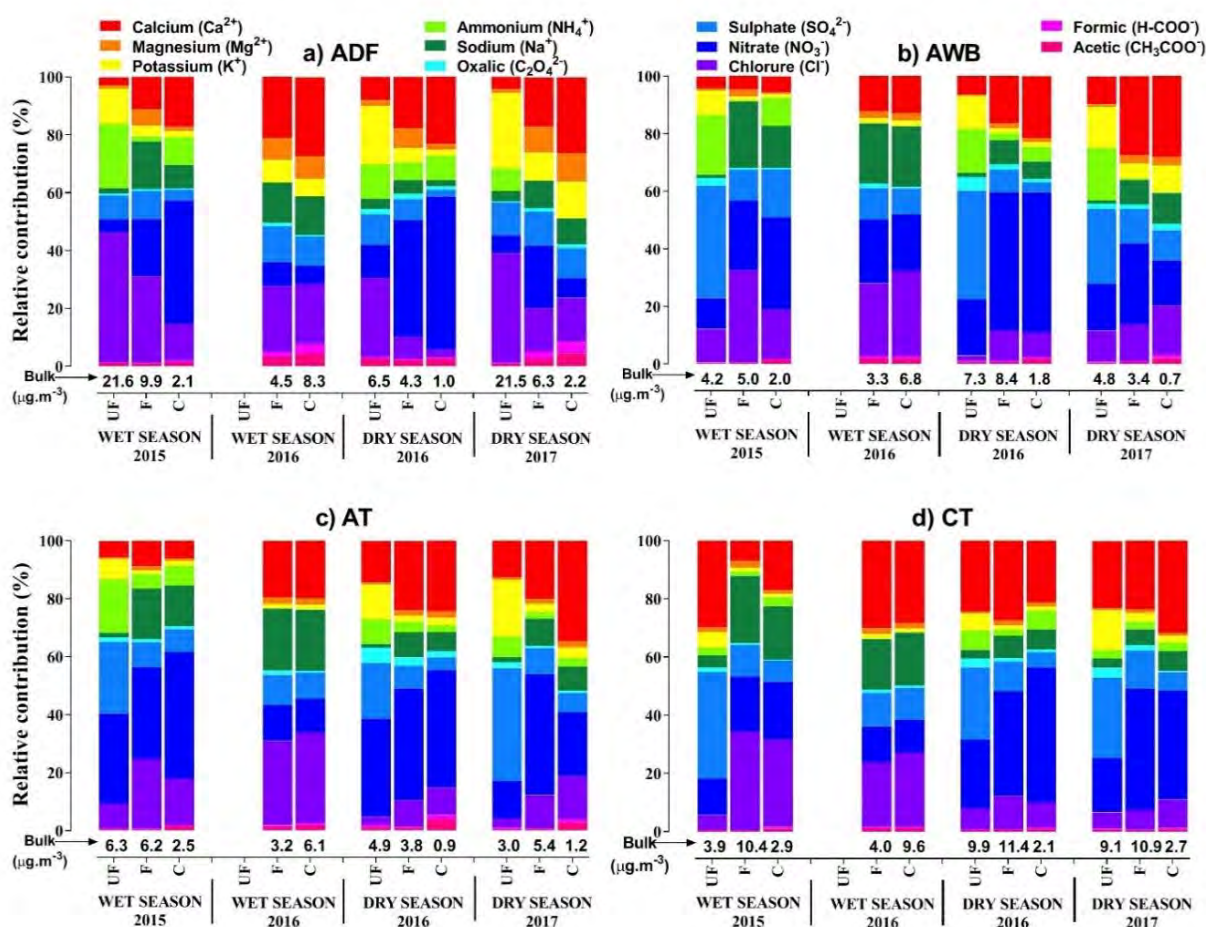


Figure 11: Water-soluble ionic species speciation for each site, each campaign and each aerosol size.

3.2.3. Elemental concentrations

Table 7 shows the mean values of the major metallic elements of total particulate matter at the different studied sites for the wet season 2016 and dry season 2017. Note that data of elemental concentrations are not available for the wet season 2015 or dry season 2016. In addition, only bulk metal concentrations and their corresponding relative abundances are examined. As shown in Table 7, the concentrations of metal elements span a wide range, from 0.2 to 25.2 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Among the measured elements, Al, Na and Ca are the most abundant, followed by Fe, K and Mg. The percentage of Al accounts for 13.7% of the total re-suspended particles in the dry season 2017 (3.5% in the wet season 2016) at the AWB site, 12.3% (2.4%) at the AT site, 1.8% (0.4%) at the ADF site and 5.7% (4.4%) at the CT site, while that of Na represents 12.8% (6.6%) at the AWB site, 13.4 (3.1%) at the AT site, 1.2 (0.6%) at the ADF site and 4.3 (5.8%) at the CT site. Ca contributes to 1.6% (0.8%) of the total PM mass at the

AWB site, 3.6% (0.4%) at the AT site, 0.8% (1.1%) at the ADF site and 2.3% (5.4%) at the CT site. These major three elements (Al, Na and Ca) together have concentrations in the wet season 2016 (dry season 2017) of 6.2 (51.5) $\mu\text{g.m}^{-3}$, 5.4 (33.5) $\mu\text{g.m}^{-3}$, 14.3 (33.2) $\mu\text{g.m}^{-3}$ and 7.6 (21.2) $\mu\text{g.m}^{-3}$, accounting for 11.0% (28.1), 5.9% (29.3), 15.5% (12.3) and 2.0% (3.8) of the total PM mass at the AWB, AT, CT and ADF sites, respectively. The absolute (and relative) abundances of Fe, K and Mg combined are 1.5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (2.6%) in the wet season and 10.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (5.6%) in the dry season at the AWB site. These values are 1.5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (1.7%) and 5.7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (5.0%) at AT, 3.2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (3.5%) and 9.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (3.4%) at CT and 3.9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (1.1%) and 12.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (2.2%) at ADF. The highest metal concentrations are generally measured during the dry season 2017 at all sites, except at CT where relatively similar values are obtained for the two seasons. The seasonal variability in all the mentioned traces elements may be attributed to drier conditions during the dry season (Figure 4) in West Africa favoring dust particle re-suspensions and dust transport. Indeed, the dry season in West Africa is marked by the Harmattan continental winds bringing dust from the Saharan desert (Figure 5). Moreover, it is interesting to note that the lack of seasonal variability at CT may be due to the much poorer road conditions found at Cotonou compared to Abidjan.

Most all of these elements are generally considered to have natural origins such as the earth's crustal dust and sea salt (Al-Momani 2003). However, K can also be associated with biomass burning (De Oliveira Alves et al., 2015). As previously mentioned, the seasonal cycle of Fe, K and Mg together suggests contributions to the bulk mass which are about twice as high in the dry season than in the wet season at all measurement sites. This trend is driven by the large variability of the element K which shows percentages in the dry season 4 to 10 times higher than those in the wet season, likely due to more biomass burning activity during the winter time. The other metals (Ti, P, Zr, Zn, Cr, Mn, Pb and Ni) represent less than 0.5% and 2% in the wet and dry seasons, respectively, at all sites, with Cr, Mn, Pb and Ni exhibiting less seasonal variability compared to the rest of the metal elements. The low proportions of these non-crustal elements in the studied sites suggest a small contribution of elements primarily emitted by anthropogenic activities such as industrial processes (Viana et al., 2007; Viana et al., 2008; Minguillón et al., 2014).

The highest contribution of metal elements is obtained at the AWB and AT sites, reaching 35.8 and 35.2% of the total PM mass in the dry season, respectively. These maximum percentages are due to the large contribution of both Al and Na crustal elements which account for about 26%. The lower proportion of metal elements at the ADF site (6.5% of the bulk concentration)

can be explained by the less dominant influence of re-suspended dust particles compared to domestic fire sources. At the CT site, all elemental concentrations contribute to 16.3 % of total PM for the dry season. However, during the wet season, the highest metal contribution of 19.5% is obtained at CT, followed by AWB (14%) and AT (8.2%). The value at ADF remains the lowest (3.3%). Again, the maximum percentage at the CT site is a result of the fact that most of the roads in Cotonou are unpaved, therefore particle resuspension occurs in all seasons.

To assess the relative contribution of crustal and non-crustal to elemental aerosol loadings, source enrichment factor (EF), as well as elemental ratios, are often used as diagnostic tools (Weckwerth, 2001; Voutsas et al., 2002). EFs are calculated using both literature data of the typical elemental composition of the upper continental crust (Mason and Moore, 1982; Taylor, 1964) and measured metal composition from this study. Using Al as a reference element, the EF of an atmospheric element X is calculated using the following formula:

$$EF_X = \frac{\frac{[X]_{atm}}{[Al]_{atm}}}{\frac{[X]_{soil}}{[Al]_{soil}}}$$

Where $[X]_{atm}$ and $[Al]_{atm}$ are the concentrations of the chemical element X and Al in the atmosphere, respectively, and $[X]_{soil}$ and $[Al]_{soil}$ are the typical concentrations of the element X and Al in the earth's crust, respectively. Al is frequently used as a reference element assuming that its anthropogenic sources in the atmosphere are negligible (Gao et al., 2002; Cao et al., 2005; Xu et al., 2012). From the EF values, source contributions are estimated following the method described by Arditoglou and Samara (2005). Note that these studies only refer to ratios for a limited list of sources. Incomplete diagnostic may be expected due to the African source specificities focused on here. Also, note that the literature data are sometimes different for the same source.

In all sampling sites, EF values typically lower than 5 are obtained for several trace elements (Be, Sc, Ti, V, Fe, Ga, Sr, Nb, Rh, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, Th, U). This suggests natural origin of these species and therefore a negligible contribution of anthropogenic emissions (Freitas et al., 2007; Gao et al., 2002). The most enriched elements ($EF > 100$) are Sb, Sn, Zn, Se, Te, Cd, Pb, Bi and Mo at nearly all of the sites, indicating significant anthropogenic origin (Wang et al. 2006). These elements are mainly emitted into the atmosphere through fossil fuel combustion, traffic emission, wear of brake lining materials and industrial processes (Watson and Chow, 2001; Samara and al., 2003).

Different elemental ratios have been used as diagnostic tools to identify sources of atmospheric particles, including Cu/Sb, As/V, V/Ni, Zn/Pb and Zn/Cd (Weckwerth, 2001; Samara et al., 2003; Herut et al., 2001; Foltescu et al., 1996; Arditsoglou and Samara, 2005). As mentioned, incomplete diagnostic is expected and the literature values can be different for the same source. The mean values of selected elemental ratios in TSP from the Abidjan (ADF, AWB and AT) and Cotonou (CT) sites are presented in Table 8. The Cu/Sb ratio is proposed as a good indicator for brake lining wear (Weckwerth, 2001; Sternbeck et al., 2002) and, consequently, as a tracer for traffic sources. Weckwerth (2001) and Sternbeck et al. (2002) reported a Cu/Sb ratio close to 5 as a diagnostic criteria for brake wear particles in the ambient air. In this study, very low ratios of 0.28 ± 0.21 in the wet season 2016 and 0.56 ± 0.21 in the dry season 2017 are found at the ADF site. Relatively similar values are obtained at the CT site (0.57 in the wet season and 0.19 ± 0.16 in the dry season). These ratios are on the same order of magnitude as those typical for soil (0.3) (Watson et al. 2001). At both the AWB and AT sites, Cu/Sb ratios ranging between 0.01 and 0.16 are obtained in the dry season 2017, which seems to also indicate an influence of re-suspended particles at these two sites during that period. In the other three sites (ADF, AT and CT), however highly influenced by traffic, our Cu/Sb ratios do not compare with brake lining wear ratios, but rather with soil ratios only. In contrast, very high and large ranges of ratios varying from 238.7 to 3725.9 are calculated at the AWB site during the wet season 2016. Arditsoglou and Samara (2005) proposed a Cu/Sb ratio of 700 as a tracer of diesel vehicle emissions. Here high values could be also be explained by waste burning materials, values which are not known in literature to our knowledge.

Typically, an As/V ratio of 0.02 indicates that the emissions are from burning oil, 0.03 for cement plant, 0.1 for soil or agricultural soil, 0.3 for metal scrap incineration source and 2.3 for petrol and diesel origin (Lee et al., 2000; Watson and Chow, 2001; Samara et al., 2003). The aerosols in Abidjan have an As/V ratio ranging from 0.28 to 0.95 during the dry season 2017, implying an anthropogenic origin for As, including petrol and diesel vehicles. Only one value of 0.07, four times lower than the lower limit of the As/V ratio found in the dry season, is present in Abidjan during the wet season. This is not enough to determine a possible seasonal variation of the ratio As/V in Abidjan. However, in Cotonou, similar As/V ratios (0.15 ± 0.19 in the wet season and 0.15 ± 0.06 in the dry season) are observed for both seasons, and these values remain lower than those from Abidjan. This result suggests more dust origin for As in Cotonou. This is in-line with values reported in the literature: Watson et al. (2001) and Lee et al. (2000) reported a ratio of 0.1 as tracer of soil or agricultural soil.

The V and Ni trace elements are frequently used as fingerprint makers for petroleum derived hydrocarbons (Laden et al., 2000). The V/Ni ratio for oil combustion has been reported to range from 2 to 5 (Foner and Ganor, 1992; Almeida et al., 2005; Arditoglou and Samara, 2005), while that of vehicle emissions are generally lower than 2 (0.15 for diesel, 0.4 for a mixture gasoline and diesel, 0.02 for gasoline, Samara et al., 2005; Watson and Chow, 2001). In Abidjan, the average ratio of V/Ni is 0.17 ± 0.11 at ADF, 0.20 ± 0.20 at AWB and 0.22 ± 0.11 at AT with ratios in the dry season higher than those in the wet season, except at the AT site for which the ratio is slightly larger during the wet period (Table 4). In Cotonou, the V/Ni ratio is relatively higher than in Abidjan, varying from 0.13 to 0.66, with values in the wet period 1.4 times larger than during the dry season (Table 8). These results suggest that oil combustion is a minor source of Ni and V in both Abidjan and Cotonou, which is due to the absence of industrial pollution from the combustion of heavy-fuel oil. On another hand, these low Ni/V ratios seem to support the assumption of the strong influence of vehicle emission sources on all studied sites.

The ratio of Zn/Pb has been used to distinguish between transported and local aerosols. From this study, ranges of the Zn/Pb ratio (1.8-8.2 at ADF, 3.6-17.4 at AWB, 8.3-25.5 at AT and 3.5-22.5 at CT site) are representative of the ratios found for gasoline and diesel vehicles (1.7-2.4, Qin et al., 1997 ; Sakata et al., 2000 ; Watson et al., 2001 ; Chiang et al., 2012), for roadside (4.2-4.4, Zhang et al., 2018), for soil and agricultural soil (3.1-4.0, Watson et al., 2001 ; Lee et al., 2000), for earth's crust and road dust (5.4-5.5, Mason and Moore, 1982 ; Shen et al., 2016), for biomass burning and metal scrap incineration (7.2-8.4, Lee et al., 2000 ; Samara et al., 2003) and combustion of petrol oil from road transport (10.6-24.4, Pulles et al., 2012). Zn/Pb ratios calculated at both the ADF and AT sites during the dry season (2.8 ± 1.3 and 14.8 ± 3.8 , respectively) are lower than those observed during the wet season (7.1 ± 3.4 and 19.9 ± 14.7 , respectively), while at Cotonou a lower Zn/Pb ratio is found during the wet period (3.3 ± 2.3) compared to the dry period (18.5 ± 8.5). This seasonal variation of the ratio Zn/Pb suggests that TSP in Abidjan is more affected by local emissions during dry season, while aerosols in Cotonou are more influenced by transported and re-suspended dust, which is in agreement with our previous conclusions. Also it is important to note that the mean values found at AT and CT (on the order of 18) are indicative of combustion of petrol from road transport origin (Pulles et al., 2012), whereas that of the ADF site (7.1) could suggest possible links to biomass burning (Samara et al., 2003).

Finally, the Zn/Cd ratio has been also examined. A value of 29 close to ratio reported for gasoline vehicle (27, Qin et al., 1997) is obtained for the ADF site, indicating that this site is also impacted by traffic sources. A value of 56 is obtained for the AWB site which is in close agreement with values reported for oil burning (Watson et al., 2001, Samara et al., 2003). That could indicate that oil might be one of the waste burning materials.

Table 7 : Trace element concentrations for bulk aerosol for each site and for DS2017 and WS2016.

	Bulk ng/m ³ (%)							
	DRY 2017				WET 2016			
	ADF	AWB	AT	CT	ADF	AWB	AT	CT
Al	10050.8 (1.8)	25186.1 (13.7)	14015.8 (12.26)	15480.4 (5.7)	1370.5 (0.4)	1990.1 (3.5)	2191.4 (2.4)	4010.5 (4.4)
K	8634.3 (1.5)	6093.7 (3.3)	3677.7 (3.22)	5068.9 (1.9)	1105.0 (0.3)	472.0 (0.8)	275.9 (0.3)	1076.0 (1.2)
Na	6847.8 (1.2)	23430.5 (12.8)	15372.1 (13.44)	11529.3 (4.3)	2070.6 (0.6)	3735.4 (6.6)	2861.5 (3.1)	5310.2 (5.8)
Ca	4321.2 (0.8)	2923.7 (1.6)	4117.6 (3.60)	6233.5 (2.3)	4124.7 (1.1)	447.5 (0.8)	374.7 (0.4)	4954.02 (5.4)
Mg	1940.6 (0.3)	384.0 (0.2)	410.3 (0.36)	823.2 (0.3)	1524.7 (0.4)	294.9 (0.5)	283.5 (0.3)	619.2 (0.7)
Fe	1709.9 (0.3)	3807.9 (2.1)	1628.1 (1.42)	3406.8 (1.3)	1314.0 (0.4)	709.3 (1.3)	987.3 (1.1)	1549.4 (1.7)
P	1521.9 (0.3)	696.0 (0.4)	147.8 (0.13)	207.4 (0.1)	605.4 (0.2)	8.6	13.2	81.4 (0.1)
Ti	488.9 (0.1)	2270.3 (1.2)	282.8 (0.25)	457.9 (0.17)	170.8 (0.05)	75.7 (0.13)	96.8 (0.11)	154.7 (0.17)
Zn	189.7 (0.03)	80.9 (0.04)	57.9 (0.05)	149.4 (0.06)	60.3 (0.02)	1.9	41.1 (0.04)	36.2 (0.04)
Zr	172.1 (0.03)	390.3 (0.21)	217.9 (0.19)	145.3 (0.05)	-	22.4 (0.04)	36.7 (0.04)	31.2 (0.03)
Pb	87.1 (0.02)	11.0 (0.01)	4.8	11.5	8.3	2.1	2.3	9.3 (0.01)
Sn	79.7 (0.01)	38.4 (0.02)	21.6 (0.02)	37.4 (0.01)	0.77	0.09	0.0006	9.4 (0.01)
Mn	74.2 (0.01)	35.2 (0.02)	33.7 (0.03)	160.6 (0.06)	48.9 (0.01)	12.01 (0.02)	9.1 (0.01)	41.41 (0.05)
Rb	52.4 (0.01)	8.7	5.9 (0.01)	8.5	4.47	0.71	0.85	1.9
Sb	59.9 (0.01)	201.2 (0.11)	123.6 (0.11)	149.04 (0.06)	24.4 (0.01)	0	0.0006	2.9
Ba	37.3 (0.01)	53.3 (0.03)	47.4 (0.04)	65.8 (0.02)	18.5	8.02 (0.01)	9.9 (0.01)	32.0 (0.03)
Ni	36.5 (0.01)	34.5 (0.02)	27.9 (0.02)	50.2 (0.02)	18.00	33.1 (0.06)	9.7 (0.01)	14.9 (0.02)
Cr	29.4 (0.01)	53.8 (0.03)	35.8 (0.03)	28.6 (0.01)	41.9 (0.01)	47.7 (0.08)	24.3 (0.03)	29.7 (0.03)
Sr	28.1 (0.01)	15.5 (0.01)	21.2 (0.02)	34.02 (0.01)	17.02	0	0.19	8.1 (0.01)
Cu	24.0	12.3 (0.01)	3.6	9.6	3.99	0.26	0.87	2.8
Sr	12.6	-	-	-	17.1	-	0.22	8.9 (0.01)
Li	7.3	15.5 (0.01)	7.8 (0.01)	7.39	0.36	0.32	0.23	0.75
Cd	6.1	1.6	1.0	0.83	1.18	0.05	0.02	0.17
V	5.5	12.4 (0.01)	5.1	10.62	2.14	1.84	2.0	3.35
Mo	5.5	8.0	4.9	3.19	4.56	6.84 (0.01)	2.04	3.2
Cs	5.4	0.9	1.2	0.94	0.11	0.12	0.01	0.17
Hf	4.5	10.8 (0.01)	6.8 (0.01)	4.63	0	0.67	1.03	0.97
As	4.2	4.5	3.1	1.22	0	0 (0)	0.05	0.60
Li	4.0	9.8	5.9 (0.01)	5.82	0.27	0.37	0.16	0.93
Co	3.8	1.1	2.1	35.67 (0.01)	0.86	0.49	0.13	0.33
Ce	3.7	6.8	6.0 (0.01)	9.85	1.06	0.50	0.42	2.03
La	1.8	3.5	2.9	4.78	0.54	0.24	0.25	0.92
Nb	1.5	2.6	1.4	2.48	0.98	0.46	0.5	0.63
Nd	1.5	2.5	2.4	4.15	0.05	0 (0)	-	0.40
Sc	0.69	1.4	1.1	1.31		0,00		0.02
Be	0.13	0.19	0.2	0.28	0.003	-	-	0.03
Ga	0.61	1.15	0.8	0.98	0.2	0.11	0.12	0.37
Ge	0.42	1.02	0.8	0.68	0.01	0.07	0.02	0.11

Se	0.91	-	-	0.02	0.59	-	0.20	0.18
Rh	0.02	0.02	0.00002	0.002	-	0.002		0.0002
Te	0.06	0.08	0.08	0.05	0.02	0.02	0.02	0.00
Pr	0.40	0.74	0.7	1.13	0.06	0.01	0.004	0.15
Sm	0.27	0.46	0.45	0.76	0.01	0.00	-	0.07
Eu	0.05	0.08	0.08	0.15	0.01	0.003	--	0.0
Gd	0.31	0.57	0.54	0.86	0.05	0.02	0.001	0.15
Tb	0.04	0.07	0.07	0.10	0.005	-	-	0.02
Dy	0.24	0.42	0.40	0.57	0.001	-	-	0.05
Ho	0.05	0.09	0.09	0.12	0.01	0.008	0.01	0.03
Er	0.16	0.31	0.28	0.35	0.02	0.03	0.02	0.09
Tm	0.02	0.05	0.05	0.05	0.002	0.003	0.001	0.01
Yb	0.18	0.38	0.32	0.34	0.01	0.02	0.03	0.09
Lu	0.03	0.06	0.08	0.06	0.003	0.005	0.005	0.02
Ta	0.07	0.14	0.09	0.16	0.06	0.02	0.02	0.03
W	0.80	1.63	0.69	0.54	0.26	0.41	0.4	0.3
Tl	0.22	0.01	0.03	0.06		0.009		
Bi	0.32	0.26	0.02	0.08	0.06	-	-	0.08
Th	0.41	0.88	0.79	1.29	0.15	0.09	0.09	0.24
U	0.22	0.43	0.49	0.51	0.03	0.03	0.02	0.09
Total	36459.9	65817.6	40312.2	44159.2	12562.9	7874.7	7227.2	18001.1
Mass($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	558.8	183.6	114.4	270.0	374.7	56.3	91.6	91.9

Table 8: Selected trace element ratios for bulk particles, for each site and for WS2016 and DS2017

	ADF		AWB		AT		CT	
	WET 2016	DRY 2017	WET 2016	DRY 2017	WET 2016	DRY 2017	WET 2016	DRY 2017
Cu/Sb	0.28 ± 0.21	0.56 ± 0.21	-	0.08 ± 0.08	1982.3 ± 1743.7	0.02 ± 0.01	0.57	0.19 ± 0.16
As/V	-	0.78 ± 0.17	-	0.41 ± 0.10	0.07	0.29 ± 0.01	0.15 ± 0.19	0.15 ± 0.06
V/Ni	0.13 ± 0.03	0.21 ± 0.16	0.04 ± 0.01	0.36 ± 0.16	0.28 ± 0.15	0.16 ± 0.02	0.46 ± 0.37	0.33 ± 0.17
Zn/Pb	7.1 ± 3.4	2.8 ± 1.3	2.30	13.2 ± 5.6	19.9 ± 14.7	14.8 ± 3.8	3.26 ± 2.31	18.5 ± 8.5

3.2.4 Dust

As shown in the methodology part and in the previous paragraph, we can see that desert dust and parent soils are mainly composed of clays, feldspar, and quartz, therefore contain high contents of silicon, aluminium, calcium and iron (Schütz and Rahn 1982; Laurent, 2005), the main elements from which dust concentrations are obtained. Figure 12 shows dust concentrations calculated from Ca^{++} values following the Sciare et al. (2005) relationship (see paragraph 2.3.6) for Coarse (C), Fine (F) and UltraFine (UF) particle sizes at the different sites for each season. Note that no UF value exists for the wet season 2016 due to our sampling procedure at this time.

During the wet season, the average total concentrations range from 5.2 to 25.2 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ in 2015 and 13.5 to 43.0 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ in 2016, with slightly higher values at the CT and ADF sites, whereas during the dry season, values range from 16.8 to 66.2 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ in 2016 and from 17.6 to 61.3

$\mu\text{g.m}^{-3}$ in 2017, with maximum concentrations obtained at the CT site. When considering mean values of the wet and dry seasons respectively, total dust at Cotonou traffic (CT) are 2.2 and 3.1 times the values found at AT, 4.4 and 2.9 times at AWB and 1.2 and 3.1 times at ADF.

Seasonal comparison shows that mean dust concentration are higher in the dry seasons than in WS 2015 by a factor of 1.1 for ADF, 1.8 for AT, 2.5 for CT and 4.1 for AWB. A striking feature is that wet season 2016 presents higher values by a factor of 1.6 to 2.6 than wet season 2015. Also, it is interesting to note that the dust content in coarse particles is higher in DS2017 than in DS2016. Moreover, dust is maximum for coarse particles during the wet season 2016, whereas for fine and ultrafine particles during the dry seasons and the wet season 2015. Such variations may be explained by different factors: road dust resuspension processes, long range transport of desert dust from the Sahara (Prospero et al., 2002; Washington et al., 2003; Knippertz et al., 2011) and/or from northern dusty countries (Mali, Niger) (Ozer, 2005) by northerly winds in dry season (Balarabe et al., 2016), and meteorological factors such as wind intensity and direction, and precipitation. It is important to note that the latter factor does not explain any trends since precipitation and wind are similar between the two wet seasons. We recall that the long-range transport of dust occurs at low elevations during the dry season, and often at higher altitudes during the rest of the year following the northward movement of the intertropical front (Afeti and Resch, 2000; Middleton et al., 2001). To go further in our analysis, AOD at 550nm from MODIS satellite images (<http://www.aeris-data.fr/redirect/MODIS-MCD64A1>) associated with back trajectories (Figure 4) were examined for each date of our intensive campaigns in Abidjan and Cotonou. No clear indications were found since images do not cover our area for all periods. The interesting pattern shown in Figure 13 is the AOD difference between Cotonou and Abidjan for DS2017, with higher values at Cotonou than in Abidjan for the campaign period, likely because dust events have a larger impact in Benin than Côte d'Ivoire. This is confirmed by the DACCWA sunphotometer AOD and Angström coefficient (AE) measurements at Abidjan and Cotonou (Léon et al., 2019; Djossou et al., 2018). Indeed, in DS2017, during our period of measurements, mean AOD in Cotonou is of the order of 1.3 versus 0.9 in Abidjan for an AE of 0.6 for both sites, which clearly indicates the presence of coarse dust particles. Also, when comparing DS2016 and DS2017 at Cotonou, we can see that lower AOD values (mean: 0.99) with higher AE values (mean: 1.1) are observed. This is in agreement with the increase of dust concentrations in the coarse fraction observed between 2016 and 2017 shown in Figure 12. If we focus now on the two wet seasons, as mentioned earlier, dust concentrations are much higher in 2016 than in 2015 at the CT and ADF

sites. It is consistent with observed AOD values at CT which increased by a factor of 2 between 2015 and 2016. No AOD value measurement is available in Léon et al. (2019) at Abidjan in WS2015 to allow such comparison in Abidjan. Moreover, during the WS, an AE on the order of 1 may be found at CT, indicating smaller particles which could be due to road resuspension. It is interesting to note that during WS 2016, AOD and AE are respectively higher and lower at Abidjan than at Cotonou. Again, this is consistent with our dust concentrations at CT. In Abidjan, we could assume that another source of Ca^{++} , which is not taken into account in our dust calculations, may explain our dust concentration data. That may be the result of anthropogenic Ca^{++} emissions from residential combustion, more important in 2016 than in 2015 as shown earlier

(http://naei.beis.gov.uk/overview/pollutants?pollutant_id=84).

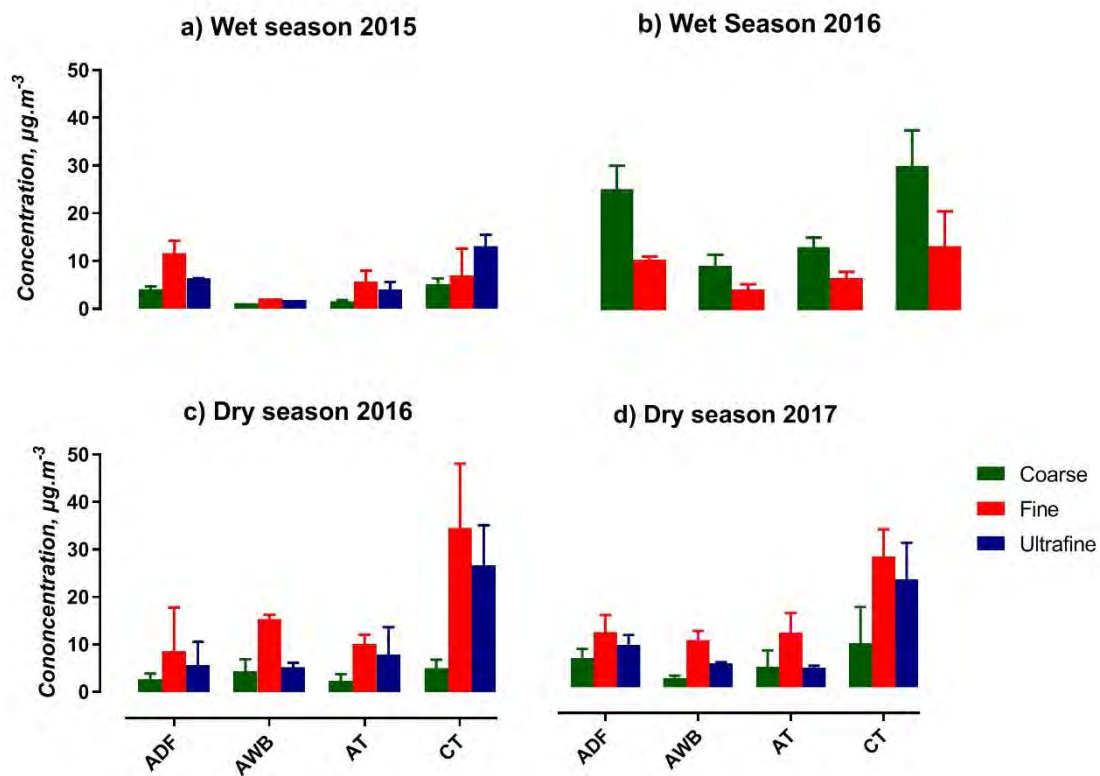


Figure 12: Dust concentrations at the different study sites for each campaign and for the different sizes (C in green, Fine in red, Ultra-fine in blue)

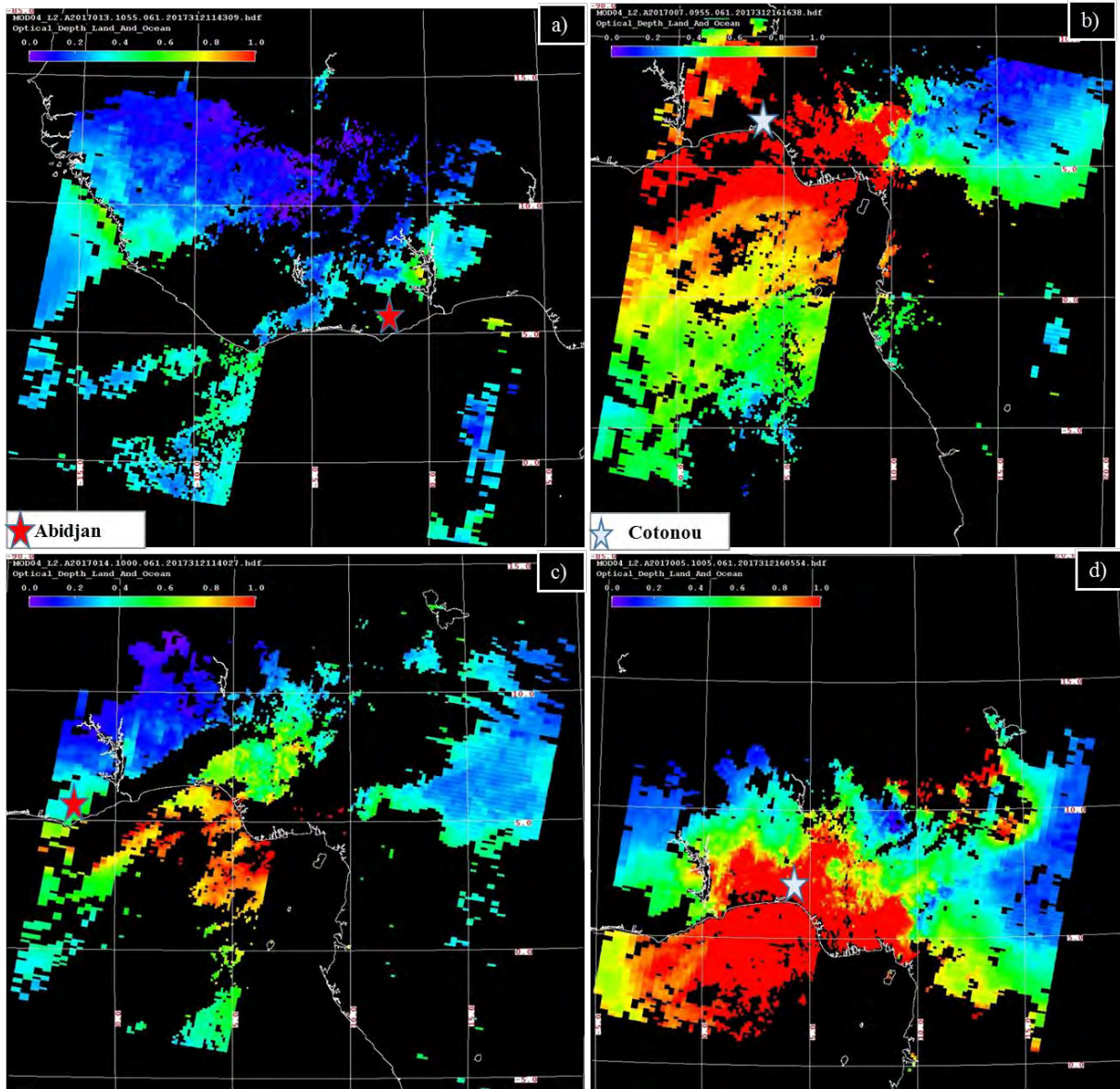


Figure 13: MODIS Aerosol optical depth regional distribution over West Africa. Data are for 2017, focusing on our campaign date at Abidjan (01/11-12-left part) and Cotonou (01/6-7, right part).

3.3 Aerosol chemical closure

The aerosol chemical closure obtained using the Guinot et al. (2007) method (see below) at the different sites for each season is presented in Figure 14. Results show clear intra- and inter-annual variations at all of the sites, as well as significant differences among the sites. In total, dust accounts for 25 to 60% of the bulk PM mass (depending on the measurement campaign) at both traffic sites, with no clear seasonal cycle for the year 2016, and higher contributions in Cotonou (Figures 14c and 14d). These percentages vary from 30 to 65% at the

AWB site, and from 10 to 30% at the ADF site, with percentages 1.5 and 2 times higher in the dry season than in the wet season for the year 2016 (Figures 14a and 14b). This high contribution is related to the Saharan dust transport occurring during the dry season as demonstrated earlier. The largest percentage observed in Cotonou can be explained by the influence of local dust, mainly from unpaved roads (only 8% of roads are paved compared to 59.4% in Abidjan (UVICOCI, 2018)). The relative contribution of dust generally peaks in the coarse mode and, to a lesser extent, in the fine mode, at all sites considered, reflecting their natural origin. However, the dust contribution in the ultrafine mode remains important. It is interesting to note that the dust contribution observed in this study for the year 2016 at the Abidjan sites is in agreement with the results of Xu et al. (2019) which show a PM_{2.5} dust contribution of 35-50% compared to our values of 18-52%.

Carbonaceous aerosol, the sum of EC and POM, show large contributions at the ADF site (up to 75% of the total PM mass), with relatively similar proportions in each season (Figure 14a). The absence of a clear seasonal pattern is also observed at the other sites, except at AWB where carbonaceous aerosol contributes to 35% of the bulk PM mass in the wet season, and 15% in the dry season of 2016 (Figures 14b-d). However, carbonaceous aerosol contribution accounts for about 18-25% of the total mass at both traffic sites. As seen in Figure 14, in most of the cases, carbonaceous aerosol contribution sharply increases from the coarse to ultrafine mode in all sites during both seasons, with the exception of the ADF site during the wet season 2015. As shown previously, the importance of carbonaceous aerosol at the ADF site reveals, on one hand, the proximity between active sources such as domestic fires and the sampling site, and on the other hand, the specificity of the site characterized by lots of wood burning activities. These activities are responsible of high incomplete combustions with high emission factor values (Keita et al., 2018). In addition, as an indicator of incomplete source, the EC-to-POM ratio obtained for the ADF site is 3 to 4 times lower than the values calculated for the other sites (Figure 14).

The average total concentrations of ionic species are 27.4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ in the wet season (19.0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ in the dry season), 12.5 (11.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$), 13.2 (7.8 $\mu\text{g.m}^{-3}$) and 14.8 (17.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$) at the ADF, AWB, AT and CT sites, accounting for 5.7 (5.4%), 19.2 (6.5%), 14.7 (5.7%) and 14.4 (6.4%) of bulk PM, respectively. The percentages of the total WSI to PM mass (15-20%) at the three Abidjan sites (ADF, AWB and AT) are on the same order of magnitude than the data from PM_{2.5} personal exposure samples collected at the same locations in 2016 by Xu et al. (2019).

Our results also are very close to the ionic contribution of 9% of the PM₁₀ mass found at the urban curbside site in Dar es Salaam in Tanzanie during the wet season 2005 by Mkoma (2008). Our results indicate no clear seasonal cycle. The highest WSI concentration during the wet season at both sites can be explained by the impact of marine aerosols during this season. In addition, at the ADF site, the large use of moist wood for cooking can play a role. At the CT site, and to a lesser extent at AWB site, WSI concentrations are almost constant in the two seasons, indicating that WSI originates more from anthropogenic than natural sources.

The ion percentages of C, F and UF PM fractions are 4.8, 6.1 and 10.4% for ADF, 13.7, 24.9 and 22.8% for AWB, 11.5, 24.7 and 12.4% for AT and 12.4, 26.3, 13.0% for CT, respectively, indicating higher values in fine mode except at ADF where the contribution is largest for the UF mode (Figure 14). These results suggest that WSI at the ADF site are from direct anthropogenic emissions, while at the rest of the sites they originate from fresh marine aerosols.

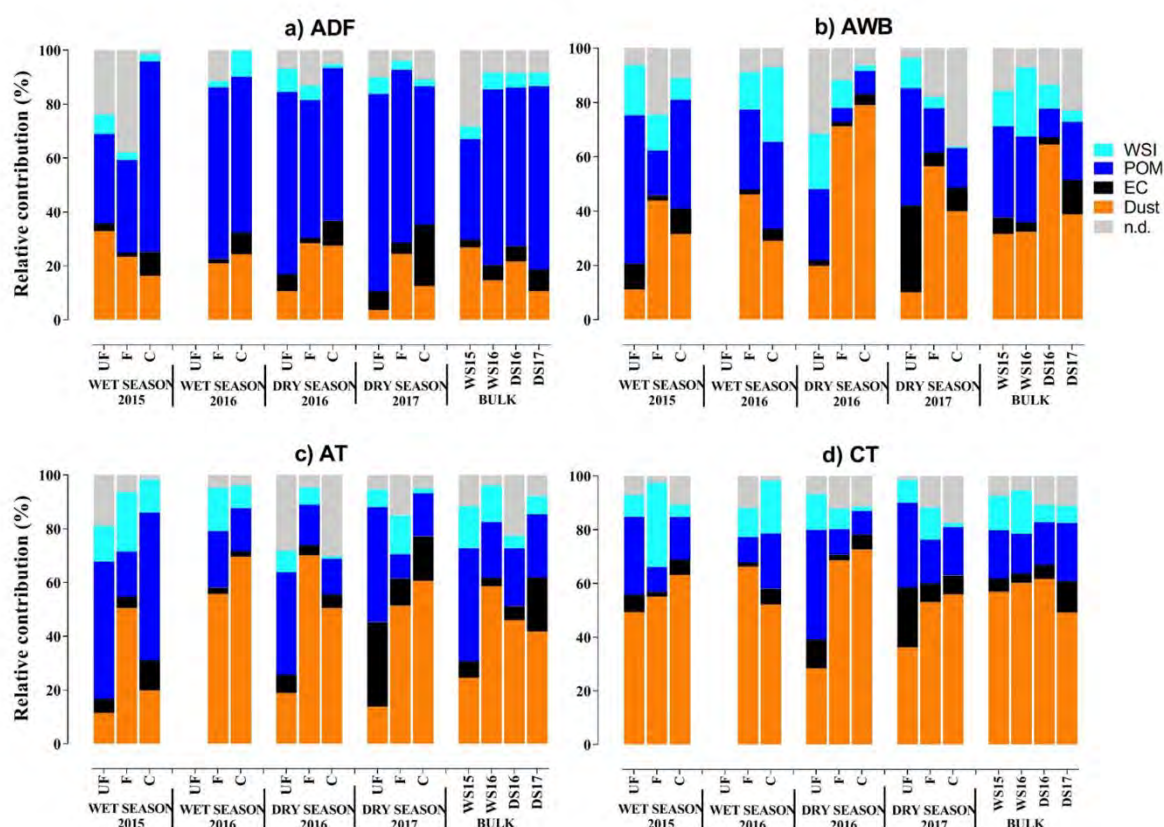


Figure 14: Size speciated aerosol chemical composition for each site, for each campaign and each aerosol size

4- Conclusions

This paper presents the mass and the size-specified chemical composition of particulate matter (PM) during the dry and wet seasons in Abidjan and Cotonou. Measurements were performed at three sites in Abidjan, representative of domestic fire (ADF), waste burning (AWB) and traffic (AT) sources, and at one traffic site in Cotonou (CT). The total PM mass concentrations show large variabilities ($56\text{--}676\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and a clear seasonality with concentrations in the dry season 1.5 to 3 times higher than those in the wet season, except at the ADF site where values in the wet period are larger. The ADF site is the most polluted site and a significant fraction of the aerosol mass is in ultrafine (UF) and fine (F) particle modes, which can have the largest impact on the respiratory tract. It is interesting to note that all these values are well above the WHO guideline of $25\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, irrespective of season and size. This is a warning signal for pollution levels in African capitals if nothing is done to reduce emissions in the future. The analysis of chemical species indicates a predominance of particulate organic matter (POM) at the ADF site, especially in the UF and C fractions, while at CT, dust particles are the major constituent. The specificity of the ADF site is likely related to the presence of burning activities where women dry fish and meat using wood before selling them. In the wet season, the wood is moist and combustion is highly incomplete, producing a lot of smoke and much higher aerosol concentrations than in the dry season. The large contribution of dust to the African aerosols results from road dust resuspension processes, and the long-range transport of desert dust from Sahara and northern dusty countries. The largest percentage observed at Cotonou may be explained by the more predominant influence of local dust, mainly from unpaved roads (only 8% of roads are paved, compared to 59.4% in Abidjan). The comparison of traffic sites reveals that concentrations at the CT site are higher than those at AT. This can be explained not only by the strong influence of dust in Cotonou, but also by the consumption of petrol and diesel fuel by transport which exceeds the one of Abidjan. The carbonaceous aerosols generally peak in the UF and F particle modes. This is likely associated with anthropogenic emissions, particularly biomass and waste combustion, domestic fires and traffic.

Results from the chemical closure indicate clear seasonal and inter-annual variability within the same site, as well as significant differences between the sites. In total, dust accounts for 25 to 60% of the bulk PM mass at both traffic sites, with no clear seasonal cycle for the year 2016, and higher contribution at Cotonou. These percentages vary from 30 to 65% at the AWB site and from 10 to 30% at the ADF site. The relative contribution of dust generally peaks in the

coarse mode, and to a lesser extent, in the fine mode for all sites, reflecting their natural origin. Nevertheless, the dust contribution in the ultrafine mode remains important.

Carbonaceous aerosol, the sum of EC and POM, shows large contributions at the ADF site (up to 75% of the total PM mass), with relatively similar proportions in each season. The absence of seasonality is also observed at the other sites, except at AWB where carbonaceous aerosol contributes to about 35% of the bulk PM mass in the wet season and 15% in the dry season of 2016. However, based on 2016, carbonaceous aerosol accounts for about 18-25% of the total mass at both traffic sites. In most cases, the carbonaceous aerosol contribution sharply increases from coarse to ultrafine mode for all sites and seasons, except at the ADF site during the wet season 2015. This result is consistent with previous studies showing that carbonaceous aerosol generally peaks in the fine mode due to their anthropogenic origin. The importance of carbonaceous aerosol at the ADF site reveals both the proximity between the active sources such as domestic fires to the sampling site, as well as the specificity of the site characterized by intense wood burning activities, which lead to high incomplete combustions. In addition, as an indicator of incomplete source, the EC-to-POM ratio obtained at the ADF site is 3 to 4 times lower than the values calculated at the other sites.

The average total concentrations of ionic species are $27.4 \mu\text{g.m}^{-3}$ in the wet season ($19.0 \mu\text{g.m}^{-3}$ in the dry season), 12.5 ($11.3 \mu\text{g.m}^{-3}$), 13.2 ($7.8 \mu\text{g.m}^{-3}$) and 14.8 ($17.3 \mu\text{g.m}^{-3}$) at the ADF, AWB, AT and CT sites, accounting for 5.7 (5.4%), 19.2 (6.5%), 14.7 (5.7%) and 14.4 (6.4%) of the bulk PM, respectively. At the ADF site, maximum values of SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- observed during the wet season may be linked to the impact of anthropogenic emissions and, more precisely, to smoking activities which pollute more in the wet than in the dry season. However, our results indicate no clear seasonal cycle for WSI. The higher WSI concentration during the wet season at the other sites can be explained by the impact of marine aerosols during this season.

The WSI percentages in C, F and UF PM fractions for the ADF, AWB, AT and CT sites, respectively, indicate a peak in the fine mode except at ADF where the contribution is largest in the UF mode. These results confirm that WSI at ADF is due to anthropogenic emissions. In terms of trace elements, they present a well-marked seasonal evolution. The highest concentrations registered during the dry season are for the Al specie, followed by Fe. The mean values of selected trace element ratios in TSP for the Abidjan (ADF, AWB and AT) and Cotonou (CT) sites indicate the influence of dust particles at these sites during that period. At the ADF, AT and CT sites, As/V ratios from 0.28 to 0.95 in DS2017, indicate the anthropogenic

origin of As, especially from petrol and diesel vehicles. The seasonal variation of the Zn/Pb ratio suggests that TSP in Abidjan is more affected by local emissions during the dry season, while Cotonou aerosols are more influenced by transported and re-suspended dust, which is in agreement with our previous conclusions. Finally, the Zn/Cd ratio has been also examined, with a value of 29 at the ADF site. This indicates that the ADF site is also impacted by traffic sources. Finally, WSOC concentrations for each site, size and season have also been evaluated. It is interesting to note that such values are maximum at the ADF site for the wet season. At this site, the WSOC/OC and WSOC/K ratios highlight the primary origin of WSOC due domestic fire emissions. We also note the high concentrations of WSOC at CT in the dry season which is related to large dust concentrations and heterogeneous chemistry.

Our study constitutes an original database to characterize urban air pollution from specific African combustion sources. The next step will be to cross such an exhaustive aerosol chemical characterization to biological data in order to evaluate the impact of aerosol size and chemical composition on aerosol inflammatory properties.

Acknowledgements. The research leading to these results has received funding from the European Union 7th Framework Programme (FP7/2007-2013) under Grant Agreement no. 603502 (EU project DACCWA: Dynamics-aerosol-chemistry-cloud interactions in West Africa). The authors greatly thank all the colleagues and operators who contribute to sampling during the different campaigns.

References

- 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. P., Lavenu, F. and Mougin, E.: Long term measurements of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive samplers, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(15), 7467–7487, doi:10.5194/acp-10-7467-2010, 2010.
- Afeti, G. M. and Resch, F. J.: Physical characteristics of Saharan dust near the Gulf of Guinea, *Atmospheric Environment*, 34(8), 1273–1279, doi:10.1016/S1352-2310(99)00296-4, 2000.
- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P., Exposito, F. and Garcia, O.: Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002), *Atmospheric Environment*, 39(26), 4715–4728, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.04.018, 2005.
- Almeida, S., Pio, C., Freitas, M., Reis, M. and Trancoso, M.: Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast, *Atmospheric Environment*, 39(17), 3127–3138, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.01.048, 2005.
- Al-Momani, I.: Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources, *Atmospheric Environment*, 37(32), 4507–4515, doi: 10.1016/S1352-2310(03)00562-4, 2003.
- Arditsoglou, A. and Samara, C.: Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study, *Chemosphere*, 59(5), 669–678, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.056, 2005.
- Arndt, R. L., Carmichael, G. R., Streets, D. G. and Bhatti, N.: Sulfur dioxide emissions and sectorial contributions to sulfur deposition in Asia, *Atmospheric Environment*, 31(10), 1553–1572, doi: 10.1016/S1352-2310(96)00236-1, 1997.
- Avogbe, P. H., Ayi-Fanou, L., Cachon, B., Chabi, N., Debende, A., Dewaele, D., Aissi, F., Cazier, F. and Sanni, A.: Hematological changes among Beninese motor-bike taxi drivers exposed to benzene by urban air pollution, *African Journal of Environmental Science and Technology*, 5(7), 464-472–472, 2011.
- Balarabe, M., Abdullah, K. and Nawawi, M.: Seasonal Variations of Aerosol Optical Properties and Identification of Different Aerosol Types Based on AERONET Data over Sub-Sahara West-Africa, *ACS*, 06(01), 13–28, doi:10.4236/acs.2016.61002, 2016.
- Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R. and Hopke, P. K.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmospheric Environment*, 69, 94–108, doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.009, 2013.

- Besombes, J.-L., Maître, A., Patissier, O., Marchand, N., Chevron, N., Stoklov, M. and Masclet, P.: Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator, *Atmospheric Environment*, 35(35), 6093–6104, doi: 10.1016/S1352-2310(01)00399-5, 2001.
- Bisht, D.S., Dumka, U.C., Kaskaoutis, D.G., Pipal, A.S., Srivastava, A. K., Soni, V.K., Attri, S.D., Sateesh, M., Tiwari, S.: Carbonaceous aerosols and pollutants over Delhi urban environment: Temporal evolution, source apportionment and radiative forcing, *Science of the Total Environment*, 521-522: 431-445, 2015a.
- Bouhila, Z., Mouzai, M., Azli, T., Nedjar, A., Mazouzi, C., Zergoug, Z., Boukhadra, D., Chegrouche, S. and Lounici, H.: Investigation of aerosol trace element concentrations nearby Algiers for environmental monitoring using instrumental neutron activation analysis, *Atmospheric Research*, 166, 49–59, doi: 10.1016/j.atmosres.2015.06.013, 2015.
- Cachier, H., Brémond, M.-P. and Buat-Ménard, P.: Carbonaceous aerosols from different tropical biomass burning sources, *Nature*, 340(6232), 371–373, doi:10.1038/340371a0, 1989.
- Cachon, B. F., Firmin, S., Verdin, A., Ayi-Fanou, L., Billet, S., Cazier, F., Martin, P. J., Aissi, F., Courcot, D., Sanni, A. and Shirali, P.: Proinflammatory effects and oxidative stress within human bronchial epithelial cells exposed to atmospheric particulate matter (PM_{2.5} and PM_{>2.5}) collected from Cotonou, Benin, *Environmental Pollution*, 185, 340–351, doi: 10.1016/j.envpol.2013.10.026, 2014.
- Cao, J.J., Lee, S.C., Zhang, X.Y., Chow, J.C., An, Z.S., Ho, K.F., Watson, J.G., Fung, K., Wang, Y.Q. and Shen, Z.X.: Characterization of airborne carbonate over a site near Asian dust source regions during spring 2002 and its climatic and environmental significance, *J. Geophys. Res.*, 110(D3), D03203, doi: 10.1029/2004JD005244, 2005.
- Cassee, F. R., Héroux, M.-E., Gerlofs-Nijland, M. E. and Kelly, F. J.: Particulate matter beyond mass: recent health evidence on the role of fractions, chemical constituents and sources of emission, *Inhalation Toxicology*, 25(14), 802–812, doi:10.3109/08958378.2013.850127, 2013.
- Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E., Mathieu, D., Okonskaia, I.: Validation of simple microwave-assisted acid digestion method using microvessels for analysis of trace elements in atmospheric PM 2.5 in monitoring and fingerprinting studies, *The Open Chemical & Biomedical Methods Journal* 3., 141–150, 2010.
- Cesari, D., Donato, A., Conte, M., Merico, E., Giangreco, A., Giangreco, F. and Contini, D.: An inter-comparison of PM_{2.5} at urban and urban background sites: Chemical characterization and source apportionment, *Atmospheric Research*, 174–175, 106–119, doi: 10.1016/j.atmosres.2016.02.004, 2016.
- Cheng, Z., Jiang, J., Chen, C., Gao, J., Wang, S., Watson, J. G., Wang, H., Deng, J., Wang, B., Zhou, M., Chow, J. C., Pitchford, M. L. and Hao, J.: Estimation of Aerosol Mass Scattering

- Efficiencies under High Mass Loading: Case Study for the Megacity of Shanghai, China, *Environ. Sci. Technol.*, 49(2), 831–838, doi: 10.1021/es504567q, 2015.
- Chiang, H.-L., Lai, Y.-M. and Chang, S.-Y.: Pollutant constituents of exhaust emitted from light-duty diesel vehicles, *Atmospheric Environment*, 47, 399–406, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.10.045, 2012.
- Chiapello, I., Bergametti, G., Chatenet, B., Bousquet, P., Dulac, F. and Soares, E. S.: Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 102(D12), 13701–13709, doi: 10.1029/97JD00259, 1997.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lu, Z., Lowenthal, D. H., Frazier, C. A., Solomon, P. A., Thuillier, R. H. and Magliano, K.: Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, *Atmospheric Environment*, 30(12), 2079–2112, doi:10.1016/1352-2310(95)00402-5, 1996.
- Colbeck, I., Nasir, Z. A., Ahmad, S. and Ali, Z.: Exposure to PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ and Carbon Monoxide on Roads in Lahore, Pakistan, *Aerosol Air Qual. Res.*, 11(6), 689–695, doi:10.4209/aaqr.2010.10.0087, 2011.
- Colette, A., Menut, L., Haefelin, M. and Morille, Y.: Impact of the transport of aerosols from the free troposphere towards the boundary layer on the air quality in the Paris area, *Atmospheric Environment*, 42(2), 390–402, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.044, 2007.
- De Oliveira Alves, N., Brito, J., Caumo, S., Arana, A., de Souza Hacon, S., Artaxo, P., Hillamo, R., Teinilä, K., Batistuzzo de Medeiros, S. R. and de Castro Vasconcellos, P.: Biomass burning in the Amazon region: Aerosol source apportionment and associated health risk assessment, *Atmospheric Environment*, 120, 277–285, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.059, 2015.
- Dieme, D., Cabral-Ndior, M., Garçon, G., Verdin, A., Billet, S., Cazier, F., Courcot, D., Diouf, A. and Shirali, P.: Relationship between physicochemical characterization and toxicity of fine particulate matter (PM_{2.5}) collected in Dakar city (Senegal), *Environmental Research*, 113, 1–13, doi:10.1016/j.envres.2011.11.009, 2012.
- Ding, A., Huang, X. and Fu, C.: Air Pollution and Weather Interaction in East Asia, *Oxford Research Encyclopedias-Environmental Science*, doi: 10.1093/acrefore/9780199389414.013. 536, 2017.
- Djossou, J., Léon, J.-F., Akpo, A. B., Liousse, C., Yoboué, V., Bedou, M., Bodjrenou, M., Chiron, C., Galy-Lacaux, C., Gardrat, E., Abbey, M., Keita, S., Bahino, J., Touré N&apost;Datchoh, E., Ossohou, M. and Awanou, C. N.: Mass concentration, optical depth and carbon composition of particulate matter in the major southern West African cities of Cotonou (Benin) and Abidjan (Côte d’Ivoire), *Atmos. Chem. Phys.*, 18(9), 6275–6291, doi:10.5194/acp-18-6275-2018, 2018.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: Evaluation of the Transfer Coefficient Matrix (TCM) approach to model the atmospheric radionuclide air concentrations from Fukushima: MODELING

- RADIONUCLIDES FROM FUKUSHIMA, J. Geophys. Res., 117(D5), n/a-n/a, doi: 10.1029/2011JD017205, 2012.
- Du, Z., He, K., Cheng, Y., Duan, F., Ma, Y., Liu, J., Zhang, X., Zheng, M. and Weber, R.: A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing I: Sources and its primary vs. secondary nature, Atmospheric Environment, 92, 514–521, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.04.060, 2014.
- Favez, O. : Caractérisation physico-chimique de la pollution particulaire dans des mégapoles contrastées, Thèse de l'Université PARIS.DIDEROT (Paris 7), France, 2008.
- Favez, O., Sciare, J., Cachier, H., Alfaro, S. C. and Abdelwahab, M. M.: Significant formation of water-insoluble secondary organic aerosols in semi-arid urban environment, Geophys. Res. Lett., 35(15), L15801, doi: 10.1029/2008GL034446, 2008.
- Feng, J., Guo, Z., Chan, C. K. and Fang, M.: Properties of organic matter in PM_{2.5} at Changdao Island, China—A rural site in the transport path of the Asian continental outflow, Atmospheric Environment, 41(9), 1924–1935, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.064, 2007.
- Feng, J., Hu, M., Chan, C. K., Lau, P. S., Fang, M., He, L. and Tang, X.: A comparative study of the organic matter in PM_{2.5} from three Chinese megacities in three different climatic zones, Atmospheric Environment, 40(21), 3983–3994, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.02.017, 2006.
- Foltescu, V. L., Selin Lindgren, E., Isakson, J., Öblad, M., Tiede, R., Sommar, J., Pacyna, J. M. and Toersth, K.: Airborne concentrations and deposition fluxes of major and trace species at marine stations in Southern Scandinavia, Atmospheric Environment, 30(22), 3857–3872, doi:10.1016/1352-2310(96)00064-7, 1996.
- Foner, H. A. and Ganor, E.: The chemical and mineralogical composition of some urban atmospheric aerosols in Israel, Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere, 26(1), 125–133, doi: 10.1016/0957-1272(92)90045-T, 1992.
- Freitas, M.C., Pacheco, A.M.G., Baptista, M.S., Dionísio, I., Vasconcelos, M.T.S.D. and Cabral, J.P.: Response of exposed detached lichens to atmospheric elemental deposition, Proc. ECOpole., 1(1/2), 15-21, 2007.
- Gaga, E. O., Arı, A., Akyol, N., Üzmez, Ö. Ö., Kara, M., Chow, J. C., Watson, J. G., Özel, E., Döğeroğlu, T. and Odabasi, M.: Determination of real-world emission factors of trace metals, EC, OC, BTEX, and semivolatile organic compounds (PAHs, PCBs and PCNs) in a rural tunnel in Bilecik, Turkey, Science of The Total Environment, 643, 1285–1296, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.227, 2018.
- Gao, Y., Nelson, E. D., Field, M. P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R. M., Gigliotti, C. L., Van Ry, D. A., Glenn, T. R. and Eisenreich, S. J.: Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary, Atmospheric Environment, 36(6), 1077–1086, doi:10.1016/S1352-2310(01)00381-8, 2002.

- Genga, A., Ielpo, P., Siciliano, T. and Siciliano, M.: Carbonaceous particles and aerosol mass closure in PM_{2.5} collected in a port city, *Atmospheric Research*, 183, 245–254, doi: 10.1016/j.atmosres.2016.08.022, 2017.
- Gounougbe, F. : Pollution atmosphérique par les gaz d'échappement et état de santé des conducteurs de taxi-moto (Zemidjan) de Cotonou (Bénin), *These de doctorat en Medecine* (832), 1999.
- Guieu, C.: Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.*, 107(D15), 4258, doi: 10.1029/2001JD000582, 2002.
- Guinot, B., Cachier, H. and Oikonomou, K.: Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(6), 1657–1670, doi: 10.5194/acp-7-1657-2007, 2007.
- Guttikunda, S. K. and Calori, G.: A GIS based emissions inventory at 1 km × 1 km spatial resolution for air pollution analysis in Delhi, India, *Atmospheric Environment*, 67, 101–111, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.040, 2013.
- Hara, K., Osada, K., Kido, M., Hayashi, M., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Yamanouchi, T., Hashida, G. and Fukatsu, T.: Chemistry of sea-salt particles and inorganic halogen species in Antarctic regions: Compositional differences between coastal and inland stations, *J. Geophys. Res.*, 109, D20208, doi: 10.1029/2004JD004713, 2004.
- He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C. K., Cadle, S., Chan, T. and Mulawa, P.: The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 35(29), 4959–4970, doi: 10.1016/S1352-2310(01)00301-6, 2001.
- Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R. and Krom, M. D.: Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes, *Atmospheric Environment*, 35(4), 803–813, doi: 10.1016/S1352-2310(00)00216-8, 2001.
- Hildemann, L. M., Markowski, G. R. and Cass, G. R.: Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 25(4), 744–759, doi: 10.1021/es00016a021, 1991.
- Huang, H., Ho, K. F., Lee, S. C., Tsang, P. K., Ho, S. S. H., Zou, C. W., Zou, S. C., Cao, J. J. and Xu, H. M.: Characteristics of carbonaceous aerosol in PM_{2.5}: Pearl Delta River Region, China, *Atmospheric Research*, 104–105, 227–236, doi: 10.1016/j.atmosres.2011.10.016, 2012.
- Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the Water Soluble Organic Carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2809–2821, 2005a.
- Keita, S., Liousse, C., Yoboué, V., Dominutti, P., Guinot, B., Assamoi, E.-M., Borbon, A., Haslett, S. L., Bouvier, L., Colomb, A., Coe, H., Akpo, A., Adon, J., Bahino, J., Doumbia,

- M., Djossou, J., Galy-Lacaux, C., Gardrat, E., Gnamien, S., Léon, J. F., Ossohou, M., N&apost;Datchoh, E. T. and Roblou, L.: Particle and VOC emission factor measurements for anthropogenic sources in West Africa, *Atmos. Chem. Phys.*, 18(10), 7691–7708, doi:10.5194/acp-18-7691-2018, 2018.
- Khan, Md. F., Shirasuna, Y., Hirano, K. and Masunaga, S.: Characterization of PM_{2.5}, PM_{2.5}–10 and PM_{>10} in ambient air, Yokohama, Japan, *Atmospheric Research*, 96(1), 159–172, doi:10.1016/j.atmosres.2009.12.009, 2010.
- Kim, H., Liu, X., Kobayashi, T., Kohyama, T., Wen, F.-Q., Romberger, D. J., Conner, H., Gilmour, P. S., Donaldson, K., MacNee, W. and Rennard, S. I.: Ultrafine Carbon Black Particles Inhibit Human Lung Fibroblast-Mediated Collagen Gel Contraction, *Am J Respir Cell Mol Biol*, 28(1), 111–121, doi:10.1165/rcmb.4796, 2003.
- Knippertz, P., Tesche, M., Heinold, B., Kandler, K., Toledano, C. and Esselborn, M.: Dust mobilization and aerosol transport from West Africa to Cape Verde—a meteorological overview of SAMUM–2, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 63(4), 430–447, doi:10.1111/j.1600-0889.2011. 00544.x, 2011.
- Kouassi, K. S., Billet, S., GarÃ§on, G., Verdin, A., Diouf, A., Cazier, F., Djaman, J., Courcot, D. and Shirali, P.: Oxidative damage induced in A549 cells by physically and chemically characterized air particulate matter (PM 2.5) collected in Abidjan, CÃ’té d’Ivoire, *J. Appl. Toxicol.*, n/a-n/a, doi:10.1002/jat.1496, 2009.
- Laden, F., Neas, L. M., Dockery, D. W. and Schwartz, J.: Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities. *Environmental Health Perspectives*, 108(10), 941–947, doi:10.1289/ehp.00108941, 2000.
- Lamaison, L. : Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle, Thèse Doctorat, Univ des Sciences et Technologies, Lille, 2006.
- Laurent, B. : Simulation des émissions d’aérosols désertiques à l’échelle continentale : Analyse climatologique des émissions du nord-est de l’Asie et du nord de l’Afrique, Thèse de Doctorat, Université Paris 12, 2005.
- Lee, S. W., Pomalis, R. and Kan, B.: A new methodology for source characterization of oil combustion particulate matter, *Fuel Processing Technology*, 65–66, 189–202, doi:10.1016/S0378-3820(99)00086-7, 2000.
- Léon, J.F., Akpo, A., Bedou, M., Djossou, J., Bodjrenou, M., Yoboué, V., et Liousse, C. : Profondeur optique des aérosols sur le sud de l’Afrique de l’Ouest, soumis à ACPD, 2019.
- Li, T.-C., Yuan, C.-S., Hung, C.-H., Lin, H.-Y., Huang, H.-C. and Lee, C.-L.: Chemical Characteristics of Marine Fine Aerosols over Sea and at Offshore Islands during Three Cruise Sampling Campaigns in the Taiwan Strait & amp;ndash; Sea Salts and Anthropogenic Particles, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1–27, doi:10.5194/acp-2016-384, 2016.

- Li, Y., Schwandner, F. M., Sewell, H. J., Zivkovich, A., Tigges, M., Raja, S., Holcomb, S., Molenaar, J. V., Sherman, L., Archuleta, C., Lee, T. and Collett, J. L.: Observations of ammonia, nitric acid, and fine particles in a rural gas production region, *Atmospheric Environment*, 83, 80–89, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.10.007, 2014.
- Liang, L., Engling, G., Du, Z., Cheng, Y., Duan, F., Liu, X. and He, K.: Seasonal variations and source estimation of saccharides in atmospheric particulate matter in Beijing, China, *Chemosphere*, 150, 365–377, 2016.
- Liousse, C., Assamoi, E., Criqui, P., Granier, C., Rosset, R.: Explosive growth in African combustion emissions from 2005 to 2030, *Environ. Res. Lett.*, 9, 035003, 2014.
- Lonati, G., Ozgen, S. and Giugliano, M.: Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy), *Atmospheric Environment*, 41(22), 4599–4610, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.046, 2007.
- Lowenthal, D., Zielinska, B., Samburova, V., Collins, D., Taylor, N. and Kumar, N.: Evaluation of assumptions for estimating chemical light extinction at U.S. national parks, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 65(3), 249–260, doi:10.1080/10962247.2014.986307, 2015.
- Marinoni, A., Laj, P., Deveau, P., Marino, F., Ghermandi, G., Aulagnier, F., and Cachier, H.: Physicochemical properties of fine aerosols at Pland'Aups during ESCOMPTE, *Atmos. Res.* 74, 565–580, 2005.
- Mason, B., Moore, B.C.: *Principles of Geochemistry*, fourth ed. John Wiley and Sons, New York, pp. 46–47, 1982
- Middleton, N. J., Betzer, P. R. and Bull, P. A.: Long-range transport of ‘giant’ aeolian quartz grains: linkage with discrete sedimentary sources and implications for protective particle transfer, *Marine Geology*, 177(3–4), 411–417, doi: 10.1016/S0025-3227(01)00171-2, 2001.
- Minguillón, M. C., Cirach, M., Hoek, G., Brunekreef, B., Tsai, M., de Hoogh, K., Jedynska, A., Kooter, I. M., Nieuwenhuijsen, M. and Querol, X.: Spatial variability of trace elements and sources for improved exposure assessment in Barcelona, *Atmospheric Environment*, 89, 268–281, doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.02.047, 2014.
- Mkoma, S. L.: Physico-Chemical characterisation of atmospheric aerosols in Tanzania, with emphasis on the carbonaceous aerosol components and on chemical mass closure, PhD, Ghent University, Ghent, Belgium, 2008.
- Mmari, A. G., Potgieter-Vermaak, S. S., Bencs, L., McCrindle, R. I. and Van Grieken, R.: Elemental and ionic components of atmospheric aerosols and associated gaseous pollutants in and near Dar es Salaam, Tanzania, *Atmospheric Environment*, 77, 51–61, doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.04.061, 2013.

- MMEH (Ministère des Mines de l'Energie et d'Hydraulique). : Tableau de bord de l'Energie 2002 au Bénin, Direction Générale de l'Energie, 2002.
- Ngo, N. S., Asseko, S. V. J., Ebanega, M. O., Allo'o Allo'o, S. M. and Hystad, P.: The relationship among PM_{2.5}, traffic emissions, and socioeconomic status: Evidence from Gabon using low-cost, portable air quality monitors, *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 68, 2–9, doi: 10.1016/j.trd.2018.01.029, 2019.
- Ozer, P. : Estimation de la pollution particulaire naturelle de l'air en 2003 à Niamey (Niger) à partir de données de visibilité horizontale., 2005.
- Pachauri, T., Singla, V., Satsangi, A., Lakhani, A. and Kumari, K. M.: Characterization of carbonaceous aerosols with special reference to episodic events at Agra, India, *Atmospheric Research*, 128, 98–110, doi: 10.1016/j.atmosres.2013.03.010, 2013.
- Park, J. H., Mudunkotuwa, I. A., Mines, L. W. D., Anthony, T. R., Grassian, V. H. and Peters, T. M.: A Granular Bed for Use in a Nanoparticle Respiratory Deposition Sampler, *Aerosol Science and Technology*, 49(3), 179–187, doi:10.1080/02786826.2015.1013521, 2015.
- Person, A & Tymen, G. : Mesurage des particules en suspension dans l'air en relation avec la santé. *Pollution atmosphérique*, 271-285, 2005.
- Pettijohn, F.J.: *Sedimentary Rocks*. 2nd Edition, Harper and Row Publishers, New York, 628 p., 1975.
- Pipal, A. S., Jan, R., Satsangi, P. G., Tiwari, S. and Taneja, A.: Study of Surface Morphology, Elemental Composition and Origin of Atmospheric Aerosols (PM_{2.5} and PM₁₀) over Agra, India, *Aerosol Air Qual. Res.*, 14(6), 1685–1700, doi:10.4209/aaqr.2014.01.0017, 2014.
- Pipal, A. S., Singh, S. and Satsangi, G. P.: Study on bulk to single particle analysis of atmospheric aerosols at urban region, *Urban Climate*, 27, 243–258, doi: 10.1016/j.uclim.2018.12.008, 2019.
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E., Gill, T.E.: Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product, *Rev Geophys*, 40, 2-1-31, 2002.
- Pulles, T., Denier van der Gon, H., Appelman, W. and Verheul, M.: Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles, *Atmospheric Environment*, 61, 641–651, doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.07.022, 2012.
- Qin, Y., Chan, C. K. and Chan, L. Y.: Characteristics of chemical compositions of atmospheric aerosols in Hong Kong: spatial and seasonal distributions, *Science of The Total Environment*, 206(1), 25–37, doi: 10.1016/S0048-9697(97)00214-3, 1997.

- Rengarajan, R., Sudheer, A. K. and Sarin, M. M.: Aerosol acidity and secondary organic aerosol formation during wintertime over urban environment in western India, *Atmospheric Environment*, 45(11), 1940–1945, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.01.026, 2011.
- Renjian, Z., Jun, T., Ho, K.F., Zhenxing, S., Gehui, W., Junji, C., Suixin, L., Leiming, Z., Lee, S.C.: Characterization of atmospheric organic and elemental carbon of PM₂₅ in a typical semi-arid area of Northeastern China, *Aerosol Air Qual Res.*, 12, 792–802, 2012.
- Sakata, M., Kurata, M. and Tanaka, N.: Estimating contribution from municipal solid waste incineration to trace metal concentrations in Japanese urban atmosphere using lead as a marker element. *Geochem. J.*, 34(1), 23–32, doi:10.2343/geochemj.34.23, 2000.
- Samara, C., Kouimtzis, T., Tsitouridou, R., Kanias, G. and Simeonov, V.: Chemical mass balance source apportionment of PM₁₀ in an industrialized urban area of Northern Greece, *Atmospheric Environment*, 37(1), 41–54, doi:10.1016/S1352-2310(02)00772-0, 2003.
- Satsangi, A., Pachauri, T., Singla, V., Lakhani, A. and Kumari, K. M.: Organic and elemental carbon aerosols at a suburban site, *Atmospheric Research*, 113, 13–21, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.04.012, 2012.
- Saxena, P., and Hildemann, L.M.: Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24(1), 57–109, 1996.
- Schütz, L. and Rahn, K. A.: Trace-element concentrations in erodible soils, *Atmospheric Environment* (1967), 16(1), 171–176, doi: 10.1016/0004-6981(82)90324-9, 1982.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M. O., Maenhaut, W. and Sarda-Estève, R.: Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(8), 2253–2265, doi:10.5194/acp-5-2253-2005, 2005.
- Seinfeld, J. H. et Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1998.
- Sempère, R. and Kawamura, K.: Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 28(3), 449–459, doi:10.1016/1352-2310(94)90123-6, 1994.
- Shahsavani, A., Naddafi, K., Jaafarzadeh Haghighifard, N., Mesdaghinia, A., Yunesian, M., Nabizadeh, R., Arhami, M., Yarahmadi, M., Sowlat, M. H., Ghani, M., Jonidi Jafari, A., Alimohamadi, M., Motevalian, S. A. and Soleimani, Z.: Characterization of ionic composition of TSP and PM₁₀ during the Middle Eastern Dust (MED) storms in Ahvaz, Iran, *Environ Monit Assess*, 184(11), 6683–6692, doi:10.1007/s10661-011-2451-6, 2012.
- Shen, Z., Cao, J., Zhang, L., Zhang, Q., Huang, R.-J., Liu, S., Zhao, Z., Zhu, C., Lei, Y., Xu, H. and Zheng, C.: Retrieving historical ambient PM_{2.5} concentrations using existing

- visibility measurements in Xi'an, Northwest China, *Atmospheric Environment*, 126, 15–20, doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.11.040, 2016.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å. and Andréasson, K.: Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies, *Atmospheric Environment*, 36(30), 4735–4744, doi: 10.1016/S1352-2310(02)00561-7, 2002.
- Stone, R. S., Herber, A., Vitale, V., Mazzola, M., Lupi, A., Schnell, R. C., Dutton, E. G., Liu, P. S. K., Li, S.-M., Dethloff, K., Lampert, A., Ritter, C., Stock, M., Neuber, R. and Maturilli, M.: A three-dimensional characterization of Arctic aerosols from airborne Sun photometer observations: PAM-ARCMIP, April 2009, *J. Geophys. Res.*, 115(D13), D13203, doi: 10.1029/2009JD013605, 2010.
- Sullivan, A. P., Weber, R. J., Clements, A. L., Turner, J. R., Bae, M. S. and Schauer, J. J.: A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site: ON-LINE MEASUREMENT OF WSOC IN AEROSOLS, *Geophys. Res. Lett.*, 31(13), n/a-n/a, doi: 10.1029/2004GL019681, 2004.
- Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Y., Han, L., Guo, J., Dan, M., Zhang, W., Wang, Z. and Hao, Z.: The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources, *Atmospheric Environment*, 38(35), 5991–6004, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.07.009, 2004.
- Tang, X., Zhang, X., Ci, Z., Guo, J. and Wang, J.: Speciation of the major inorganic salts in atmospheric aerosols of Beijing, China: Measurements and comparison with model, *Atmospheric Environment*, 133, 123–134, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.03.013, 2016.
- Tapsoba, D. : Caractérisation événementielle des régimes pluviométriques ouestafricains et de leur récent changement, Thèse de Doctorat, Univ.Paris-XI (Orsay). 100p, 1997.
- Taylor, S. R.: Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8), 1273–1285, doi: 10.1016/0016-7037(64)90129-2, 1964.
- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K. and Samara, C.: Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites, *Atmospheric Environment*, 44(18), 2231–2239, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.02.019, 2010.
- Tunno, B., Longley, I., Somervell, E., Edwards, S., Olivares, G., Gray, S., Cambal, L., Chubb, L., Roper, C., Coulson, G. and Clougherty, J. E.: Separating spatial patterns in pollution attributable to woodsmoke and other sources, during daytime and nighttime hours, in Christchurch, New Zealand, *Environmental Research*, 171, 228–238, doi: 10.1016/j.envres.2019.01.033, 2019.
- Turpin, B. J., Cary, R. A. and Huntzicker, J. J.: An In Situ, Time-Resolved Analyzer for Aerosol Organic and Elemental Carbon, *Aerosol Science and Technology*, 12(1), 161–171, doi:10.1080/02786829008959336, 1990.

- Union des villes et communes de Côte d'Ivoire (UVICOCI). : Revue de presse, Available at : <http://uvicoci.ci/accueil/infopresse/1> (last access: 20 April 2019), 2018.
- Val, S., Liousse, C., Doumbia, E. H. T., Galy-Lacaux, C., Cachier, H., Marchand, N., Badel, A., Gardrat, E., Sylvestre, A. and Baeza-Squiban, A.: 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(1), 10, doi:10.1186/1743-8977-10-10, 2013.
- Viana, M., López, J. M., Querol, X., Alastuey, A., García-Gacio, D., Blanco-Heras, G., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Sanz, M. J., Sanz, F., Chi, X. and Maenhaut, W.: Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain, *Atmospheric Environment*, 42(8), 1941–1957, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.11.012, 2008.
- Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H. M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P. and Večeřa, Z.: Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities, *Atmospheric Environment*, 41(28), 5972–5983, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.03.035, 2007.
- Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Aarnio, P. and Koskentalo, T.: Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland, *Atmospheric Environment*, 36(19), 3183–3193, doi: 10.1016/S1352-2310(02)00205-4, 2002.
- Voutsas, D., Samara, C., Kouimtzis, T. and Ochsenkühn, K.: Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Environment*, 36(28), 4453–4462, doi: 10.1016/S1352-2310(02)00411-9, 2002.
- Wang, X., Bi, X., Sheng, G. and Fu, J.: Chemical Composition and Sources of PM₁₀ and PM_{2.5} Aerosols in Guangzhou, China, *Environ Monit Assess*, 119(1–3), 425–439, doi: 10.1007/s10661-005-9034-3, 2006.
- Washington, R., Todd, M., Middleton, N. J. and Goudie, A. S.: Dust-Storm Source Areas Determined by the Total Ozone Monitoring Spectrometer and Surface Observations, *Annals of the Association of American Geographers*, 93(2), 297–313, doi:10.1111/1467-8306.9302003, 2003.
- Watson, J. G. and Chow, J. C.: Estimating middle-, neighborhood-, and urban-scale contributions to elemental carbon in Mexico City with a rapid response aethalometer, *J Air Waste Manag Assoc*, 51(11), 1522–1528, 2001.
- Watson, J. G., Chow, J. C. and Houck, J. E.: PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995, *Chemosphere*, 43(8), 1141–1151, doi:10.1016/S0045-6535(00)00171-5, 2001.

- Weckwerth, G.: Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany), *Atmospheric Environment*, 35(32), 5525–5536, doi: 10.1016/S1352-2310(01)00234-5, 2001.
- WHO (World Health Organization), 7 million premature deaths annually linked to air pollution. Media Centre news release. Geneva: World Health Organization. (<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/airpollution/en/>) (accessed 30 October 2014, accessed 2 April 2015), 2014.
- Wilson, M. R., Lightbody, J. H., Donaldson, K., Sales, J. and Stone, V.: Interactions between ultrafine particles and transition metals in vivo and in vitro, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 184(3), 172–179, 2002.
- Xiang, P., Zhou, X., Duan, J., Tan, J., He, K., Yuan, C., Ma, Y. and Zhang, Y.: Chemical characteristics of water-soluble organic compounds (WSOC) in PM_{2.5} in Beijing, China: 2011–2012, *Atmospheric Research*, 183, 104–112, doi: 10.1016/j.atmosres.2016.08.020, 2017.
- Xiao, H.-Y., Shen, C.-Y., Zhang, Z.-Y. and Long, A.-M.: Chemical Composition and Sources of Marine Aerosol over the Western North Pacific Ocean in Winter, *Atmosphere*, 9(8), 298, doi:10.3390/atmos9080298, 2018.
- Xie, Y., Wang, Y., Bilal, M. and Dong, W.: Mapping daily PM_{2.5} at 500 m resolution over Beijing with improved hazy day performance, *Science of The Total Environment*, 659, 410–418, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.365, 2019.
- Xiu, G., Wu, X., Wang, L., Chen, Y., Yu, Y., Xu, F. and Wu, L.: Characterization of Particulate Matter, Ions and OC/EC in a Museum in Shanghai, China, *Aerosol Air Qual. Res.*, 15(4), 1240–1250, doi:10.4209/aaqr.2014.07.0147, 2015.
- Xu, H., Léon, J.-F., Liousse, C., Guinot, B., Yoboué, V., Akpo, A. B., Adon, J., Ho, K. F., Ho, S. S. H., Li, L., Gardrat, E., Shen, Z. and Cao, J.: Personal exposure to PM_{2.5} emitted from typical anthropogenic sources in Southern West Africa (SWA): Chemical characteristics and associated health risks, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1–68, doi:10.5194/acp-2018-1060, 2019.
- Xu, J., Zhang, Y., Zheng, S. and He, Y.: Aerosol effects on ozone concentrations in Beijing: a model sensitivity study, *J Environ Sci (China)*, 24(4), 645–656, 2012.
- Yu, P., Froyd, K. D., Portmann, R. W., Toon, O. B., Freitas, S. R., Bardeen, C. G., Katich, J. M., Schwarz, J. P., Williamson, C., Kupc, A., Brock, C., Liu, S., Gao, R.-S., Schill, G., Fan, T., Rosenlof, K. H., and Murphy, D. M.: An improved treatment of aerosol convective transport and removal in a chemistry-climate model, *Geophys. Res. Lett.*, submitted, 2018.
- Zghaid, M., Noack, Y., Bounakla, M., and Benyaich, F.: Pollution atmosphérique particulaire dans la ville de Kenitra (Maroc), available at: <http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=1184&format=print> (last access: 24 May 2017), 2009.

Zhang, X. Y., Gong, S. L., Shen, Z. X., Mei, F. M., Xi, X. X., Liu, L.C., Zhou, Z. J., Wang, D., Wang, Y. Q., and Cheng, Y.: Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 1. Network observations, J. Geophys. Res.-Atmos., 108(D9), 4261, doi: 10.1029/2002JD002632, 2003.

Zhang, X.-X., Sharratt, B., Liu, L.-Y., Wang, Z.-F., Pan, X.-L., Lei, J.-Q., Wu, S.-X., Huang, S.-Y., Guo, Y.-H., Li, J., Tang, X., Yang, T., Tian, Y., Chen, X.-S., Hao, J.-Q., Zheng, H.-T., Yang, Y.-Y. and Lyu, Y.-L.: East Asian dust storm in May 2017: observations, modelling, and its influence on the Asia-Pacific region, Atmos. Chem. Phys., 18(11), 8353–8371, doi:10.5194/acp-18-8353-2018, 2018.

**CHAPITRE IV : EFFETS PRO-INFLAMMATOIRES DANS LES CELLULES
EPITHELIALES BRONCHIQUES HUMAINES EXPOSEES AUX PARTICULES
ATMOSPHERIQUES DE DIFFERENTES CLASSES DE TAILLE EN AFRIQUE
(ABIDJAN, CÔTE D'IVOIRE ET COTONOU, BENIN).**

Synthèse de la publication 2

Sommaire

<u>Introduction</u>	221
<u>IV.1 Présentation des principaux résultats de l'étude.</u>	224
<u>IV.2 Article A2</u>	2247

Introduction

Dans le cadre du Work Package 2 "Air Pollution and Health" du programme DACCIIWA (Dynamics-Aerosol-Chemistry-Cloud Interactions in West Africa), la caractérisation physico-chimique des aérosols a été complétée par l'évaluation de leur impact biologique. Notre objectif était de caractériser et de comparer la réactivité biologique des aérosols urbains africains de différents sites sur les cellules épithéliales bronchiques humaines afin d'identifier les sources toxiques et de déterminer si la toxicité est associée de manière différenciée à des tailles spécifiques selon les sites. La caractérisation de la pollution particulaire provenant des sites des feux domestiques (ADF), du trafic (AT & CT) et de la combustion des déchets (AWB) à Abidjan (A) et à Cotonou (CT) a été largement décrite au chapitre précédent (Adon et al., 2019). Dans ce chapitre est rapportée l'étude de l'impact biologique des aérosols Ouest africains à travers leur capacité à initier le processus inflammatoire. Un tel impact est encore peu caractérisé, en particulier pour les particules émises par les sources de trafic africaines, les feux domestiques et les décharges en combustion.

Dans ce contexte, la recherche fondamentale de cette étude est centrée sur la question scientifique clé suivante : quel est le lien entre la composition chimique par classe de taille des aérosols et les marqueurs d'inflammation pour les principales sources de combustion prévalant en Afrique de l'Ouest ?

Pour répondre à cette préoccupation, des campagnes intensives ont été menées sur quatre sites dont 3 à Abidjan (Côte d'Ivoire) et un à Cotonou (Bénin), en saison sèche (Janvier 2016, Janvier 2017) et en saison humide (Juillet 2015, Juillet 2016) pendant 3 jours consécutifs. Pour l'étude toxicologique, nous nous sommes limités aux prélèvements de la campagne de l'année 2016 (Janvier 2016 et Juillet 2016).

La lignée cellulaire NCI-H292 a été utilisée comme modèle de cellules épithéliales bronchiques humaines qui sont parmi les premières cellules cibles des particules inhalées. Il a été démontré que les cellules épithéliales de l'arbre respiratoire participent avec les macrophages à l'induction d'une inflammation lors de l'exposition aux particules. Les mécanismes à l'origine de la réponse pro-inflammatoire dans les cellules épithéliales bronchiques ont été établis et font notamment intervenir une situation de stress oxydant dans laquelle les métaux et les composés organiques jouent un rôle déterminant. L'utilisation de modèles *in vitro* est un bon moyen de comparer la réactivité d'échantillons particuliers pour

leur capacité à induire une réponse pro-inflammatoire que l'on caractérise par la libération de médiateurs pro-inflammatoires dans le milieu de culture des cellules traitées. Dans cette étude, les cellules ont été exposées aux particules pendant 24 heures à des concentrations de 1, 5 et 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La réponse pro-inflammatoire a été caractérisée par la mesure de la libération des cytokines IL-6 et IL-8 dans le milieu de culture des cellules traitées pendant 24 heures avec des particules. Cependant, nous ne présenterons ici que la sécrétion de la cytokine IL-6 pour laquelle les sécrétions étaient plus marquées.

Pour les études biologiques, les particules ont été échantillonnées à l'aide d'impacteurs DGI à cinq étages équipés de filtres Nucléopore et fonctionnant à 20 L/min tandis que pour les études chimiques, des filtres en quartz et en téflon ont été utilisés pour mesurer la masse, le carbone (carbone élémentaire, carbone organique et carbone total) et l'analyse des ions respectivement. Les particules grossières (C : $>2,5-1 \mu\text{m}$), fines (F : $1-0,2 \mu\text{m}$) et ultrafines (UF : $<0,2 \mu\text{m}$) ont été récupérées par sonication des filtres dans le milieu de culture. La suspension particulaire a ensuite été diluée pour réaliser l'exposition des cellules.

Nous rappelons que pour ce qui est de la composition chimique par classe de taille des aérosols, les principaux composants des aérosols ont été mesurés. Nous avons étudié la variation annuelle de chaque classe pour déterminer leur contribution à la concentration massique des aérosols. On peut noter que les espèces chimiques présentent une saisonnalité bien marquée et que les concentrations massiques de PM mesurées pour tous les sites sont généralement supérieures aux recommandations de l'OMS. Le carbone organique et les particules de poussière sont les deux plus importants contributeurs pour les tailles de particules ultrafines et fines. Les résultats de cette campagne intensive montrent que les concentrations de particules sont fortement liées aux sources de pollution et montrent une variabilité saisonnière et interannuelle. De plus, le carbone élémentaire (EC), la matière organique particulaire (POM), les poussières terrigènes (DUST), les ions (water soluble : WS) et le carbone organique soluble dans l'eau (WSOC) étaient présents à des concentrations relativement élevées dans tous les sites. Cependant le carbone organique et les particules de poussière sont les deux plus importants contributeurs pour les tailles de particules ultrafines et fines avec plus de carbone organique à Abidjan et de particules de poussière à Cotonou respectivement.

La caractérisation de la composition chimique de l'aérosol par classe de taille ayant été réalisée pour les mêmes échantillons que ceux utilisés dans l'étude toxicologique, il a ensuite été procédé à l'analyse de corrélations entre les composés chimiques majeurs et le biomarqueur

(IL-6). Il s'agissait de dégager des rapports concentration/réponse inflammatoire permettant de modéliser le risque inflammatoire régional. Une illustration présentée figure IV-1 résume les différents aspects de cette étude.

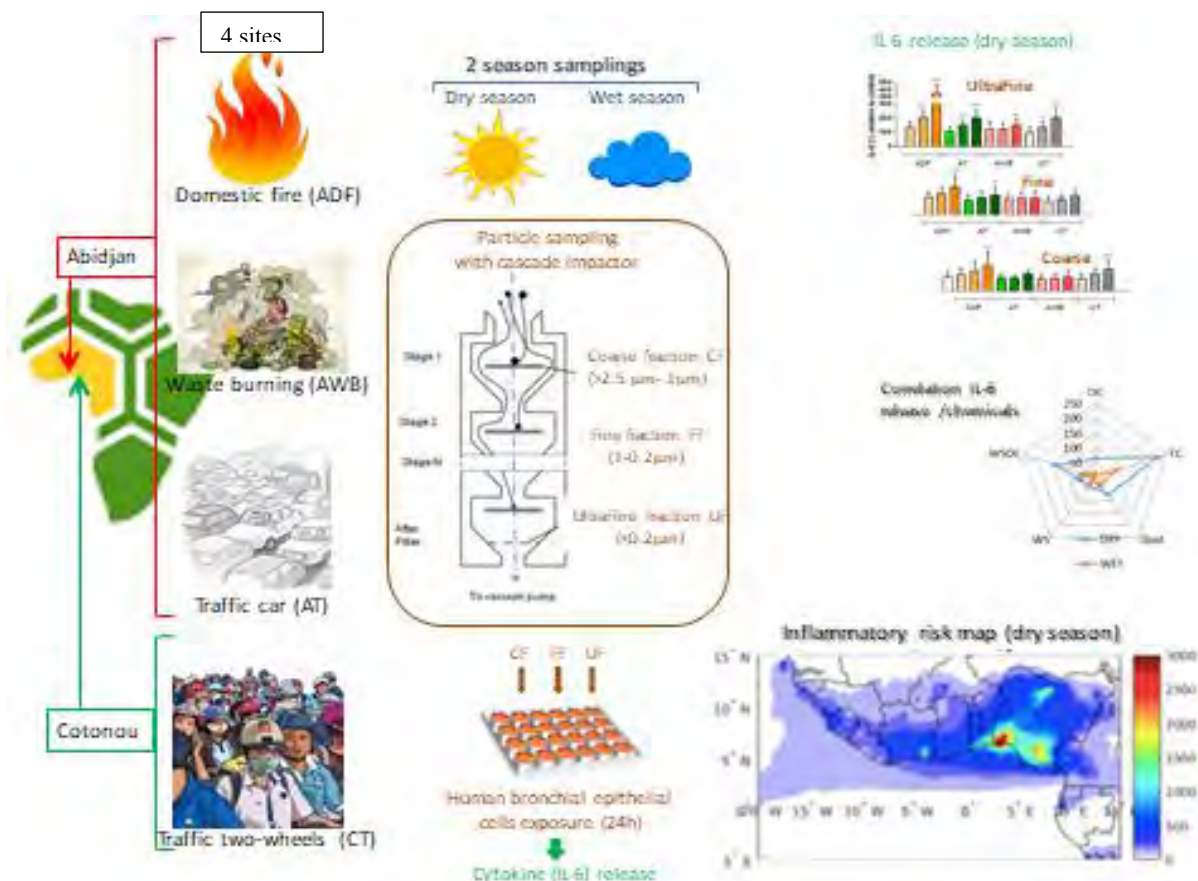


Figure IV. 1: Illustration résumant les différentes étapes de l'étude. Les particules échantillonnées selon leur taille en 2 saisons et sur 4 sites différents ont été évaluées pour leur capacité à induire la sécrétion de la cytokine IL-6 utilisée comme biomarqueur de la réponse pro-inflammatoire observée dans les cellules épithéliales bronchiques humaines en culture. Les analyses de corrélation entre ce biomarqueur et les composés chimiques majeurs a permis de dégager un rapport concentration /inflammation utilisé pour modéliser le risque inflammatoire sur l'Afrique de l'Ouest.

IV.1 Présentation des principaux résultats de l'étude

Dans la gamme des concentrations utilisées, aucune cytotoxicité n'a été observée justifiant l'intérêt de poursuivre sur ces concentrations pour évaluer la réponse adaptative des cellules à l'exposition aux différents échantillons de particules. Nous avons observé qu'il n'y avait pas d'induction systématique de la sécrétion d'IL-6 par les cellules bronchiques quels que soient les échantillons de particules par rapport aux cellules non exposées (Figure IV-2). Quand il y avait une induction pour un échantillon donné, elle était en général dépendante de la concentration d'exposition même si la significativité statistique n'était souvent atteinte qu'à la plus forte concentration.

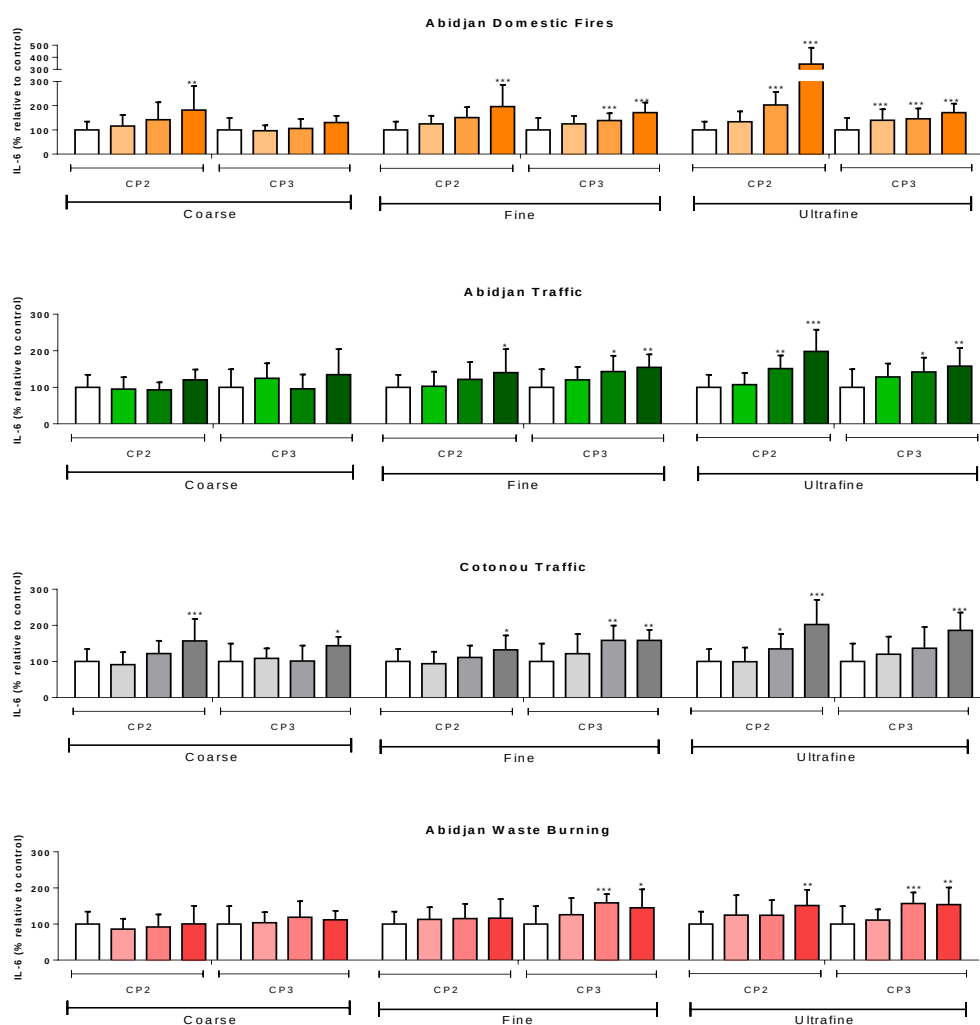


Figure IV. 2: Dosage de la sécrétion d'IL-6 par les cellules épithéliales bronchiques humaines exposées pendant 24h à 1, 5 ou 10 µg/cm² des fractions Coarses, Fines et Ultrafines prélevées sur les 4 sites lors de la saison sèche (CP2) et de la saison humide (CP3). * : différence significative par rapport au témoin.

Nous avons mis en évidence que ce sont les particules provenant des feux domestiques d'Abidjan (ADF) qui sont les plus pro-inflammatoires (Figure IV-2). En effet nous avons systématiquement observé une induction significative de la sécrétion d'IL-6 par les cellules épithéliales bronchiques humaines exposées aux particules ADF prélevées en saison sèche comme en saison humide et pour les 3 classes de taille (sauf grossière en saison humide). A l'inverse les particules issues de la décharge (AWB) sont apparues comme les moins réactives. Les fractions fines et ultrafines des 2 sites trafic (AT et CT) ont provoqué des effets comparables à chaque saison, le site de Cotonou se démarquant par une réactivité de sa fraction grossière.

La fraction ultrafine est celle qui a produit des inductions significatives de la sécrétion d'IL-6 quel que soit le site et la saison. C'est au niveau du site ADF que les inductions les plus fortes ont été observées lors de la campagne de la saison sèche (343%) alors qu'elles étaient relativement équivalentes quel que soit le site en saison humide.

A l'inverse, la fraction grossière, est celle qui est globalement apparue la moins réactive. On a néanmoins observé des effets significatifs de la fraction grossière du site ADF en saison sèche mais avec des niveaux d'induction de la sécrétion d'IL-6 plus faibles que ceux observés avec la fraction UF (Figure IV-2). Un effet significatif a également été observé pour le site trafic de Cotonou mais uniquement à la dose d'exposition la plus élevée (10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Enfin, pour la fraction fine, les inductions ont été plus variables selon les campagnes et les sites et les niveaux d'induction étaient similaires ou inférieurs à ceux observés avec les particules ultrafines. Globalement quels que soient les sites, la réactivité de la fraction fine a été plus marquée en saison humide.

Cette comparaison des différentes classes de tailles s'est faite à isomasse de particules ce qui ne reflète pas la réalité de l'aérosol où la proportion des trois classes de taille fluctue selon les sites et les saisons. La fraction ultrafine du site ADF est apparue comme la plus réactive vis-à-vis des cellules épithéliales bronchiques et c'est également sur ce site, marqué par une grande proximité à la source, que les masses de particules ultrafines étaient les plus importantes. Ce résultat nous permet de suggérer un impact sanitaire potentiellement important pour les personnes exposées dans le cadre de cette activité professionnelle.

L'échantillonnage des aérosols selon les saisons majeures en Afrique de l'Ouest nous a permis de voir que globalement les effets pro-inflammatoires étaient plus marqués en saison humide qu'en saison sèche. En effet, nous avons observé que les inductions provoquées par les

expositions aux fractions fines et ultrafines dans les cellules épithéliales bronchiques humaines étaient similaires ou plus élevées en saison humide. De plus elles présentaient une amplitude d'effet identique quels que soient les sites en saison humide. En saison sèche, c'est principalement la fraction ultrafine qui contribue à l'effet pro-inflammatoire pour tous les sites, saison où d'ailleurs les concentrations massiques de particules ultrafines sont les plus élevées (sauf en ADF).

En résumé, la sécrétion d'IL-6 a été principalement induite par la fraction ultrafine de tous les sites pendant la saison sèche et elle s'est étendue à la fraction fine pendant la saison humide avec des niveaux d'induction similaires.

Les particules ultrafines et fines issues des sources de combustion semblent donc avoir un impact plus important du point de vue de l'activation de la réponse pro inflammatoire.

Une analyse croisée entre les résultats physico-chimiques et toxicologiques a été entreprise dans le but d'identifier des liens entre la composition différenciée par taille des aérosols des principales sources de combustion prévalant en Afrique du Sud-Ouest pendant les saisons sèches et humides et le marqueur d'inflammation.

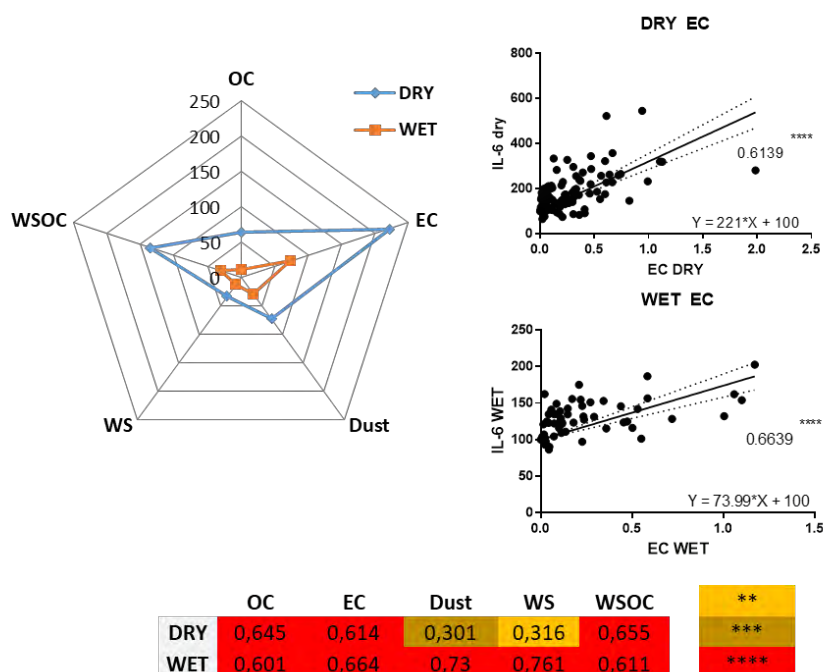


Figure IV. 3: Figure illustrant les analyses de corrélation selon les saisons entre le biomarqueur IL-6 et la composition des particules. Le graphe en radar illustre les pentes des corrélations obtenues entre le biomarqueur IL-6 et les composés chimiques majeurs, le tableau synthétisant la valeur et la significativité des coefficients de corrélation. Les 2 graphes à droite illustrent les corrélations obtenues avec EC pour les 2 saisons.

Les corrélations et les pentes donnant les valeurs des rapports concentration-réponse inflammatoire ont été étudiées entre la taille, la composition chimique (OC, EC, Dust, WS et WSOC) et le biomarqueur IL-6 selon les sites et les saisons. Quand on considère tous les sites et toutes les tailles, il en ressort des corrélations significatives avec tous les composés quelle que soit la saison mais par contre les pentes des droites de corrélation sont plus marquées en saison sèche (Figure IV.3). Si on compare les sites Trafic (AT et CT) avec ADF, les coefficients de corrélations sont plus élevés et les pentes sont plus marquées pour ADF en saison sèche alors qu'ils sont comparables entre les 2 types de site en saison humide (figure 3 de l'article). En complément l'analyse par classe de taille fait ressortir le rôle de la composante carbonée pour la fraction ultrafine du trafic en saison sèche (figure 2 de l'article).

Globalement, il ressort de ces analyses de corrélation que la composante carbonée (EC, OC et WSOC) est corrélée au biomarqueur IL-6 soulignant le rôle des sources de combustion. Etant donné que nous avons à disposition des cartes de distributions spatiales obtenues par modélisation régionale climatique (modèle RegCM) dans le cadre du programme DACCIWA pour les espèces EC and OC (N'Datchoh et al., 2019, in preparation) et que ces espèces ont une forte capacité inflammatoire, nous avons donc choisi de déterminer des cartes de risques inflammatoires pour EC and OC. Dans un premier temps, nous avons utilisé les sorties de modélisation (distributions spatiales des concentrations de EC et OC) prenant en compte l'ensemble des émissions anthropiques (trafic, feux domestiques, déchets ...) et pour le mois de Janvier 2015. Etant donné que le modèle ne prend pas en compte de manière détaillée la distribution en taille des particules, et afin de croiser les champs des concentrations aux champs de IL6 témoin du risque inflammatoire, nous avons donc retenu pour ce premier exercice, les pentes des corrélations EC/IL6 et OC/IL6 (appelées CIR dans l'article ci-joint) obtenues pour la saison sèche et intégrant toutes les tailles et toutes les sources anthropiques. La dernière figure de l'article présente ces premiers résultats. Il est intéressant de noter que l'intensité maximale observée sur les champs de risques inflammatoires liés aux pollutions en OC est en moyenne 3 fois supérieure à celle obtenue pour EC. La prochaine étape sera d'effectuer ce même travail pour la saison humide (les simulations sont en cours) et surtout de tester l'importance relative de chaque source (feux domestiques, trafic, ...) sur les champs de risques inflammatoires puisque nous disposons des pentes de corrélation EC/IL6, OC/IL6 pour chacune d'entre elles et que les simulations seront également réalisées source à source. Tout en démontrant l'importance de l'impact relatif des espèces carbonées, ces études permettront à terme de mettre en place des solutions de réduction des émissions pour améliorer qualité de l'air et santé.

IV.2 Article A2

“Seasonal risk of particle-induced pulmonary inflammation in Southern West Africa”

Jacques AKA ADON^{1§}, May Lan TRAN^{2§}, Cathy LIOUSSE¹, Evelyne TOURÉ N'DATCHOH³, Véronique YOBOUE³, Aristide Akpo⁴, Armelle BAEZA SQUIBAN^{2*}

¹: Laboratoire d'Aérologie, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

²: Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Unit of Functional and Adaptive Biology (BFA) UMR 8251 CNRS, F-75205, Paris, France.

³: Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Université Felix Houphouet-Boigny, Abidjan, Côte d'Ivoire

⁴: Laboratoire de Physique du Rayonnement, Université d'Abomey-Calavi, Abomey-Calavi, Bénin

§: equal contribution

*: Corresponding author – Armelle BAEZA-SQUIBAN, Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Unit of Functional and Adaptive Biology (BFA) UMR 8251 CNRS, 5 rue Thomas Mann, F-75205, Paris, France – +33 1 57 27 83 35 – baeza@univ-paris-diderot.fr

Running title: Lung inflammatory risk in Southern West Africa

Abstract

Exposure to particulate air pollution is known to be responsible of health issues. It has been well characterized in developed countries but studies are still limited in on going developed one that exhibit specificities due to their explosive demography and uncontrolled development. Southern West Africa (SWA) is a prototype example facing local anthropogenic emissions and long-distance inputs of emissions from deserts and biomass burning which contributions are season dependent. This study aims to investigate the inflammatory risk in SWA by evaluating the pro-inflammatory response induced in human bronchial epithelial cells by Coarse, Fine and UltraFine particles sampled during the dry and wet season. Particles were collected from three sources in Abidjan: domestic fire (ADF), waste burning (AWB), traffic (AT) as well as in Cotonou from traffic (CT). During the dry season, whatever the site, interleukin-6 (IL-6) release by cells is mainly induced by the UltraFine fractions with ADF sample providing the higher effect whereas for the wet season significant releases were obtained for both Fine and UltraFine fractions with similar induction whatever the site. Correlation analyses were significant with organic (OC), elemental (EC) and water soluble organic (WSOC) carbon pointing out the role of combustion source in the IL-6 release. Concentration inflammatory response ratios (CIR) obtained for OC and EC were used to elaborate inflammatory risk regional maps during the dry season and showed a risk roughly three times higher for OC than for EC. This study exemplified how by combining *in vitro* toxicological studies of thoroughly characterized chemically particles samples with modelling, it is possible to provide inflammatory risk regional maps that may be useful tools for policy makers to orientate mitigation strategies.

Key words: Fine and ultrafine particles, traffic, domestic fire, bronchial, cytokine biomarker

Highlights

- UltraFine, Fine and Coarse particles were collected in Southern West Africa (Abidjan and Cotonou) during the dry and wet season and from 3 sources (Traffic, domestic fire and waste burning)
- IL-6 release by human bronchial epithelial was mainly induced by the ultrafine fraction from domestic fires during the dry season whereas it was both the Fine and Ultrafine whatever the source during the wet season
- The pro-inflammatory response was correlated to the carbonaceous component (OC, EC and WSOC) underlying the role of combustion sources

- From IL-6 data, inflammatory risk regional maps were built and showed a risk roughly three times higher for OC than for EC.

Introduction

The health impact of air pollution is now clearly established and it contributes worldwide to reduction in life expectancy (Landrigan et al., 2018). Recently the World Health Organization reported that 93% of the world's children under the age of 15 years breathe polluted air contributing to acute lower respiratory infections, effects being worst in low- and middle-income countries and not limited to this sensitive population (WHO, 2018). Air quality is degraded by the presence of gaseous and particulate compounds, the latter one being particularly detrimental. The effects of air pollution have been largely characterized by epidemiological and experimental studies mainly done in developed countries that have specific sources of pollutant emission. Models of air pollution and health impacts have been set up in these developed countries but may not fit to developing ones as they exhibit specific sources with particular emission factors and climatic conditions (West et al., 2016). There is an urgent need to improve and broaden our knowledge on air quality in developing countries in order to propose appropriate mitigation solutions that could be set up to support their development (Mukherjee and Agrawal, 2017).

The African continent until now received limited attention whereas its economical and demographical development with massive urbanization leads to fear the worst concerning air quality in expanding African cities (Lioussé et al., 2014; Knippertz et al., 2015a). Indeed, massive urbanization is accompanied by increasing anthropogenic emissions (traffic, domestic fires, industries ...), associated to long-range transported dust and biomass burning particles. If no mitigation policy is considered, Lioussé et al. (2014) have shown that anthropogenic particulate emissions in Africa would be higher than in Asia. This is confirmed by a recent WMO report, compiling PM_{2.5} in Africa.

The health outcomes resulting from particle exposure involved an inflammation that initially occurs in the lungs, the target organ of airborne particles, due to the deposition of the particles and their interaction with cells lining the respiratory tract. Numerous toxicological studies have shown that the inflammatory response induced by particle exposure is triggered by an oxidative stress (Li et al., 2018).

The oxidative stress that is an imbalance between oxidants and anti-oxidant enzymes and molecules, is known to be induced by particles according to their composition; organic compounds and metals being the main drivers of reactive oxygen species production (Cassee et al., 2013). *In vitro* toxicological studies using lung cells is the gold standard to characterize and compare the pro-inflammatory potential of airborne particles from different size and origin (Ramgolam et al., 2009; Val et al., 2011). Until now the toxicity of African particles has been the subject of a limited number of studies (Kouassi et al., 2010; Val et al., 2013, Dieme et al., 2012; Cachon et al., 2014; N'Dong Ba et al., 2019) focusing on specific sources and without considering the season. Seasonal variation in particle composition are expected in SWA as it is influenced by regional transport of Sahelian and Saharan dust and/or fire dusts from Central Africa.

In this context, the European project DACCIWA (Dynamics-aerosol-chemistry-cloud interactions in West Africa) has been launched to investigate the anthropogenic and natural emissions over South West Africa (SWA) and to assess their impact especially on human health (Knippertz et al., 2015b) (<https://www.dacciwa.eu/>). A special focus in Air pollution and Health workpackage was done on particle pollution, regional emission inventories and scenarios, long-term measurements of combustion pollutants and census of respiratory diseases were also documented. The present study included in this WP was designed to characterize the pro-inflammatory potential of SWA PM according to the sources and the seasons with the aim to establish maps of the inflammation risk to specific sources.

Particles were sampled in Abidjan (Ivory Coast) in 3 different sites affected either by traffic, domestic fires or waste discharge as well as in Cotonou (Benin) near traffic, specific combustion sources which have been seen to be predominant in West Africa. Samplings were done in dry and wet season to identify potential changes in chemical composition linked to long-distance inputs. The pro-inflammatory response characterized by the interleukin-6 (IL-6) release was assessed after a 24h exposure of human bronchial epithelial to the different particle size-fractions collected in each site for the 2 seasons. The chemical composition of particles being available (Adon et al., 2019), correlations with the pro-inflammatory response were examined allowing the selection of a compound to establish a dose-response relationship. This relation was used to elaborate inflammatory risk regional maps with the aim that such data could be immediately understandable for sanitary and policy-makers and could efficiently support mitigation actions.

1. Materials and Methods

1.2 PM sampling site collection and chemical characterization

Particles were sampled in four distinct sites. Three of them were in Abidjan (Ivory Coast): a domestic fire site (ADF), a waste-burning site (AWB) and a traffic site (AT) characterised by Diesel cars. A traffic site was also sampled in Cotonou at the Dantokpa market (Benin) that is characterized by the importance of a two-wheel fleet. Details on these sampling sites, campaigns and related chemical analysis were already published in Adon et al., 2019. Briefly, results here presented deal with particles which were sampled during 3 consecutive days either during the dry season (January 2016) or the wet season (July 2016), and for 3 hours selected according to the sites when emissions are the most important (rush hours for traffic site, food smoking for domestic fires).

Three cascade impactors were used running in parallel and equipped with specific collecting filters (polycarbonate, Teflon or quartz) according to the following analysis. The ones used for carbonaceous aerosol, water soluble organic carbon (WSOC), water soluble ionic species and trace elements analyses are described in Adon et al. (2019). The one used for toxicological studies with 5 stages was running with polycarbonate filters. In each case, the different stages were combined to reconstruct coarse fraction ($>2.5\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$), fine fraction ($1\text{-}0.2\ \mu\text{m}$) and ultrafine fraction ($<0.2\ \mu\text{m}$). Chemical analysis comprises major ions, organic carbon (OC), elemental carbon (EC), WSOC and metals.

For toxicological studies, particles were recovered from filters by immersion in culture medium and sonication (Branson Digital Sonifier equipped with a cup-horn, 50%, 200W) for 2 x 10 s. Particle suspension from stage 1 and 2 were gathered to make the coarse fraction and those of the stage 3 and 4 to obtain the fine fraction. The concentration was estimated considering that the whole particle mass on the filter is detached as already demonstrated with such types of filters (Ramgolam et al., 2009). Blank filters were treated in the same way and used as control during toxicological studies. All chemicals were purchased from Sigma–Aldrich (Saint-Quentin Fallavier France) unless otherwise specified.

Cell culture

Human mucoepidermoid pulmonary carcinoma cell NCI-H292 (ATCC, Sigma), were grown at 37°C, 5% CO₂, in RPMI 1640 medium with phenol red (Life Technologies, Thermo-Fisher Scientific), and supplemented with 10% fetal calf serum (FCS), 1% of penicillin-streptomycin (Life Technologies, Thermo-Fisher Scientific), 0,5% of amphotericin B (Sigma), 1% HEPES (Gibco) and 1% of glutaMAX™ (Life Technologies, Thermo-Fisher Scientific). NCI-H292 cells were used at 70% of confluence after seeding into 96- or 12-well plate at 40,000 cells/cm² (Costar, VWR).

Viability assays: NCI-H292 cells were exposed from 1 to 10 µg/cm² of particle corresponding to weight concentrations 4.75 to 47.5 µg mL⁻¹. They were diluted in RPMI 1640 medium without phenol red and supplemented with 1% of penicillin-streptomycin and 1% of glutaMAX™. The cell viability was measured using the WST-1 assay performed using Cell Proliferation Reagent WST-1 (Roche, Basel, Switzerland) according to the manufacturer protocol. The absorbance signal reflecting the cell viability was measured at 450 and 630 nm with an ELx808 microplate reader (Biotek Instruments, Winooski, United States). The optic density at 630 nm was subtracted from the value at 450 nm to obtain the final signal.

Cytokine release: After 24 h of treatment from 1 to 10 µg/cm² of particle, culture media were recovered, centrifuged (3000g, 4 °C) and kept frozen at -80°C until use. Quantification of IL-6 release in cell culture medium was done by ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay). Absorbance signal reflecting cytokine release was measured at 450 and 630 nm with a ELx808 microplate reader. Optic background density (OD) at 630 nm was subtracted to OD at 450 nm to obtain the final signal.

Cartography of inflammation risk: Correlations and slopes giving values of concentration inflammatory response ratios (CIR) have been studied between size/chemical compounds and biomarkers dataset for each sites and campaigns. These CIR were associated to regional distributions of EC and OC, outputs obtained by a modelling approach with RegCM model (Solmon et al., 2008) at 15km by 15km spatial resolution and DACCIIWA emission inventories (Keita et al., 2018). Such a modelling work of regional distribution of EC and OC concentrations conducted by N'Datchoh et al. (in preparation) is described in Deliverable 2.5 of DACCIIWA European program (<https://www.dacciwa.eu/>).

Statistical analysis

GraphPad Prism v7.00 software was used to perform statistical analysis. Values are expressed as means $\pm$ standard deviation. Statistical analyses were conducted using a one-way analysis of variance and Dunnett's post-test. They were performed using a risk of 0.05 and p-values were represented on figures using stars *p-value<0.1, ** p-value <0.01, *** p-value <0.001, **** p-value <0.0001 Correlation studies were done using Spearman coefficient.

1.3 Results and discussion

Particles induced a pro-inflammatory response whose level is size-, site-, and season-dependent. As respiratory cells are the first targets of inhaled PM, the pro-inflammatory response induced by the different particles samples was investigated on the NCI-H292 human bronchial epithelial cell line. This cell line was described for its suitability to study the inflammation induced by inhaled xenobiotics such as diesel exhaust particles and PM_{2.5} (Newland and Richter, 2008, Crobeddu et al., 2017). Cells were exposed to 1, 5 and 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (corresponding to 4.75, 23.75 and 47.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) that are concentrations known to be sufficient to induce adaptive responses without inducing cytotoxicity (Val et al., 2011). We checked that the different size-fractions of the 4 sites were not changing cell viability by performing the WST-1 viability assay (data not shown). The pro-inflammatory response was characterized by measuring the release of the IL-6 cytokine in the culture medium of cells treated for 24 hrs with particles. We chose this cytokine as biomarker of the pro-inflammatory response as we previously described its sensitivity to PM exposure in NCI-H292 cells (Crobeddu et al., 2017).

The dose-dependent effect of the size-segregated fractions for each site was shown in Figure 1 according to the season. In the dry season the most important effect was observed for the UltraFine fraction whatever the site, ADF site exhibiting the highest IL-6 induction (343% for ADF compared to 202% for CT, 198% for AT and 151% for AWB) (Figure 1A). For this ADF site, a significant induction compared to the control was also observed for the Coarse (181%) and Fine (196%) fractions whereas for the Traffic sites a significant effect was only observed at the highest dose of exposure for the Fine (140 % for AT and 132% for CT) and Coarse (157% for CT) fractions. In the wet season, a significant effect compared to the control was observed for the Fine and UltraFine fractions of all sites with percentage of induction in the same range at the highest dose of 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Fine fraction: 171% ADF, 154% AT, 145% AWB, 158% CT, UltraFine fraction: 171% ADF, 158% AT, 153% AWB, 186% CT) (Figure 1B).

Moreover, significant effects were more frequently observed at lower doses for the Fine fraction from all sites than in the dry season. The significant effect of the Coarse fraction was restricted to the CT site. To sum up whereas the IL-6 release was mainly induced by the UltraFine fraction during the dry season, it extended to the Fine fraction in the wet season and concerned all the sites with close induction potency.

The doses used in this study are relevant as Li et al., determined that for an individual exposed to ambient PM levels of $79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ over a 24-h period, $\text{PM}_{2.5}$ mass deposition is $2.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2/24$ h in the tracheobronchial region (Li et al., 2003). Considering that the ambient PM levels are at minimum twice higher in the investigated sites, the dose of $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ could be reached within two days during the dry season.

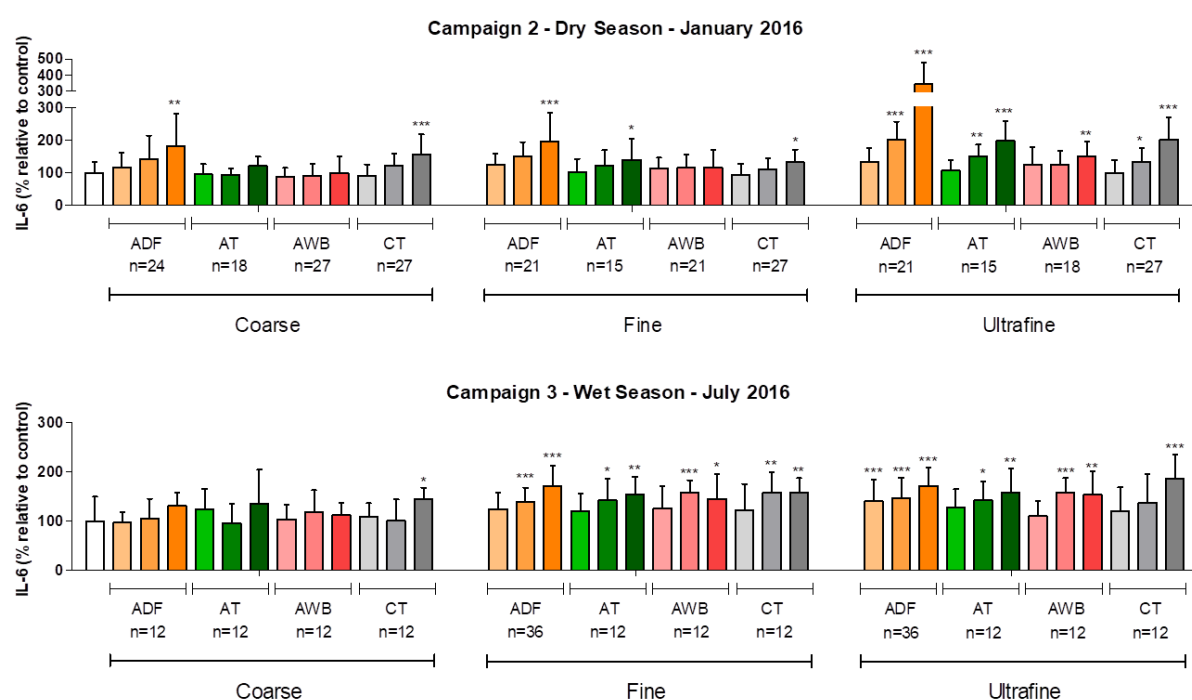


Figure 1: Release of IL-6 cytokine by human bronchial epithelial cells exposed for 24 hrs to 1, 5 and $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ of particles from Abidjan Domestic Fire (ADF), Abidjan Traffic (AT), Abidjan Waste Burning (AWB) and Cotonou Traffic (CT) and sampled in dry (A) and wet (B) season. Results are expressed as percentage of the control. $n=12$ to 36. * Significantly different from the control * $p<0.1$, ** $p<0.01$, *** $p<0.001$

PM concentrations were higher during the dry season with higher dust content in the Fine and Ultrafine fractions.

Chemical composition of the size-segregated samples from the 4 sites was analyzed in order to identify components that could explain the biological response (Adon et al., 2019). Toxicological experiments have been done at isomass concentration of particles whatever the site and the size but their mean mass concentrations of aerosols during the sampling were quite different. Mean mass concentrations were more important during the dry season than the wet one (x1.8, x2.9, x3.1 for AT, AWB and CT respectively) (Figure 2) excepting for the ADF site ($347.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in wet season and $192.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in dry season). These concentrations are well above the one recommended by WHO, even considering the mean annual value that is of 32 ± 32 , 32 ± 24 28 ± 19 and $145 \pm 69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at CT, AT AWB and ADF, respectively (Djossou et al., 2018). However, these ambient particle concentrations are lower than the one obtained when measuring $\text{PM}_{2.5}$ personal exposures that was done during the Dacciwa project showing a mean mass concentration of $358.8 \pm 100.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for women exposed to ADF, $494.3 \pm 15.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for students exposed to AWB and $335.1 \pm 72.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for drivers exposed to CT during the dry season (Xu et al., 2019). The comparison of the 2 traffic sites in the dry season shows a higher mean mass concentration for CT and a higher proportion of Fine particles whereas for the wet season the mean mass concentrations were similar but with a very distinctive size distribution. The AT aerosol is characterized by a large amount of Coarse particles (63.4%) whereas in CT the 3 size-fraction are near equally distributed (Figure 2).

Figure 2 also shows the chemical composition of particles. The presence of OC proves the contribution of combustion sources in all sites. For ADF site, OC is the predominant component whatever the size fraction with clearly higher concentrations during the wet season (Figure 2) as observed also from $\text{PM}_{2.5}$ personal exposure samples (Xu et al., 2019). The combustion of hevea wood, mainly used as biomass fuel due to its availability and low price, was likely worst in wet atmosphere producing more organic particles. It is also the site where the proportion of ultrafine particles was the most important due to its proximity to the source allowing collecting fresh particles (Figure 2). Changing the current open fire by cleaner-burning biomass stove would undoubtedly reduce exposure of the women as demonstrated by Whitehouse that found less black carbon in airway macrophages of women using these improved biomass-fuelled cookstove (Whitehouse et al., 2018). The wet season is characterized whatever the sites by an increased contribution of water soluble ions in the coarse fraction (Figure 2). The dry season distinguishes by a contribution of dusts in PM mass that are found in significant amount in the Fine and UltraFine fraction and especially in CT site (Figure 2) likely related to mineral particles from Sahara Desert and unpaved road surfaces.

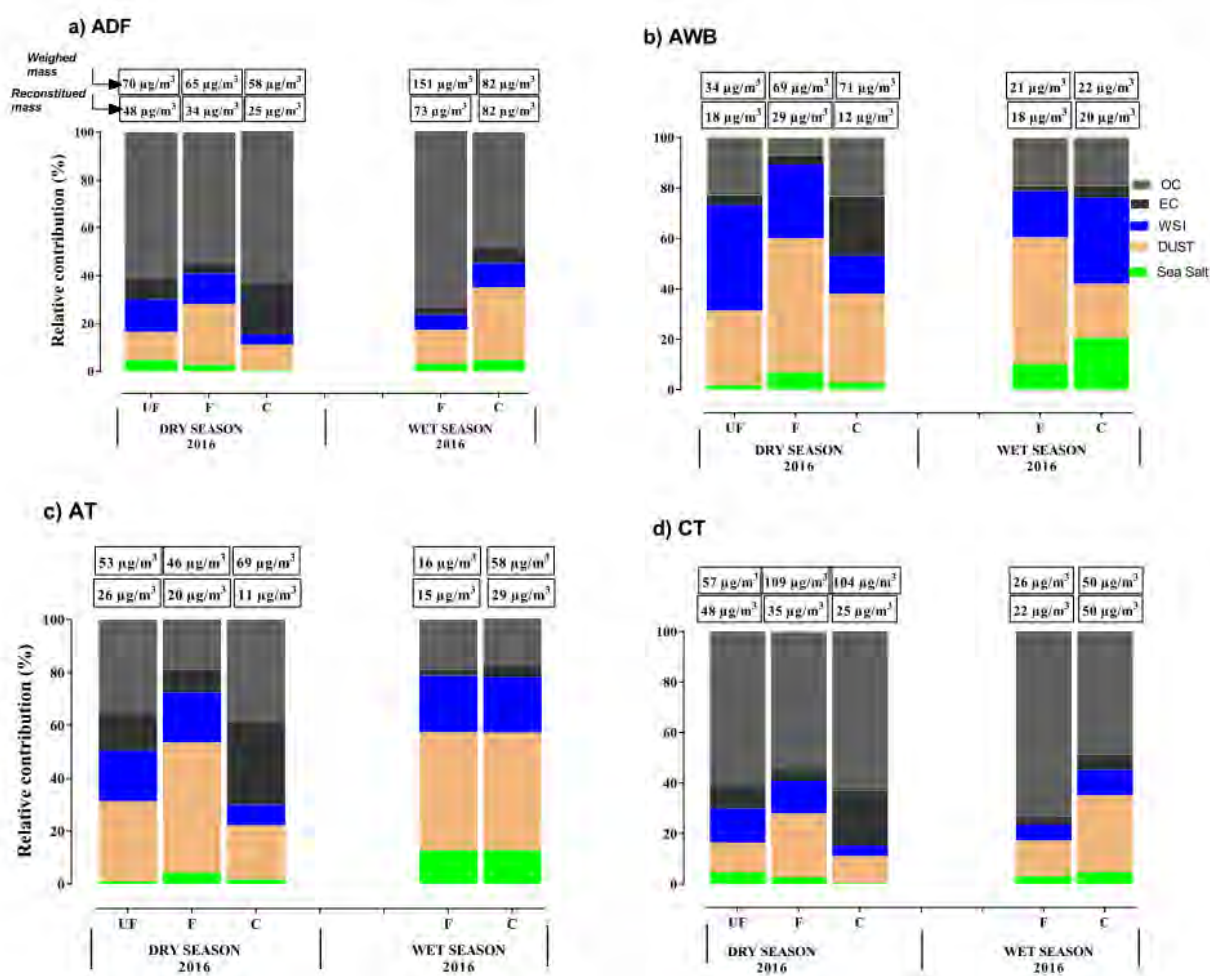


Figure 2: Comparison of the chemical composition for elemental carbon (EC), organic carbon (OC), water-soluble ions (WSI) and dust in the different size-fractions of the 4 sites for the 2 seasons. Boxes above bars include the weighed mass as well as the reconstructed mass.

Correlation analyses underline the role of carbonaceous compounds

Correlations between chemical composition and IL-6 release was done considering separately the two seasons as they exhibit clear differences in terms of mass, composition and biological effects. To perform correlations according to the size, data from Traffic samples of AT and CT were pooled as they exhibit similar profiles when plotted on radar graph with EC and WSOC showing the highest slopes and the most significant coefficient correlations (Figure 1S). Moreover, AWB data were not included as they were never showing significant correlation with IL-6 biomarker.

For the domestic fire site (ADF) (Table 1), whatever the size fraction and chemical component, the slopes were higher considering the data of the dry season compared to the wet one and the correlation coefficients were also more significant with OC, EC and WSOC being always significant for the Coarse (0.842 OC, 0.908 EC, 0.879 WSOC) and UltraFine fraction (0.854 OC, 0.867 EC, 0.855 WSOC) whereas for the Fine fraction the better correlation is observed for OC (0.818). We can notice the good correlation during the wet season with dust (0.918) followed by WS (0.879) and WSOC (0.867) for the Fine fraction. Although dusts represent a significant component of Fine and UltraFine PM, they provide lesser significant correlation coefficient especially during the wet season when they are less present. We can notice the good correlation during the wet season with WS for the Fine fraction. For the Traffic sites, excepting the Fine fraction, the slopes were higher considering the data of the dry season compared to the wet one and the correlation coefficients were also more significant with OC, EC and WSOC being particularly strongly significant for the UltraFine fraction (0.774 OC, 0.88 EC, 0.826 WSOC). Altogether these analyses pointed out the role of the carbonaceous component in the biological reactivity and the contribution of combustion sources in these effects.

Table 1: Spearman's correlation analysis between IL-6 biomarker and chemical composition (OC, EC, Dust WS and WSOC) for the dry and season samples according to the source and particle size fraction. Left table shows the correlation coefficient and right table shows the value of the slope. The significance of the coefficient correlation is in red $p < 0.0001$, brown $p < 0.001$, orange $p < 0.01$, yellow $p < 0.1$. Empty boxes: missing data.

	correl coeff	OC	EC	Dust	WS	WSOC
DRY	ADF Coarse	0,842	0,903	0,697	0,697	0,879
	ADF Fine	0,818	0,733	0,89	0,794	0,745
	ADF UltraFine	0,854	0,867	0,806	0,782	0,855
WET	ADF Coarse	0,721	0,71	0,721	0,62	0,576
	ADF Fine	0,758	0,72	0,918	0,879	0,867
	ADF UltraFine	0,297	0,758			0,297
DRY	Traffic Coarse	0,69	0,696	0,678	0,595	0,75
	Traffic Fine	0,11	0,41	0,538	0,429	0,29
	Traffic UltraFine	0,774	0,88	0,689	0,688	0,826
WET	Traffic Coarse	0,783	0,71	0,71	0,71	0,783
	Traffic Fine	0,759	0,807	0,927	0,807	0,807
	Traffic UltraFine	0,855	0,855			0,855

	slope	OC	EC	Dust	WS	WSOC
DRY	ADF Coarse	79,35	252,5	274,8	817,1	233
	ADF Fine	64,38	587	153,3	258	126,3
	ADF UltraFine	92,39	558	418,8	416,8	123
WET	ADF Coarse	12	72,99	18,44	52	25,67
	ADF Fine	11,44	244,6	64,2	148,5	27,11
	ADF UltraFine	6,036	48,81			41,86
DRY	Traffic Coarse	229,1	229,8	245,4	597,8	511,4
	Traffic Fine	38,82	157,8	17,99	50,88	118
	Traffic UltraFine	41,69	152,2	35,12	95,74	143
WET	Traffic Coarse	77,74	168,8	11,4	35,7	282,6
	Traffic Fine	24,98	184,3	8,19	20,8	145,8
	Traffic UltraFine	15,64	55,85			49,25

In another set of correlation analyses, all the sites were compared but without taking into account each size fraction. AWB site showed low slopes values and no (dry season) or low (wet season) statistical significance. By contrast ADF site showed significant correlations whatever

the season for all chemical components but with slope values greater in the dry season compared to the wet one. Similar conclusions can be drawn for the Traffic site but with a lower level of magnitude considering the slope values.

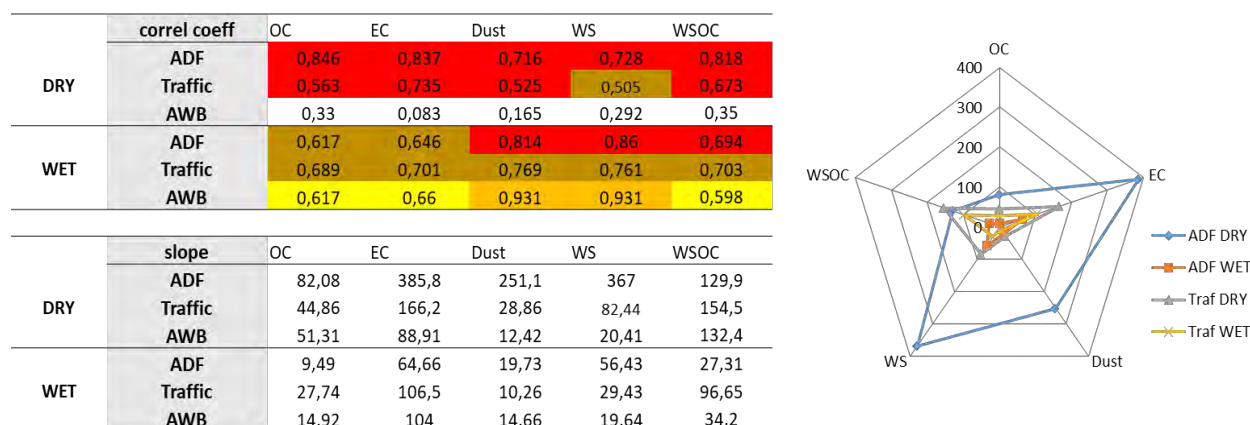


Figure 3: Results of Spearman's correlation analysis between IL-6 induction and chemical composition for samples of the dry and wet season, data of all sizes being pooled as well as the two Traffic samples (AT and CT) referred as Traffic. The table provides in its upper part the values of the coefficient correlations with colours corresponding to the level of statistical signification (red $p < 0.0001$, brown $p < 0.001$, orange $p < 0.01$, yellow $p < 0.1$) and in its lower part the slope values.

The differential effect according to the season was further illustrated on a radar graph (Figure 4) showing the slope obtained when IL-6 induction factors were plotted to OC, EC, WSOC, WS and dust whatever the site and the size. All correlations were significant but the highest slopes were obtained with PM collected during the dry season and better coefficient correlations were reached with OC (0.645 dry, 0.601 wet), EC (0.639 dry, 0.664 wet) and WSOC (0.654 dry, 0.61 wet). These slope values were used to define concentration inflammatory response ratios (CIR) to be used to elaborate inflammatory risk maps. The modelling outputs used for such exercise do not include size information.

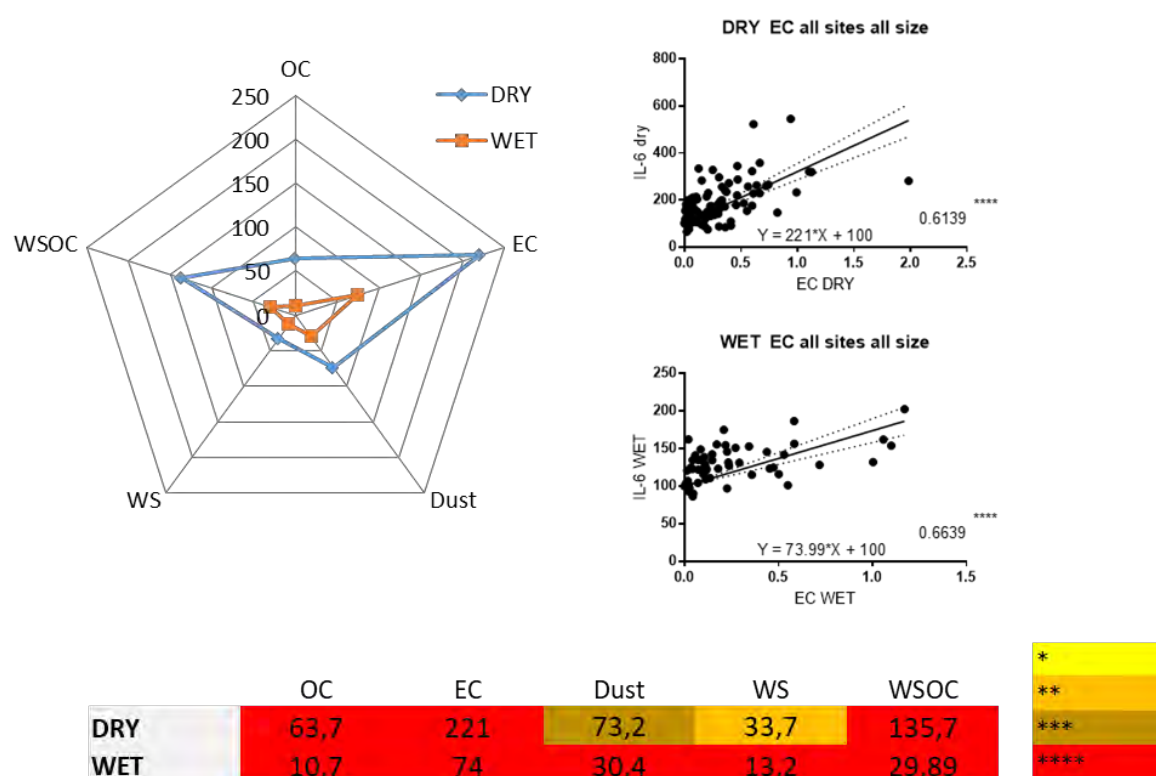


Figure 4: Results of Spearman's correlation analysis showing in the radar graph values of the slopes between IL-6 induction and chemical composition for samples of the dry and wet season, data of all sites and sizes being pooled. The left part shows the correlation curves obtained with EC for the dry and wet season. The table provides the slope values in each condition and the colour corresponds to the level of statistical signification.

Inflammatory risk maps

From the correlation analysis between IL-6 dataset and chemical components for all sites and sizes during the dry season, EC and OC slope values were used as concentration inflammatory response ratios (CIR) to be used to elaborate inflammatory risk regional maps in SWA first during the dry season. Indeed, our experiments were performed exposing cells at isomass that does not take into account the ambient level of PM. Except ADF site, average mass concentrations are higher in the dry season than the wet one. It means that a shorter exposure is necessary in the dry season to be exposed to the same concentration in the wet season reinforcing the strong toxicity of dry aerosol. Also, note that focus on EC and OC is linked to both their high inflammatory impact underlined in this work and to available RegCM model outputs.

Figure 5 presents inflammatory risks due to OC particles (left graph) and to EC particles (right) in January 2015 due to anthropogenic sources only. As expected, regional distribution of inflammatory risks is comparable with regional distribution of pollutants (N'Datchoh et al., 2019, in preparation). In terms of intensity, inflammatory risks are roughly three times higher for OC than for EC. Work is on-going to present regional distribution of inflammatory risk for July 2015 and study its seasonal variation. Also, another test will focus on the relative role of each source (domestic fire source only, traffic only) on inflammatory aerosol risk.

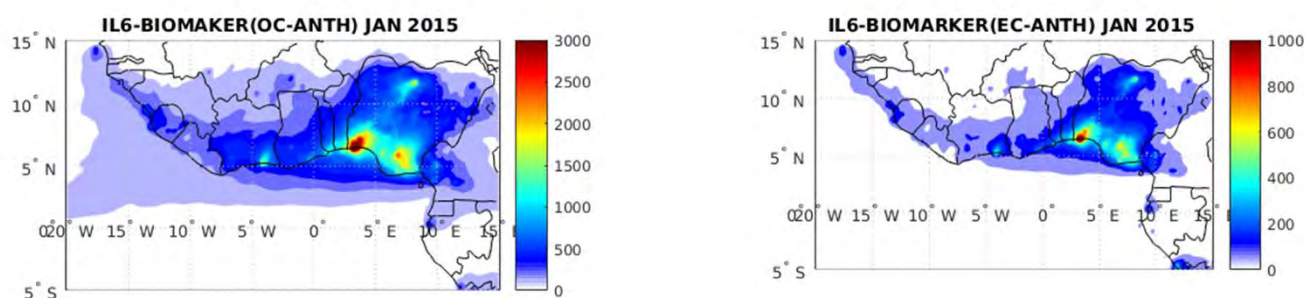


Figure 5: Inflammatory risk regional maps due to OC particles (left) and to EC particles (right) for January 2015 and for anthropogenic sources over South West Africa.

Conclusions

The aim of this study was to provide toxicity data on aerosols of SWA, an area still under-investigated whereas prone to suffer from degraded air quality due to its uncontrolled development. *In vitro* toxicological studies on human bronchial epithelial cells were emphasized to compare the pro-inflammatory response induced by size-fractionated particles from contrasted sources. The originality of this study was to investigate the role of the season in order to integrate SWA specificities such as meteorology and long-distance inputs. We clearly demonstrated that the release of the pro-inflammatory mediator IL-6 by cells was mainly induced by the ultrafine fraction from domestic fires during the dry season whereas it was both the Fine and Ultrafine whatever the source during the wet season. The pro-inflammatory response was correlated to the carbonaceous component (OC, EC and WSOC) underlying the role of combustion sources. Considering the ambient particle concentrations, the dry season is the worst one for which inflammatory risk regional maps was elaborated. They showed a risk roughly three times higher for OC than for EC. To the best of our knowledge, it is the first study bridging toxicological studies with modelling to provide information on the regional

inflammatory risk. Such representations have to be reproduced for different scenarios to provide straightforward message to policy makers, as it is a proxy able to quantify the exposure risk of populations to inflammatory problems according to the mitigation decisions.

Acknowledgment and grant information: This work was supported by the European Union 7th Framework Programme (FP7/2007-2013) under Grant Agreement no. 603502 (EU project DACCIIWA: Dynamics- Aerosol-Chemistry-Cloud Interactions in West Africa).

We also acknowledge the platform “FlexStation” of the facility “Métabolisme” (Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Unit Functional and Adaptive Biology (BFA) UMR 8251 CNRS, F-75205, Paris, France), for spectrophotometric analysis.

References

- Adon, J., C. Liousse, E. T. Doumbia, A. Baeza-Squiban, H. Cachier, J.F. Léon, V. Yoboué, A. Akpo, C. Galy-Lacaux, C. Zouiten, H.M. Xu, E. Gardrat, S. Keita, Physico-chemical characterization of urban aerosols from specific combustion sources in West Africa at Abidjan in Côte d'Ivoire and Cotonou in Benin in the frame of DACCIWA program, submitted to ACP journal, 2019.
- Cachon, B.F., Firmin, S., Verdin, A., Ayi-Fanou, L., Billet, S., Cazier, F., Martin, P. J., Aissi, F., Courcot, D., Sanni, A., Shirali, P.: Proinflammatory effects and oxidative stress within human bronchial epithelial cells exposed to atmospheric particulate matter (PM_{2.5}) and PM(>2.5)) collected from Cotonou, Benin, *Environ Pollut.*, 185, 340-51, 2014.
- Cassee, F. R., Héroux, M. E., Gerlofs-Nijland, M. E., Kelly, F. J.: Particulate matter beyond mass: recent health evidence on the role of fractions, chemical constituents and sources of emission, *Inhal Toxicol.*, 25, 802-12, 2013.
- Crobeddu, B., Aragao-Santiago, L., Bui, L. C., Boland, S., Baeza Squiban, A.: Oxidative potential of particulate matter 2.5 as predictive indicator of cellular stress, *Environ Pollut.*, 230, 125-133, 2017.
- Dieme, D., Cabral-Ndior, M., Garçon, G., Verdin, A., Billet, S., Cazier, F., Courcot, D., Diouf, A., Shirali, P.: Relationship between physicochemical characterization and toxicity of fine particulate matter (PM_{2.5}) collected in Dakar city (Senegal), *Environ Res.* 113:1-13, 2012.
- Djossou, J., Léon, J.-F., Akpo, A. B., Liousse, C., Yoboué, V., Bedou, M., Bodjrenou, M., Chiron, C., Galy-Lacaux, C., Gardrat, E., Abbey, M., Keita, S., Bahino, J., Touré N'Datchoh, E., Ossohou, M., Awanou, C. N.: Mass concentration, optical depth and carbon composition of particulate matter in the major southern West African cities of Cotonou (Benin) and Abidjan (Côte d'Ivoire), *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 6275-6291, 2018.
- Keita, S., Liousse, C., Yoboué, V., Dominutti, P., Guinot, B., Assamoi, E.-M., Borbon, A., Haslett, S. L., Bouvier, L., Colomb, A., Coe, H., Akpo, A., Adon, J., Bahino, J., Doumbia, M., Djossou, J., Galy-Lacaux, C., Gardrat, E., Gnamien, S., Léon, J. F., Ossohou, M., N'Datchoh, E. T., and Roblou, L.: Particle and VOC emission factor measurements for anthropogenic sources in West Africa, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 7691-7708, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7691-2018>, 2018.
- Knippertz, P., Coe, H., Chiu, J.C., Evans, M.J., Fink, A.H., Kalthoff, N., Liousse, C., Mari, C., Allan, R.P., Brooks, B., Danour, S., Flamant, C., Jegede, O. O., Lohou, F., Marsham, J. H.: The DACCIWA Project: Dynamics–Aerosol–Chemistry–Cloud Interactions in West Africa, *BAMS-D-14-00108.1*, 2015b.
- Knippertz, P., Evans, M.J., Field, P.R., Fink, A.H., Liousse, C., Marsham, J.H.: The possible role of local air pollution in climate change in West Africa. *Nature Climate Change.*, 5, 815–822, 2015a.

- Kouassi, K. S., Billet, S., Garçon, G., Verdin, A., Diouf, A., Cazier, F., Djaman, J., Courcot, D., Shirali, P.: 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, 310-20, 2010.
- Landrigan, P.J., Fuller, R., Acosta, N. et al.: The Lancet Commission on pollution and health, *The Lancet Commissions.*, 391, 462-512, 2018.
- Li, N., Hao, M., Phalen, R. F., Hinds, W.C., Nel A. E.: Particulate air pollutants and asthma. A paradigm for the role of oxidative stress in PM-induced adverse health effects, *Clin. Immunol.*, 109, 250–265, 2003.
- Li, R., Zhou, R., Zhang, J.: Function of PM_{2.5} in the pathogenesis of lung cancer and chronic airway inflammatory diseases, *Oncol Lett.*, 15, 7506-7514, 2018.
- Liousse, C., Assamoi, E., Criqui, P., Granier, C., and Rosset, R.: African combustion emission explosive growth from 2005 to 2030, *Environ. Res. Lett.*, 9, 156-166, 2014.
- Mukherjee, A. and Agrawal, M.: A Global Perspective of Fine Particulate Matter Pollution and Its Health Effects, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 244*, vol. 244, edited by P. de Voogt, pp. 5–51, Springer International Publishing, Cham., 2017.
- N'Datchoh, E.T., Diallo, I., Konaré, A., Silué, S., Ogunjobi, K. O., Diedhiou, A., Doumbia, M.: Dust induced changes on the West African summer monsoon features, *Int. J. Climatol.*, 38, 452–466, 2018.
- Ndong Ba, A., Cazier, F., Verdin, A., Garçon, G., Cabral, M., Courcot, L., Diouf, A., Courcot, D., Gualtieri, M., Fall, M.: Physico-chemical characterization and in vitro inflammatory and oxidative potency of atmospheric particles collected in Dakar city's (Senegal), *Environ Pollut.*, 245, 568-581, 2019.
- Newland, N., Richter, A.: Agents associated with lung inflammation induce similar responses in NCI-H292 lung epithelial cells, *Toxicol In Vitro.*, 22, 1782-8, 2008.
- Ramgolam, K., Favez, O., Cachier, H., Gaudichet, A., Marano, F., Martinon, L., Baeza-Squiban, A.: Size-partitioning of an urban aerosol to identify particle determinants involved in the proinflammatory response induced in airway epithelial cells, *Part Fibre Toxicol.*, 6, 10, 2009.
- Solmon, F., Mallet, M., Elguind, N., Giorg, F., Zakey, A., Konaré, A.: Dust aerosol impact on regional precipitation over western Africa, mechanisms and sensitivity to absorption properties, *Geophys Res Lett.*, 35, L24705, doi: 10.1029/2008GL035900, 2008.
- Val, S., Liousse, C., Doumbia, T., Galy-Lacaux, C., Cachier, H., Marchand, N., Badel, A., Gardrat, E., Baeza-Squiban, A.: 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, 2013.
- Val, S., Martinon, L., Cachier, H., Yahyaoui, A., Marfaing, H., Baeza-Squiban, A.: Role of size and composition of traffic and agricultural aerosols in the molecular responses triggered in airway epithelial cells, *Inhal Toxicol.*, 23, 627-40, 2011.
- West, J. J., Cohen, A., Dentener, F., Brunekreef, B., Zhu, T., Armstrong, B., Bell, M. L., Brauer, M., Carmichael, G., Costa, D. L., Dockery, D. W., Kleeman, M., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Liousse, C., Lung, S. C., Martin, R. V., Pöschl, U., Pope, C. A 3rd, Roberts, J. M., Russell, A. G., Wiedinmyer, C.: What We Breathe Impacts Our Health: Improving Understanding of the Link between Air Pollution and Health, *Environ Sci Technol.*, 50, 4895-904, 2016.
- Whitehouse, A. L., Miyashita, L., Liu, N. M., Lesosky, M., Flitz, G., Ndamala, C., Balmes, J. R., Gordon, S. B., Mortimer, K., Grigg, J.: Use of cleaner-burning biomass stoves and airway macrophage black carbon in Malawian women, *Sci Total Environ.*, 635, 405-411, 2018.
- WHO (World Health Organization) Air pollution and child health: prescribing clean air, https://www.who.int/ceh/publications/Advance-copy-Oct24_18150_Air-Pollution-and-Child-Health-merged-compressed.pdf, 2018.
- Xu, H., Léon J.F., Liousse, C., Guinot, B., Yoboué, V., Akpo, A.B., Adon, J., Ho, K.F., Hang Ho, S, S., Li, L., Gardrat, E., Shen, Z., Cao, J: Personal exposure to PM_{2.5} emitted from typical anthropogenic sources in Southern West Africa (SWA), Chemical characteristics and associated health risks, *Atmos. Chem. Phys.*, Submitted, 2019.

Supplementary data

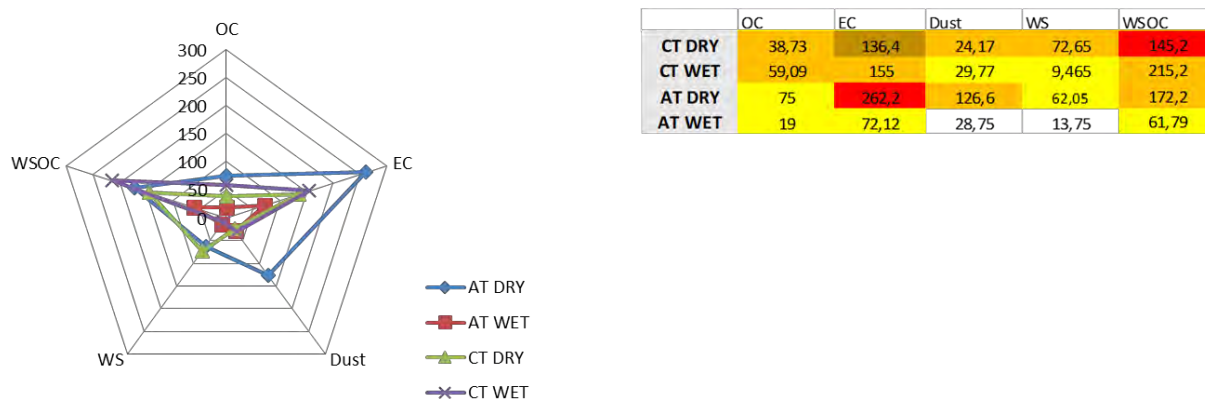


Figure 1S: Results of Spearman's correlation analysis showing in the radar graph values of the slopes between IL-6 induction and chemical composition for Abidjan and Cotonou Traffic sites of the dry and wet season, data of all sizes being pooled

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de thèse a été de caractériser des aérosols prélevés à proximité de sources de combustion spécifiques d'Afrique de l'Ouest et plus précisément sur des sites influencés par les feux domestiques, le trafic, et les décharges en combustion aussi bien sur le plan physico-chimique que toxicologique, dans l'optique d'aboutir à l'établissement de cartes régionales de risques inflammatoires. Il s'est inscrit dans le cadre du programme de recherche européen DACCWA au sein du WP2 dédié aux relations pollution de l'air – santé.

Les contenus en aérosols en Afrique de l'Ouest sont parmi les plus élevés de la planète. Dans cette région encore peu auscultée, des mélanges complexes se produisent entre des aérosols de pollution d'origine anthropique issus des activités des grandes villes notamment des décharges à ciel ouvert en combustion permanente, du trafic peu organisé, des feux domestiques, des feux de biomasse provenant des savanes voisines et des aérosols naturels notamment des poussières désertiques transportées vers la côte depuis le Sahara et le Sahel et des aérosols marins émis le long des côtes. Dans ce contexte, pour pouvoir évaluer et quantifier les impacts sanitaires de ces aérosols d'Afrique de l'Ouest, il est nécessaire de fournir des analyses robustes de leurs natures chimiques et d'étudier leur impact toxicologique en lien avec leurs caractéristiques physico-chimiques.

Dans le but d'établir ce lien, une instrumentation permettant en parallèle une caractérisation physico-chimique et biologique des aérosols par classe de tailles a été déployée quatre fois, sur différents sites à Abidjan et à Cotonou. Ce dispositif expérimental, sans précédent dans cette région, a été rendu possible grâce à une collaboration étroite entre plusieurs équipes et laboratoires, et en opération sur des périodes de campagnes allant de Juillet 2015 à Janvier 2017. Notre étude s'est focalisée sur les situations de pollution maximales pour chaque site en saison sèche et humide. Par exemple, c'est pendant les pics de circulation (matin ou soir) que les sites trafic ont été échantillonnés.

L'analyse des concentrations moyennes des particules à Abidjan et à Cotonou confirme l'importance de la pollution par l'influence des feux domestiques, des transports urbains, des décharges en combustion, associée aux sources de pollution importées (feux de biomasse et poussières désertiques) et aux facteurs météorologiques. Les concentrations des polluants sont en effet supérieures aux recommandations annuelles et journalières de l'OMS de 10 et 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

respectivement, quelles que soient la saison et la taille. Ces concentrations dans leur ensemble sont quatre fois supérieures aux valeurs limites où un risque pour la santé est visible.

L'analyse des concentrations sur chaque site a montré qu'il existe des variations significatives d'un site à l'autre, d'une saison à l'autre et d'une année à l'autre. Au cours de la période d'étude, les maximums de pollution sont observés sur le site d'Abidjan Feux Domestiques (ADF) et sur le site trafic de Cotonou. En termes de répartition des tailles, des pics de concentration apparaissent sur les trois fractions de taille d'aérosol étudiées. Sur le site ADF, les concentrations massiques de particules ultrafines ($< 0,2 \mu\text{m}$) sont prédominantes jusqu'à 60 % ($335,3 \mu\text{g.m}^{-3}$) pendant la saison sèche 2017, suivies par les particules fines ($1-0,2 \mu\text{m}$) : les deux tailles combinées représentent plus de 70 % de la masse totale du site ADF. Les fractions ultrafines et fines sont également maximales pendant la saison des pluies 2015 et 2016. Des résultats similaires sont obtenus dans d'autres mégapoles (Zhang et al., 2007). C'est le cas notamment de Dakar et de Bamako (Val et al., 2013), de Paris et du Caire (Favez et al., 2008), de Mexico (Molina et al., 2007), de Sao Paulo (Casthano et Artaxo, 2001), de Londres (Rodriguez et al., 2007), ou encore de Dhaka (Salam et al., 2003). Ces résultats mettent particulièrement en évidence la qualité de l'air délétère du site ADF, dominé par des particules de taille inférieure à $1 \mu\text{m}$ reconnues comme nocives pour la santé (Knol et al., 2009 ; Cassee et al., 2013). Une caractéristique intéressante est que les concentrations du site ADF sont toujours plus élevées que dans d'autres sites pendant les saisons humides, alors qu'elles sont légèrement plus élevées ou du même ordre de grandeur pendant les saisons sèches. Comme on l'a dit plus haut, cette forte pollution observée sur le site ADF, site le plus proche de la source étudiée, est liée aux activités de combustion de bois, de natures privées et professionnelles (femmes fumeuses de poisson et de viande). Les variations saisonnières avec des maximums de concentrations en saison humide sont gouvernées par les variations de facteurs d'émission plus élevés pour des bois humides. C'est également sur le site ADF que les concentrations de $\text{PM}_{2,5}$ ambiantes sont du même ordre de grandeur que celles observées sur les femmes travaillant sur ce site (Xu et al., 2019). Ces résultats sont en accord avec les récentes conclusions internationales portant sur l'importance de la pollution liée aux feux domestiques (dernier rapport du HEI, 3/4/19).

Par ailleurs, les campagnes de mesure effectuées sur le site trafic de Cotonou à proximité du marché Dantokpa indiquent des concentrations des composés pour toutes les tailles étudiées supérieures à celles mesurées sur le site trafic d'Abidjan. La différence des concentrations dans ces localités s'explique par plusieurs facteurs liés aux activités humaines, au transport de

polluants voisins et à des facteurs météorologiques. Les activités de trafic sont très différentes entre Cotonou et Abidjan. A Cotonou, 86% des déplacements motorisés dépendent des cyclomoteurs à essence, qui ne transportent qu'un seul passager, ce qui signifie des émissions de particules plus élevées par rapport à Abidjan qui connaît un parc de véhicules particulières plus ou moins ancien plutôt au diesel et l'utilisation d'autobus publics très développée. Le trafic est également plus intense à Cotonou qu'à Abidjan. Il est important également de noter l'influence des sources de poussières plus importantes à Cotonou qu'à Abidjan que ce soient les poussières des routes puisque 8% des routes sont pavées seulement à Cotonou contre 30% à Abidjan, et les événements de poussières désertiques.

Les concentrations obtenues sur le site feux de décharges (AWB) sont les plus faibles comparativement à tous les autres sites. Cette différence est principalement due à l'éloignement du site par rapport à la source de combustion, plus important que pour les autres sites. Les concentrations d'aérosols mesurées sur le site AWB d'Abidjan suggèrent une diminution des activités de brûlage des déchets pendant la saison humide. On observe également qu'au site AWB, les concentrations massiques de PM sont principalement réparties en mode grossier (30-44%) sur toute la période d'étude, sauf pendant la saison humide 2015, et dans une moindre mesure en mode fin (21-44%), ce qui s'explique par la spécificité de la source.

Les particules carbonées et les poussières sont les deux principaux contributeurs aux différentes fractions de particules, le carbone étant prédominant sur les sites d'Abidjan et les poussières sur celui de Cotonou. On a pu montrer, à l'aide de différents marqueurs (WSOC, éléments trace, rétrotrajectoires, images satellite) que les particules carbonées provenaient du caractère plus ou moins complet des combustions étudiées et de l'influence ou non des feux de biomasse voisins. Les poussières elles, proviennent soit de la resuspension des particules des routes, soit du transport longue distance depuis le désert du Sahara, deux sources particulièrement importantes pour le site de Cotonou.

Les données sur la distribution en taille des différents composés confirment également ces résultats. L'aérosol se retrouve majoritairement dans les tailles ultrafines et fines, montrant l'importance des activités anthropiques proches avec une contribution non négligeable dans le mode grossier comme à Cotonou à cause des sources de poussières et de processus de chimie hétérogène.

En conclusion, nous avons obtenu une base de données originale pour caractériser la pollution atmosphérique urbaine de deux mégapoles importantes au Sud de l'Afrique de l'Ouest

qui représentent un bassin de population de plus de 6 millions d'habitants. C'est un nouveau signal d'alarme pour les niveaux de pollution observés à Abidjan et Cotonou si rien n'est fait pour réduire les émissions dans l'avenir. Ceci a conforté nos objectifs de recherche d'associer la description physico-chimique des aérosols à l'étude de leurs effets biologiques.

La caractérisation physico-chimique de ces aérosols a donc été complétée par une étude toxicologique afin de pouvoir contribuer à l'évaluation des impacts sanitaires potentiels des particules, constituant une étude originale à Abidjan et Cotonou. Notre projet de recherche avait pour objectif d'étudier la toxicité pulmonaire au travers l'étude de la réponse pro-inflammatoire induite dans des cellules épithéliales bronchiques humaines exposées aux particules ultrafines, fines et grosses collectées à Abidjan et à Cotonou et de comparer leur réactivité respective en lien avec leur composition chimique.

Nous avons pu montrer la capacité des trois fractions de l'aérosol à induire la sécrétion de médiateurs pro-inflammatoires comme l'IL-6 et l'IL-8, biomarqueurs d'une réponse pro-inflammatoire. Des effets plus discriminants ont été obtenus avec l'IL-6, raison pour laquelle nous avons appuyé nos interprétations sur les données obtenues avec cette cytokine. Un effet plus prononcé de la sécrétion d'IL-6 a été souligné pour les particules ultrafines du site feux domestiques d'Abidjan pendant la saison sèche alors qu'il est engendré à la fois par les particules fines et ultrafines pour toutes les sources étudiées pendant la saison humide. Parallèlement à la mesure de la sécrétion de cytokines, l'induction d'un stress oxydant a été évaluée par une mesure du statut rédox cellulaire à l'aide d'une sonde devenant fluorescente lorsqu'elle est oxydée. Nous n'avons pas présenté ces résultats dans ce manuscrit car compte-tenu des quantités limitées de particules recueillies sur certains sites, il n'a pas été possible d'effectuer 3 expériences indépendantes, limitant les possibilités d'interprétation. Le stress oxydant est un mécanisme clé dans les effets pro-inflammatoires des particules, raison pour laquelle actuellement la caractérisation physico-chimique des aérosols est complétée par une évaluation de leur potentiel oxydant (PO). Des analyses sont en cours où le PO est évalué par les 2 méthodologies les plus fréquemment utilisées à savoir la mesure de la déplétion du dithiothréitol et la déplétion de molécules anti-oxydantes présentes dans le fluide respiratoire. Ces mesures viendront en complément pour approfondir les études de corrélation d'une part entre le PO et les composantes chimiques afin d'identifier quelles sont les sources les plus contributrices de PO dans ces sites africains et d'autre part entre le PO et le biomarqueur IL-6. A ce stade les analyses de corrélation ont montré un lien entre la réponse pro-inflammatoire via l'étude du biomarqueur IL6 et la composante carbonée (OC, EC et WSOC).

A partir des liens établis entre la composition chimique de l'aérosol et le biomarqueur IL6, nous avons dressé des cartes régionales de risques inflammatoires. Il s'agit, à notre connaissance, de la première étude faisant le pont entre les études toxicologiques et la modélisation pour fournir des informations sur le risque inflammatoire régional. Dans ce manuscrit nous avons présenté un exemple de résultat pour une pollution maximale (saison sèche) et considérant l'ensemble des sources de combustion. De telles représentations vont être reproduites pour chacune des sources et pour la saison humide également. Elles seront aussi établies pour différents scénarios d'émissions afin de fournir un message simple aux décideurs politiques, car il s'agit d'une approximation capable de quantifier le risque d'exposition des populations aux problèmes inflammatoires en fonction des décisions d'atténuation des émissions.

Ce travail présente une première approche de croisement entre sources d'émissions, données physicochimiques et toxicologiques pour l'établissement de cartes de risques inflammatoires. Les concentrations et les impacts mesurés sont d'un niveau élevé par rapport aux études menées dans d'autres mégapoles. On comprend dès lors que l'action de l'Homme pour réduire les émissions qu'il génère est urgente et une des préoccupations sociétales majeures pour améliorer qualité de l'air et santé en milieu urbain. Au constat, dans les deux villes, la croissance attendue du trafic va continuer de générer un problème de pollution difficilement surmontable. L'espoir se trouve dans les solutions qui commencent à être exploitées à Abidjan et Cotonou telles que (1) l'utilisation de foyers améliorés ou de combustibles propres pour les feux domestiques, (2) le déménagement de la décharge hors de la ville en cours à Abidjan (3) pour le trafic : la modernisation du parc de véhicules, l'amélioration de la qualité des 2 roues motorisées et la réorganisation des transports en commun. Mais ce n'est qu'un début. Une combinaison de l'ensemble de ces mesures dans un plan d'action intégré prenant en compte pratiques et habitudes sociales, est absolument nécessaire et indispensable pour atteindre un objectif de réduction de la pollution atmosphérique.

En ce sens, ce travail a été une étape nécessaire et importante pour la connaissance et la familiarisation du niveau de concentrations des particules lié aux différentes sources d'Afrique de l'Ouest. Ces études sont actuellement poursuivies dans le cadre du projet PASMU (Pollution de l'Air et Santé en Milieu Urbain) centré sur la Côte d'Ivoire. A l'issue de ces différents travaux, il convient aujourd'hui de bâtir un projet visant les populations exposées aux différentes pollutions de sources de combustion avec des mesures d'exposition personnelle

d'aérosol et de gaz et en parallèle, des suivis épidémiologiques pour qualifier et quantifier l'impact sanitaire. Ces mêmes populations seraient les premières à tester les nouveaux systèmes de combustion moins polluants, et à les mettre en application pour des atténuations d'émissions réalistes et efficaces. Un projet portant sur Abidjan Ville Durable est en cours d'élaboration en ce sens. Ce n'est qu'en mettant l'homme au cœur de l'action que les réductions d'émissions seront possibles et les impacts santé améliorés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adachi, K. and Tainosho, Y., 2004.** Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environ. Int.*, 30(8), 1009–1017.
- Adepoju, G. O. et Kumuyi, A. J., 2002.** Chapitre 1 : La gouvernance et la gestion des déchets en Afrique" dans : O.G. Adepoju, J.A. Kumuyi, A. Koffi, A.J.L. Mougeot, K.M.J. Lusugga, M. Swilling et D. Hutt, *La gestion des déchets urbains : des solutions pour l'Afrique*. CRDI/Editions Karthala, pp. 5-10.
- Adjiri, O. A., Goné, D.L., Kouamé, I.K. et al., 2008.** Caractérisation de la pollution chimique et microbiologique de l'environnement de la décharge d'Akouédo (Abidjan, Côte d'Ivoire). *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, n° 2(4), pp. 401-410.
- Adjiri, O. A., Goné, D.L., Soro, N., Kouamé, V. K. et Biémi, J., 2014.** Caractérisation du biogaz de la décharge d'Akouédo (Abidjan, Côte d'Ivoire) : influence des saisons sur le potentiel d'émanation naturelle, *Revue Pollution atmosphérique*, n°223, 9p.
- Adjiri, O. A., Mafou, C. K. and Konan, P. K., 2015.** Impact of Akouedo landfill (Abidjan – Côte d'Ivoire) on the populations: socio-economic and environmental study, available at: <http://www.ijias.issr-journals.org/abstract.php?article= IJIAS-15-235-01> (last access: 24 May 2017).
- Adohinzin, J.B.N., Xu, L., Du, J., Yang, F., 2011.** Capacity strengthening for environmental assessment in Benin. *Environ. Monit. Assess.* 180, 269–282.
- Adon, J., Liousse, C., Doumbia, E. T., Baeza-Squiban, A., Cachier, H., Léon, J.F., Yoboué, V., Akpo, A., Galy-Lacaux, C., Zouiten, C., Xu, H.M., Gardrat, E., Keita, S., 2019.** Physico-chemical characterization of urban aerosols from specific combustion sources in West Africa at Abidjan in Côte d'Ivoire and Cotonou in Benin in the frame of DACCIWA program, submitted to ACP journal.
- 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.P., Lavenu, F., Mougin, E., 2010.** Long term measurements of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive samplers. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 7467–7487.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adon, M., Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Liousse, C., Diop, B., Doumbia, E.H.T., Gardrat, E., Ndiaye, S.A., Jarnot, C., 2016.** Measurements of NO₂, SO₂, NH₃, HNO₃ and O₃ in West African urban environments. *Atmos. Environ.* 135, 31–40.
- Aiken, A. C., Decarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U. and Jimenez, J. L., 2008.** OC and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42(12), 4478–4485.
- Airparif, 2014.** Surveillance et information sur la qualité de l'air en Ile-De-France en 2014-Mai 2015.
- Akagi, S.K., Yokelson, R.J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M.J., Reid, J.S., Karl, T., Crounse, J.D., Wennberg, P.O., 2011.** Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 4039– 4072.
- Andersen, J. L., Egholm, D. L., Knudsen, M.F., Linge, H., Jansen, J.D., Goodfellow, B. W., et al., 2018.** Pleistocene evolution of a Scandinavian plateau landscape. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 123, 3370–3387.
- Andreae, M. O., 1986.** The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds. In *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. Ed. P. Buat-Menard, 331-362. Dordrecht: Reidel.
- Andreae, M. O. and Gelencsér, A., 2006.** Black carbon or brown carbon? the nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(10), 3131–3148.
- Andreae, M. O., and Crutzen, P.J., 1997.** Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052– 1058.
- Andreae, M. O., et al., 1998.** Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in Southern Africa: 2. aerosol chemical composition. *Journal of Geophysical Research*, 103(D24), 128.
- Andreae, M. O., 1991.** Biomass burning: Its history, use and distribution and its impact on environmental quality and global climate. pp. 3–21, MIT Press, Cambridge, Mass.
- Apte, J.S., Brauer, M., Cohen, A. J., Ezzati, M. C., Pope. A., 2018.** Ambient PM_{2.5} Reduces Global and Regional Life Expectancy. *Environmental Science & Technology Letters*.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Armstrong, F. A. J., Williams, P. M. and Strickland, J. D. H., 1966.** Photo-oxidation of organic matter in sea water by ultra-violet radiation, analytical and other applications. *Nature* 211: 481–483.
- Assamoi, E.-M., Liousse, C., 2010.** A new inventory for two-wheel vehicle emissions in West Africa for 2002. *Atmos. Environ.* 44, 3985–3996.
- Atkinson, R. W. et al., 2016.** Short-term associations between particle oxidative potential and daily mortality and hospital admissions in London. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 219, 566–572.
- Ayi Fanou, L., Mobio, T. A., Creppy, E. E., Fayomi, B., Fustoni, S., Møller, P., Autrup, H., 2006.** Survey of air pollution in Cotonou, Benin - air monitoring and biomarkers. *Science Total Environment*, 358 (1-3), 85-96.
- Aymoz, G., 2005.** Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne : évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques, LGGECNRS. Université Joseph Fourier, p. 290.
- Ayres, J.G., Borm, P., Cassee, F.R., Castranova, V., Donaldson, K., Ghio, A., Harrison, R.M., Hider, R., Kelly, F., Kooter, I.M., Marano, F., Maynard, R.L., Mudway, I., Nel, A., Sioutas, C., Smith, S., Baeza-Squiban, A., Cho, A., Duggan, S., Froines, J., 2008.** Evaluating the toxicity of airborne particulate matter and nanoparticles by measuring oxidative stress potential--a workshop report and consensus statement. *Inhal Toxicol.* 20(1):75-99.
- Baccarelli, A., & Bollati, V., 2009.** Epigenetics and environmental chemicals. *Current Opinion in Pediatrics*, 21, 243–251
- Bacon, K., Gearing, A., Camp, R., 1990.** Induction of in vitro human lymphocyte migration by interleukin 3, interleukin 4, and interleukin 6. *CYTOKINE*. Vol. 2, pp 100-105
- Badyda, A.J., Dabrowiecki, P., Lubinski, W., Czechowski, P.O., Majewski, G., 2013.** Exposure to traffic-related air pollutants as a risk of airway obstruction. *Adv. Exp. Med. Biol.* 755, 35-45.
- Bae, M.-S., Demerjian, K.L., Schwab, J.J., 2006.** Seasonal estimation of organic mass to organic carbon in PM_{2.5} at rural and urban locations in New York state. *Atmospheric Environment* 40, 7467-7479

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bahino, J., Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Adon, M., Akpo, A., Keita, S., Liousse, C., Gardrat, E., Chiron, C., Ossohou, M., Gnamien, S. and Djossou, J, 2018.** A pilot study of gaseous pollutants' measurement (NO₂, SO₂, NH₃, HNO₃ and O₃) in Abidjan, Côte d'Ivoire: contribution to an overview of gaseous pollution in African cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 5173-5198.
- Banque Mondiale, 2007.** Etude de la qualité de l'air à Cotonou - Rapport final - Clean Air Initiative in sub-Saharan African Cities, Ministère de l'Environnement et de la Protection de la Nature (MEPN).
- Barouki, R., Morel, Y., 2001.** Repression of cytochrome P450 1A1 gene expression by oxidative stress: mechanisms and biological implications. *Biochemical Pharmacology*. 61(5):511-6.
- Bauer, S. E., Koch, D., Unger, N., Metzger, S. M., Shindell, D. T. and Streets, D. G., 2007.** Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(19), 5043–5059.
- Baulig, A., Garlatti, M., Bonvallot, V., Marchand, A., Barouki, R., Marano, F., Baeza-Squiban, A., 2003.** Involvement of reactive oxygen species in the metabolic pathways triggered by diesel exhaust particles in human airway epithelial cells. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol*, 285 (3): L671-L679.
- Baulig, A., Poirault, J. J., Ausset, P., Schins, R., Shi, T., Baralle, D., Dorlhene, P., Meyer, M., Lefevre, R., Baeza-Squiban, A. and Marano, F., 2004.** Physico chemical characteristics and biological activities of seasonal atmospheric particulate matter sampling in two locations of Paris. *Environ. Sci. Technol.* 38:5985–5992.
- Baulig, A., Singh, S., Marchand, A., Schins, R., Barouki, R., Garlatti, M., Marano, F. and Baeza-Squiban, A., 2009.** Role of Paris PM_{2.5} Components in the Proinflammatory Response Induced in Airway Epithelial Cells. *Toxicology* 261: 126–135.
- Beckman, K.B., Ames, B.N., 1998.** The free radical theory of aging matures. *Physiol Rev* 78:547-581.
- Behera, S. N., Betha, R. and Balasubramanian, R., 2013.** Insight into chemical coupling among acidic gases, ammonia and secondary inorganic aerosols, *Aerosol Air Qual. Res.*, 13, 1282-1296.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bell, M. L., Davis, D. L., Fletcher, T., 2004.** A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: the role of influenza and pollution. *Environ Health Perspect.* 2004 Jan; 112(1):6-8.
- Beltrando, G., Chémery, L., 1995.** Dictionnaire du climat. Larousse, 344 p.
- Benbrahim-Tallaa, L., Baan, R.A., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., et al., 2012.** International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group (2012). Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes. *Lancet Oncol.* 13(7):663–4.
- Bergendi, L., Benes, L., Durackova, Z., Ferencik, M., 1999.** Chemistry, physiology and pathology of free radicals. *Life Sci.* 65:1865-1874.
- Boco, J.C., 2015.** Initiative de l'agence béninoise de l'environnement sur les taxis motos à Cotonou : analyse et possibilités d'une redéfinition de la communication pour le développement durable. PhD thesis, Université du Québec à Montréal.
- Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J. H. and Klimont, Z., 2004.** A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *J. Geophys. Res.*, 109, D14203.
- Bonvallot, V., Baeza-Squiban, A., Baulig, A., Brulant, S., Boland, S., Muzeau, F., Barouki, R & Marano, F., 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* 25, 515-521.
- Boogaard, H., Janssen, N.A., Fischer, P.H., et al., 2012.** Contrasts in oxidative potential and other particulate matter characteristics collected near major streets and background locations. *Environ Health Perspect.* 120 :185–91.
- Borremans, R., 1986.** Le grand dictionnaire encyclopédique de la Côte d'Ivoire, Tome 2 Editions NEA, Abidjan, 279 p.
- Boucher, O., 2012.** *Aérosols atmosphériques Propriétés et impacts climatiques.* Springer Paris.
- Boucher, O., 2015. *Atmospheric Aerosols,* Springer Netherlands, Dordrecht.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bresser, P., Out, T. A., van ALPHEN, L., Jansen, H. M. and Lutter, R.: Airway Inflammation in Nonobstructive and Obstructive Chronic Bronchitis with Chronic *Haemophilus influenzae* Airway Infection: Comparison with Noninfected Patients with Chronic Obstructive Pulmonary Disease, *Am J Respir Crit Care Med*, 162(3), 947–952, doi:10.1164/ajrccm.162.3.9908103, 2000.
- Brooks, N.P.J. and M. Legrand, M., 2000.** Dust variability over northern Africa and rainfall in the Sahel, in *Linking climate change to land surface change*, McLaren S.J. and Kniveton D. (Eds), Chapter 1, Kluwer Academic Publishers, 1-25.
- Cachier, H., 1998.** Carbonaceous combustion aerosols, in *Atmospheric Particles*, edited by R. M. Harrison and R. Van Grieken, pp. 295– 348, John Wiley& Sons Ltd., New York.
- Cachier, H., Brémond, M.P., Buat-Ménard, P., 1989.** Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 41(B):379-90.
- Cachier, H., Liousse, C., Buat-Menard, P. and Gaudichet, A., 1995.** Particule content of savanna fire emissions. *J Atmos.Chem.* 22,123-148.
- Cachier, H., Sarda, R., Oikonomou, K., Sciare, J., Bonazza, A., Sabbioni, C., Greco, M., Reyes, J., Hermosin, B. and SaizJimenez, C., 2004.** Aerosol characterization and sources in different European urban atmospheres: Paris, Seville, Florence and Milan, in: *Air Pollution and Cultural Heritage*, edited by Saiz-Jimenez, C., Balkema, 3–14.
- Cachon, B. F., Firmin, S., Verdin, A., Ayi-Fanou, L., Billet, S., Cazier, F., Sanni, A., 2014.** Proinflammatory effects and oxidative stress within human bronchial epithelial cells exposed to atmospheric particulate matter (PM 2.5 and PM> 2.5) collected from Cotonou, Benin. *Environmental pollution*, 185, 340-351.
- Cachon, F.B.A., 2013.** Étude de pollution atmosphérique en Afrique Sub-Saharienne : Cas de Cotonou (Bénin) : Caractérisation physicochimique des matières particulaires d’origine urbaine et impact toxicologique sur des cellules épithéliales bronchiques humaines (BEAS-2B) cultivées in vitro. *Sciences agricoles*. PhD thesis, Université du Littoral Côte d’Opale.
- Cadenas, E., Davies, K.J., 2000.** Mitochondrial free radical generation, oxidative stress, and aging. *Free RadicBiol Med* 29:222-230.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Calas, A., Uzu, G., Martins, J. M. F., Voisin, D., Spadini, L., Lacroix, T. and Jaffrezo, J.-L., 2017.** The importance of simulated lung fluid (SLF) extractions for a more relevant evaluation of the oxidative potential of particulate matter. *Scientific Reports*, 7, 25.
- Callot, Y., Marticorena, B. and Bergametti, G., 2000.** Geomorphologic approach for modelling the surface features of arid environments in a model of dust emissions: Applications to the Sahara Desert. *Geodinamica Acta* 13:245-270.
- Cao, J. J., 2005.** Characterization of airborne carbonate over a site near Asian dust source regions during spring 2002 and its climatic and environmental significance, *J. Geophys. Res.*, 110(D3), D03203, doi: 10.1029/2004JD005244.
- Cassee, F. R., Héroux, M.-E., Gerlofs-Nijland, M. E. and Kelly, F. J., 2013.** Particulate matter beyond mass: recent health evidence on the role of fractions, chemical constituents and sources of emission, *Inhalation Toxicology*, 25(14), 802–812.
- Castanho, A. D., Artaxo, P., 2001.** Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment* 35, 4889–4902.
- Chan, T. W., Huang, L., Leaitch, W. R., Sharma, S., Brook, J. R., Slowik, J. G., Abbatt, J. P. D., Brickell, P. C., Liggiol, J., Li, S.-M. and Moosmüller, H., 2009.** Determination of OM/OC ratios and specific attenuation coefficients (SAC) in ambient fine PM at a rural site in southern Ontario: implications for emission sources, particle aging, and radiative forcing. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 9, 14315–14359.
- Chang, S.G., Brodzinsky, R., Gundel, L.A. and Novakov, T., 1982.** Chemical and Catalytic Properties of Elemental Carbon. Dans: *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*, edited G.T. Wolff, and R.L. Klimmisch. Plenum Press, New York, pp. 159-181.
- Charpin, D., Pairen, J-C., Annesi-Maesano, I., Caillaud, D., Blay, F., Dixsaut, G. G., Housset, B., Meurice, J-C., Roussel, I., Zmirou, D., Delaval, P., Dalphin, J-C., 2016.** La pollution atmosphérique et ses effets sur la santé respiratoire. Document d'experts du groupe pathologies pulmonaires professionnelles environnementales et iatrogéniques (PAPPEI) de la Société de pneumologie de langue française (SPLF) [Outdoor pollution and its effects on lung health. Expert document from the groupe pathologies pulmonaires professionnelles environnementales et iatrogéniques (PAPPEI) of the Société de pneumologie de langue française (SPLF)]. *Revue Des Maladies Respiratoires*, 33, pp.484-508.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Chauvel, C., Bureau, S. and Poggi, C., 2011.** Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35, 125–143.
- Cheng, Y.S., 2003.** Aerosol Deposition in the Extrathoracic Region. *Aerosol Science and Technology* 37, 659–671.
- Chevallier, A., Le Goff, M., 2014.** Dynamiques de croissance et de population en Afrique subsaharienne. *Panorama du CEPIL*, n° 2014-A-03.
- Chiappini, L., Verlhac, S., Aujay, R., Maenhaut, W., Putaud, J. P., Sciare, J., Jaffrezo, J. L., Liousse, C., Galy-Lacaux, C., Alleman, L. Y., Panteliadis, P., Leoz, E. and Favez, O., 2014.** Clues for a standardised thermal-optical protocol for the assessment of organic and elemental carbon within ambient air particulate matter. *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 1649–1661.
- Chirico, R., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Tritscher, T., Richter, R., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M. and Baltensperger, U., 2010.** Impact of after treatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11545–11563.
- Chirico, R., Prevot, A. S. H., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Richter, R., Weingartner, E. and Baltensperger, U., 2011.** Aerosol and trace gas vehicle emission factors measured in a tunnel using an aerosol mass spectrometer and other on-line instrumentation, *Atmos. Environ.*, 45, 2182-2192.
- Cho, A.K., Sioutas, C., Miguel, A.H., et al., 2005.** Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environ Res*, 99:40–7.
- Chow, J. C. and Watson, J. G., 2002:** PM 2.5 carbonate concentrations at regionally representative Interagency Monitoring of Protected Visual Environment sites: CARBONATE CONCENTRATIONS AT IMPROVE SITES, *J. Geophys. Res.*, 107(D21), ICC 6-1-ICC 6-9, doi: 10.1029/2001JD000574.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lu, Z., Lowenthal, D. H., Frazier, C. A., Solomon, P. A. and Thuillier, R. H., 1996.** Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmos. Environ.*, 30, 2079–2112.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A. and 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.
- Chuang, H.-C., BéruBé, K., Lung, S.-C.C., Bai, K.-J., Jones, T., 2013.** Investigation into the oxidative potential generated by the formation of particulate matter from incense combustion. *J. Hazard. Mater.* 244–245, 142–150.
- Collins, K.J., Williams, P. J., 1977.** An automated photochemical method for the determination of dissolved organic carbon in sea and estuarine waters. *Mar chem.*, 5: 123-141.
- Cormier, S., Lomnicki, S., Backes, W., Dellinger, B., 2006.** Origin and health impacts of emissions of toxic by-products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous wastes and materials. *Environmental Health Perspectives*, 114 (6) pp. 810-817.
- Crobeddu, B., Aragao-Santiago, L., Bui, L.-C., Boland, S. and Baeza Squiban, A., 2017.** Oxidative potential of particulate matter 2.5 as predictive indicator of cellular stress. *Environ. Pollut.*, 230, 125–133.
- Crozat, G., 1979.** Sur l'émission d'un aerosol riche en potassium par la forêt tropicale. *Tellus*, 31,52-57.
- D'Almeida, G. A., P. Koepke, and E. P. Shettle, 1991.** Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics. A Deepak Publishing, Hampton, Virginia, 561 pp.
- Dab, W., Ségala, C., Dor, F., Festy, B., Lameloise, P., Le Moullec, Y., Le Tertre, A., Médina, S., Quénel, P., Wallaert, B., Zmirou, D., 2001.** Air pollution and Health: correlation or causality? The case of the relationship between exposure to particles and cardiopulmonary mortality. *J Air Waste Manag Assoc* 51: 220-35.
- .
- Dawson, T.L., Gores, G.J, Nieminen, A.L, Herman, B Lemasters, J.J., 1993.** Mitochondria as a source of reactive oxygen species during reductive stress in rat hepatocytes. *Am J Physiol.* 1993; 264: C961–C967.
- 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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Cytokines on the Epithelial Cells of Smokers, with or without COPD. *Archivos de Bronconeumologia*. 47 (9) :447–453.
- De Moor, G., 2006.** Couche limite atmosphérique et turbulence, les bases de la micrométéorologie dynamique. Cours et manuels n°16 de Météo-France, ENM, 401 p.
- Decesari, S., Facchinia, M. C. Mattaa, E., Mirceaa, M., Fuzzi, S., Chughtaib, A. R. and Smith, D. M., 2002.** Water-soluble organic compounds formed by oxidation of soot. *Atmospheric Environment* 36: pp 1827-1832.
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H., 2005.** Physique et Chimie de l'Atmosphère. Editions Belin 2-7011-3700-4: 639p.
- Dergham, M., Lepers, C., Verdin, A., Billet, S., Cazier, F., Courcot, D., Shirali, P., Garçon, G., 2012.** Prooxidant and Proinflammatory Potency of Air Pollution Particulate Matter (PM_{2.5-0.3}) Produced in Rural, Urban, or Industrial Surroundings in Human Bronchial Epithelial Cells (BEAS-2B). *Chem. Res. Toxicol.* 25, 904–919.
- DGUA, Direction du Guichet Unique Automobile Atelier sous régional de partage des résultats des stratégies politiques d'économie de carburant, Abidjan le 11 et 12 Juillet 2017.** Évolution du parc automobile de la Côte d'Ivoire de 2005 à 2016.
- Diana, B.K., 2008.** Mécanismes de soulèvement d'aérosols désertiques en Afrique de l'Ouest. Océan, Atmosphère. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Dieme, D., Cabral-Ndior, M., Garçon, G., Verdin, A., Billet, S., Cazier, F., et al., 2012.** Relationship between physicochemical characterization and toxicity of fine particulate matter (PM_{2.5}) collected in Dakar city (Senegal). *Environmental Research*, 113, 1–13.
- Dionisio, K.L., Arku, R.E., Hughes, A.F., et al., 2010.** Air Pollution in Accra Neighborhoods: Spatial, Socioeconomic, and Temporal Patterns. *Environmental Science & Technology* 44:2270–2276.
- Diouf, A., Garçon, G., Diop, Y., Ndiaye, B., Thiaw, C., Fall, M., Kane-Barry, O., Ba, D., Haguenoer, J.M., Shirali, P., 2006.** Environmental lead exposure and its relationship to traffic density among Senegalese children: a cross-sectional study. *Hum. Exp. Toxicol.* 25, 637–644.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Djossou, J., Léon, J.-F., Akpo, A. B., Liousse, C., Yoboué, V., Bedou, M., Bodjrenou, M., Chiron, C., Galy-Lacaux, C., Gardrat, E., Abbey, M., Keita, S., Bahino, J., Touré N'Datchoh, E., Ossohou, M. and Awanou, C. N., 2018.** Mass concentration, optical depth and carbon composition of particulate matter in the major southern West African cities of Cotonou (Benin) and Abidjan (Côte d'Ivoire). *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 6275-6291.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., 1994.** Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. *Annual Review of Public Health* 15, 107-132.
- Donaldson, G.C., Seemungal, T.A.R., Patel, I.S., Bhowmik, A., Wilkinson, T.M.A., 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.
- Dongo, K., Koné, A. B., Tiembré, I., Biémi, J., Tanner, M., Zinsstag, J. and Cissé, G., 2009.** Exposition environnementale à des déchets contenant du mercaptan, des hydrocarbures aromatiques et de l'hydrogène sulfuré (Abidjan). *Environnement Risques Santé*, 8(6), 519–527.
- Doumbia, E.H.T., Liousse, C., Galy-Lacaux, C., Ndiaye, S.A., Diop, B., Ouafo, M., Assamoi, E.M., Gardrat, E., Castera, P., Rosset, R., Akpo, A., Sigha, L., 2012.** Real time black carbon measurements in West and Central Africa urban sites. *Atmos. Environ.* 54, 529–537.
- Dröge, W., 2002.** Free radicals in the physiological control of cell function. *Physiol Rev* 82:47-95.
- Duan, F., He, K., Ma, Y., Jia, Y., Yang, F., Lei, Y., Tanaka, S. and Okuta, T., 2005.** Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China. *Chemosphere*, 60, 355–364.
- Ediagbonya, T. F., Ukpebor, E. E. and Okieimen, F. E., 2015.** Source identification of trace metal in total suspended particulate matter. *Int J Chem Sci*, 7, 37–45.
- Eilstein, D.: Exposition prolongée à la pollution atmosphérique et mortalité par pathologies respiratoires, *Revue Française d'Allergologie*, 50(2), 51–61, doi: 10.1016/j.reval.2010.01.007, 2010.
- El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J-L., Cozic, J., et al., 2011.** Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11(5):2039-58.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Elder, A., Gelein, R., Finkelstein, J.N., Driscoll, K.E., Harkema, J., Oberdorster, G., 2005.** Effects of subchronically inhaled carbon black in three species. I. Retention kinetics, lung inflammation, and histopathology. *Toxicol Sci* 88(2):614–629.
- El-Zanan, H.S., Lowenthal, D.H., Zielinska, B., Chow, J.C. and Kumar, N., 2005.** Determination of the organic aerosol mass to organic carbon ratio in IMPROVE samples. *Chemosphere* 60: 485–496.
- Engelstaedter, S. and Washington, R., 2007b.** Temporal controls on global dust emissions: The role of surface gustiness, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L15805.
- Engelstaedter, S., Tegen, I. and Washington, R., 2006.** North African dust emissions and transport. *Earth-Science Reviews*, 79, 73–100.
- Ernest, A. K., Nagnin, S., Gbombélé, S., Théophile, L., Solange, O. M. and Pacôme, Z. S., 2005.** Groundwater Pollution in Africans Biggest Towns: Case of the Town of Abidjan (Côte d’Ivoire), Editor. *Advis. Board E*, 20(2), 302–316.
- European Parliament and the Council of the European Union, 2008.** Directive 2008 /50/ EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do? uri= OJ: L:2008: 152:0001: 0044:FR:PDF>.
- Fabien, B., 2017.** Influence de la couche limite convective sur la réactivité chimique en Afrique de l’Ouest. *Climatologie*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- Favez, O., 2008.** Caractérisation physico-chimique de la pollution particulaire dans des mégapoles contrastées. Thèse de l’Université PARIS.DIDEROT (Paris 7), France.
- 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., Sciare, J., Cachier, H., Alfaro, S.C., Abdelwahab, M.M., 2008.** Significant formation of water-insoluble secondary organic aerosols in semi-arid urban environment. *Geophysical Research Letter*, 35, 15, L15801.
- Flamant, C., Knippertz, P., Fink, A. H., Akpo, A., Brooks, B., Chiu, C. J., Coe, H., Danuor, S., Evans, M., Jegede, O., Kaltho, N., Konaré, A., Liousse, C., Lohou, F., Mari, C., Schlager, H., Schwarzenboeck, A., Adler, B., Amekudzi, L., Aryee, J., Ayoola, M., Batenburg, A. M., Bessardon, G., Borrmann, S., Brito, J., Bower, K.,**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Burnet, F., Catoire, V., Colomb, A., Denjean, C., Fosu-Amankwah, K., Hill, P.G., Lee, J., Lothon, M., Maranan, M., Marsham, J., Meynadier, R., Ngamini, J.-B., Rosenberg, P., Sauer, D., Smith, V., Stratmann, G., Taylor, J.W., Voigt, C. and Yoboué, V., 2017.** The Dynamics-Aerosol Chemistry-Cloud Interactions in West Africa field campaign: Overview and research highlights. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 99, 83–104.
- Fontan, J., 2003.** Les pollutions de l'air. Les connaître pour les combattre. Vuibert, pp.208.
- Fung, K. K., J. C. Chow, and Watson, J. G., 2002.** Evaluation of OC/EC speciation by the thermal manganese dioxide oxidation and the IMPROVE method. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, in press.
- Galy-Lacaux, C. and Modi, A., 1998.** Precipitation chemistry in the Sahelian savanna of Niger, Africa, *J. Atmos. Chem.*, 30, 319–343.
- Garcon, G., Dagher, Z., Zerimech F, Ledoux F, Courcot D, Aboukais A, Puskaric E & Shirali P., 2006.** Dunkerque City air pollution particulate matter-induced cytotoxicity, oxidative stress and inflammation in human epithelial lung cells (L132) in culture. *Toxicol In Vitro* 20, 519-528.
- Gaudichet, A., Echalar, F., Chatenet, B., Quisefit, J. P. and Malingre, G., 1995.** Trace elements in tropical african savana biomass burning aerosols. *Atmos. Chem.*, 22 :19–39.
- Gelencser, A., 2004.** Carbonaceous Aerosol, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, 30, Springer (The Netherlands), 350 pp.
- Ghio, A. J., Richards, J. H., Carter, J. D., Madden M. C., 2000.** Accumulation of iron in the rat lung after tracheal instillation of diesel particles. *Toxicol. Pathol.* 28, 619–627.
- Giglio, L., Randerson, J.T., Van der Werf, G.R., 2013.** Analysis of daily, monthly, and annual burned area using the fourth- generation global fire emissions database (GFEDA4). *Journal of geophysical research* 118, 317-328.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B. N., Dubovik, O and Lin, S.-J., 2001.** Sources and distribution of dust aerosols with the GOCART model. *J. Geophys. Res.*, 106(D17), 20,255–20,273.
- Godri, K.J., Harrison, R.M., Evans, T., et al., 2011.** Increased oxidative burden associated with traffic component of ambient particulate matter at roadside and urban background school's sites in London. *PLoS One.*, 6: e21961.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Götschi, T., Hazenkamp-von Arx, M.E., Heinrich, J., Bono, R., Burney, P., Forsberg, B., Jarvis, D., Maldonado, J., Norbäck, D., Stern, W.B., Sunyer, J., Torén, K., Verlato, G., Villani, S., Künzli, N., 2005.** Elemental composition and reflectance of ambient fine particles at 21 European locations. *Atmos. Environ.* 39, 5947–5958.
- Goudie, A.S., 1996.** Climate: Past and present. In *The physical geography of Africa* (Adams W.M., Goudie A.S. et Orme A.R.D., eds.), Oxford University Press, New York, pp. 34-59.
- Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T., D'Angiola, A., van Der Gon, H.D., Frost, G.J., Heil, A., Kaiser, J.W., Kinne, S., Klimont, Z., et al., 2011.** Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980–2010 period. *Clim. Change* 109, 163 – 190.
- Gray, H. A., 1986.** Characterization and control of atmospheric primary carbon particle concentrations, Ph.D. thesis, 328 pp., Calif. Inst. of Technol., Pasadena.
- Green, D., Alexander J., Fuller, G., 2007.** Marylebone Road Aethalometer Trial Report. Environmental Research Group, King's College London, 41p.
- Guengant, J.P. & May, J.F., 2011a.** Afrique subsaharienne dans la démographie mondiale. In *ÉTVDES* No. 4154, October, 305-316.
- Guinot, B., Cachier, H., Oikonomou, K., 2007.** Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1657-1670.
- Gutteridge, J.M., 1994.** Biological origin of free radicals, and mechanisms of antioxidant protection. *Chem Biol Interact* 91:133-140.
- Halliwell, B., 1999.** Antioxidant defence mechanisms: from the beginning to the end (of the beginning). *Free Radic Res.* 31: 261-72.
- Hansen, J., Sato, M. and Ruedy, R., 1997.** Radiative forcing and climate response, *J. Geophys. Res.*, 102, 6831–6864.
- Happo, M. S., Salonen, R. O., Halinen, A. I., Jalava, P. I., Pennanen, A. S., Dormans J. A., Gerlofs-Nijland, M. E., Cassee, F. R., Kosma, V. M., Sillanpää M., et al., 2010.** Inflammation and tissue damage in mouse lung by single and repeated dosing of urban air coarse and fine particles collected from six European cities. *Inhal. Toxicol.* 22, 402–416.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Happo, M.S., Hirvonen, M-R., Hälinen, A.I., et al., 2008.** Chemical Compositions Responsible for Inflammation and Tissue Damage in the Mouse Lung by Coarse and Fine Particulate Samples from Contrasting Air Pollution in Europe. *Inhalation Toxicology* 20:1215–1231.
- HEI (Health Effects Institute), 2018.** State of Global Air 2018. Special Report. Boston, MA: Health Effects Institute.
- HEI (Health Effects Institute), 2019.** State of global Air 2019. Special report. Boston. MA: Health effects institute.
- Heintzenberg, J., 1989.** Fine particles in the global troposphere - a review. *Tellus* 41B: pp. 149-160.
- Herman, J.R., Bhartia, P.K., Torres, O., Hsu, C., Seftor C., Celarier, E., 1997.** Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data, *J. Geophys. Res.*, 102, 16,911-16,922.
- 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.
- Hill, A. A. and Dobbie, S., 2008.** The impact of aerosols on non-precipitating marine stratocumulus. II: The semi-direct effect, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 134(634), 1155–1165.
- Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Ctyroky, P., Pouresmaeil, P., Laskus, L., Puxbaum, H., 2006.** Intercomparison of Thermal and Optical Measurement Methods for Elemental Carbon and Black Carbon at an Urban Location. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6377–6383.
- Hodgkins, R.E., Grzywacz, C.M. and Garrell, R.L., 2011.** Animproved ion chromatography method for analysis of acetic and formic acid vapours, *E-Preserv. Sci. E-PS*, 8, 74–80.
- Huang, J.-F., Zhang, C. and Prospero, J.M., 2009c.** Aerosol-induced large-scale variability in precipitation over the tropical Atlantic, *J. Clim.*, 22, 4970–4988.
- Huang, J.-F., Zhang, C. and Prospero, J. M., 2009a.** Large-scale effects of aerosol on rainfall over West Africa, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 135, 581–594.
- Huang, J.-F., Zhang, C. and Prospero, J. M., 2009b.** Large-scale variability of aerosol and precipitation in the West African Monsoon, *Environ. Res. Lett.*, 4, 015,006.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Huang, S. L., Hsu, M. K., Chan, C. C., 2003.** Effects of submicrometer particle compositions on cytokine production and lipid peroxidation of human bronchial epithelial cells. *Environmental Health Perspectives* 111:478–482.
- Huang, S.-L., Cheng, W.-L., Lee, C.-T., Huang, H.-C. and Chan, C.-C., 2002.** Contribution of endotoxin in macrophage cytokine response to ambient particles in vitro. *J Toxicol Environ Health*. 65, 1261-1272.
- INS, 2015.** Enquête sur le niveau de vie des ménages en Côte d’Ivoire, ENV 2015.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2001.** The scientific basis. Contribution of Working Group I in The Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (eds Houghton JT, Ding Y, Griggs DJ, Noguer M, van der Linden PJ, Dai X, Maskell K, Johnson CA), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881 pp.
- IPCC, 2014.** IPCC fifth assessment synthesis report - Climate Change 2014 synthesis report (1 November 2014).
- Jacobson, M. Z., 2001a.** Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 695-697.
- Jedynska, A., Hoek, G., Eeftens, M., Cyrys, J., Keuken, M., Ampe, C., Beelen, R., Cesaroni, G., Forastiere, F., Cirach, M., de Hoogh, K., De Nazelle, A., Madsen, C., Declercq, C., Eriksen, K. T., Katsouyanni, K., Akhlaghi, H. M., Lanki, T., Meliefste, K., Nieuwenhuijsen, M., Oldenwening, M., Pennanen, A., Raaschou-Nielsen, O., Brunekreef, B. and Kooter, I. M., 2014.** Spatial variations of PAH, hopanes/steranes and EC/OC concentrations within and between European study areas. *Atmos. Environ.*, 87, 239–248.
- Jeong, G.-R. and Wang, C., 2010.** Climate effects of seasonally varying Biomass Burning emitted Carbonaceous Aerosols (BBCA). *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8373–8389.
- Jiang, Y., Liu, X., Yang, X.-Q. & Wang, M., 2013.** A numerical study of the effect of different aerosol types on East Asian summer clouds and precipitation. *Atmospheric Environment*, 70, 51–63.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Junker, C. and Liousse, C., 2008.** A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997, *Atmos. Chem. and Phys.*, 8(5), 1195-1207.
- Kaiser, J.W., Heil, A., Andreae, M.O., Benedetti, A., Chubarova, N., Jones, L., Morcrette, J.-J., Razinger, M., Schultz, M.G., Suttie, M. and van der Werf, G.R., 2012.** Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power. *Biogeosciences* 9, 527-554.
- Kanakidou, M., Duce, R.A., Prospero, J.M., Baker, A.R., Benitez Nelson, C., Dentener, F. J. and Sarin, M., 2012.** Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean. *Global Biogeochem. Cy.*, 26, GB3026.
- Kaufman, Y., Koren, I., Remer, L., Tanré, D., Ginoux, P. and Fan, S., 2005.** Dust transport and deposition observed from the TerraModerate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, D10S12.
- Keita, S., Liousse, C., Yoboué, V., Dominutti, P., Guinot, B., Assamoi, E.-M., Borbon, A., Haslett, S. L., Bouvier, L., Colomb, A., Coe, H., Akpo, A., Adon, J., Bahino, J., Doumbia, M., Djossou, J., Galy-Lacaux, C., Gardrat, E., Gnamien, S., Léon, J. F., Ossohou, M., N'Datchoh, E. T. and Roblou, L., 2018.** Particle and VOC emission factor measurements for anthropogenic sources in West Africa. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 7691-7708.
- Kelly, F.J., 2003.** Oxidative stress: its role in air pollution and adverse health effects. *Occup Environ Med* 60:612–616.
- Kelome, N. C., Leveque, J., Andreux, F., Milloux, M. J. and Oyede, L. M., 2006.** C-4 plant isotopic composition ($\delta C-13$) evidence for urban CO₂ pollution in the city of Cotonou, Benin (West Africa). *Sci. Total Environ.*, 366(2–3), 439–447.
- Ketterer, M. R., Shao, J. Q., Hornick, D. B., Buscher, B., Bandi, V. K. and Apicella, M. A.: Infection of primary human bronchial epithelial cells by *Haemophilus influenzae*: macropinocytosis as a mechanism of airway epithelial cell entry, *Infect. Immun.*, 67(8), 4161–4170, 1999.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Khan, M.F., Hirano, K. and Masunaga, S., 2010.** Quantifying the Sources of Hazardous Elements of Suspended Particulate Matter Aerosol Collected in Yokohama, Japan. *Atmos. Environ.* 44: 2646–2657.
- Kim, S. W., Yoon, S. C., Kim, J. and Kim, S. Y., 2007.** Seasonal and monthly variations of columnar aerosol optical properties over east Asia determined from multi-year MODIS, lidar, and AERONET sun/sky radiometer measurements. *Atmos. Environ.*, 41, 1634–1651.
- Kinne, S., et al., 2003.** Monthly averages of aerosol properties : A global comparison among models, satellite data, and AERONET ground data. *Journal of Geophysical Research*, 108, 42 PP. 29.
- Kinney, P. L., Gichuru, M.G., Volavka-Close, N., Ngo, N., Ndiba, P. K., Law, A., Gachanja, A., Gaita, S. M., Chillrud, S. N. and Sclar, E., 2011.** Traffic impacts on PM_{2.5} air quality in Nairobi, Kenya, *Environ. Sci. Policy*, 14, 369–378.
- Kirenga, B., Meng, Q., van Gemert, F., Aanyu-Tukamuhebwa, H., Chavannes, N., Katamba, A., Mohsenin, V., 2015.** The State of Ambient Air Quality in Two Ugandan Cities: A Pilot Cross-Sectional Spatial Assessment. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 12, 8075–8091.
- Knaapen, A.M., Shi, T., Borm, P.J.A., Schins, R.P.F., 2002.** Soluble metals as well as the insoluble particle fraction are involved in cellular DNA damage induced by particulate matter. *Molecular and Cellular Biochemistry* 234-235, 317–326.
- Knippertz, P., Evans, M. J., Field, P. R., Fink, A. H., Liousse, C. and Marsham, J. H., 2015b.** The possible role of local air pollution in climate change in West Africa. *Nature Climate Change*, 5(9) :815–822.
- Knippertz, P., Fink, A.H., Deroubaix, A., Morris, E., Tocquer, F., Evans, M.J., Flamant, C., Gaetani, M., Lavaysse, C., Mari, C., Marsham, J. H., Meynadier, R., Affo-Dogo, A., Bahaga, T., Brosse, F., Deetz, K., Guebsi, R., Latifou, I., Maranan, M., Rosenberg, P. D. and Schlueter, A., 2017.** A meteorological and chemical overview of the DACCIIWA field campaign in West Africa in June-July 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, pages 1–45.
- Knol, A., de Hartog, J., Boogaard, H., Slottje, P., van der Sluijs, J., Lebrecht, E., Cassee, F., Wardekker, J.A., Ayres, J., Borm, P., Brunekreef, B., Donaldson, K., Forastiere,**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- F., Holgate, S., Kreyling, W., Nemery, B., Pekkanen, J., Stone, V., Wichmann, H.E., Hoek, G., 2009.** Expert elicitation on ultrafine particles: likelihood of health effects and causal pathways. *Particle and Fibre Toxicology*, Vol. 6, No. 19, (July 2009), 16 pp., ISSN 1743-8977.
- Knorr, W., Lehsten, V., & Arneth, A., 2012.** Determinants and predictability of global wildfire emission. *Atmospheric Chemistry & Physics* 6845-6861, 6845-6861.
- Kobayashi, S., Okamoto, H., Iwamoto, T., Toyama, Y., Tomatsu, T., Yamanaka, H. and Momohara, S., 2008.** A role for the aryl hydrocarbon receptor and the dioxin TCDD in rheumatoid arthritis. *Rheumatol. Oxf. Engl.* 47, 1317–1322.
- Konate, L., Kouadio, B. H., Djè, B. K., Ake, G. E., Bi, V. H. N., Gnagne, L., Kouame, E. K. and Biemi, J., 2016.** Caractérisation des pluies journalières intenses et récurrences des inondations: apport des totaux glissants trois (3) jours à la détermination d'une quantité seuil d'inondation (District d'Abidjan au Sud-Est de la Côte d'Ivoire)/[Heavy daily rainfall characterization and flooding repeating: contribution of three (3) days sliding total to the purposefulness of threshold amount rainfall inducing flooding (Abidjan district, South-east of Ivory Coast)], *Int. J. Innov. Appl. Stud.*, 17(3), 990.
- Korgo, B., 2014.** Caractérisation optique et microphysique des aérosols atmosphériques en zone urbaine Ouest Africaine : application aux calculs du forçage radiatif à Ouagadougou. *Sciences de la Terre*. PhD thesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Kouadio, G., Dongui, B., et Trokourey, A., 2000.** Détermination de la pollution chimique des eaux de la zone de la décharge d'Akouédo (Abidjan-Côte d'Ivoire)", *Revue Science et Technologie – ENS-CI, Série A-01*, pp. 34-41.
- Kouamé, I.K., 2007.** Caractérisation de la pollution physico-chimique des eaux dans la zone d'Akouédo et étude du risque de contamination de la nappe d'Abidjan par un modèle de simulation des écoulements et du transport des polluants, thèse de Doctorat de l'université d'Abobo-Adjamé, Abidjan, 212 p.
- Kouamé, I.K., Goné, D.L, Savané, I., Kouassi, E.A., Koffi, K., Goula, B.T.A. et Diallo, M., 2006.** Mobilité relative des métaux lourds issus de la décharge d'Akouédo et risque de contamination de la nappe du continental terminal (Abidjan - Côte d'Ivoire). *Revue Afrique Science* vol. 02, n°. 1, pp. 39-56.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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.
- Künzli, N., Mudway, I.S., Götschi, T., Kelly, F.J., Cook, S., Burney, P., Forsberg, B., Gauderman, J.W., Hazenkamp, M.E., Heinrich, J., Jarvis, D., Norbäck, D., Payo-Loas, F., Poli, A., Sunyer, J., Borm, P.J., 2006.** Comparison of oxidative properties, light absorbance, total and elemental mass concentration of ambient PM_{2.5} collected at 20 European sites. *Environ Health Perspect.* 114(5), 684-90.
- Lamarque, J-F., Bond, T.C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B. M. G., Schultz, D., Shindell, S. J., Smith, E., Stehfest, J., Van Aardenne, O. R., Cooper, M., Kainuma, N., Mahowald, J. R., McConnell, V., Naik, K., Riahi, and van Vuuren, D. P., 2010.** Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7017-7039.
- 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 the chemical composition of precipitation and wet deposition fluxes over three Sahelian savannas, *Atmos. Environ.*, 50, 314–327.
- Laurent, B., 2005.** Simulation des émissions d'aérosols désertiques l'échelle continentale : Analyse climatologique des émissions du nord-est de l'Asie et du nord de l'Afrique, PhD thesis, Université Paris 12.
- Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., Léon, J.F. and Mahowald, N.M., 2008.** Modeling mineral dust emissions from the sahara desert using new surface properties and soil database. *Journal of Geophysical Research*, 113(D14).
- Lee, S.W., Pomalis, R., Kan, B., 2000.** A new methodology for source characterization of oil combustion particulate matter. *Fuel Processing Technology* 65–66, 189–202.
- Legrand, M., N'Doumé, C. and Jankowiak, I., 1994.** Satellite-derived climatology of the saharan aerosol, in *Proceedings of SPIE*, pp. 127– 135, Rome, Italy.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- LEROUX M., 1983. Le climat de l'Afrique tropicale. Editions CHAMPION, Paris. 633 p. + Atlas (24 p. + 250 planches).
- Levy, H., Horowitz, L.W., Schwarzkopf, M.D., Ming, Y., Golaz, J. C., Naik, V. and Ramaswamy, V., 2013.** The roles of aerosol direct and indirect effects in past and future climate change. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 4521–4532.
- Li, N. et al., 2003.** Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environ Health Persp.* 111, 455-460.
- Lioussé, C et Galy-Lacaux, C., 2010.** Laboratoire d'aérologie, CNRS - Université de Toulouse, OMP 14, avenue Édouard-Belin - 31400 Toulouse La Météorologie - n° 71 - novembre 2010.
- Lioussé, C., Assamoi, E., Criqui, P., Granier, C. and Rosset, R., 2014.** African combustion emission explosive growth from 2005 to 2030, *Environmental Research Letters*. 11 mars 2014.
- Lioussé, C., et al., 2004.** Deriving global quantitative estimates for spatial and temporal distributions of biomass burning emissions, in *Emissions of atmospheric trace compounds*. edited by C. Granier, P. Artaxo, and C. E. Reeves, chap. 3, Kluwer Academic Publ. 10, 43, 118.
- Lioussé, C., et al., 2004.** Deriving global quantitative estimates for spatial and temporal distributions of biomass burning emissions, in *Emissions of atmospheric trace compounds*. edited by C. Granier, P. Artaxo, and C. E. Reeves, chap. 3, Kluwer Academic Publ. 10, 43, 118.
- Lioussé, C., Guillaume, B., Grégoire, J.M, Mallet, M., Galy, C., Pont, V., Akpo, A., Bedou, M., Castéra, P., Dungall, L., Gardrat, E., Granier, C., Konaré, A., Malavelle, F., Mariscal, A., Mieville, A., Rosset, R., Serça, D., Solmon, F., Tummon, F., Assamoi, E.-M., Yoboué, V. and Van Velthoven, P., 2010.** Updated African biomass burning emission inventories in the frame of the AMMA-IDAF program, with an evaluation of combustion aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(3), 7347–7382.
- Lioussé, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H. and Cachier, H., 1996.** A global threedimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101: pp. 19411-19432.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Liousse, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H. and Cachier, H., 1996.** A global threedimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101: pp. 19411-19432.
- Liu, D., Taylor, J. W., Young, D. E., Flynn, M. J., Coe, H. and Allan, J. D., 2015.** The effect of complex black carbon microphysics on the determination of the optical properties of brown carbon, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 613–619.
- Lobert, J.M. and Warnatz, J., 1993.** Emissions from combustion processes in vegetation, in *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric and Climatic Importance of Vegetation Fires*, edited by P. J. Crutzen and J. G. Goldammer, pp. 15-37, *Environ. Sci. Res. Rep.* 13, John Wiley, New York.
- Lonati, G., Ozgen, S. and Giugliano, M., 2007.** Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy). *Atmos. Environ.*, 41, 4599–4610.
- Longhurst, A.R., 1969.** Species assemblages in Tropical demersal fisheries. in: *Actes Symposium Océanogr. Ress. Halieut. Atlant. Trop. UNESCO Abidjan (1966)*, pp. 147-170.
- Loomis, D., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., et al., 2013.** International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group. The carcinogenicity of outdoor air pollution. *Lancet Oncol.* 14(13):1262–3.
- Maikawa, C.L., Weichenthal, S., Wheeler, A.J., Dobbin, N.A, Smargiassi, A., Evans, G., Lui, L., Goldberg, M.S., Pollitt, K.J., 2016.** Particulate Oxidative Burden as a Predictor of Exhaled Nitric Oxide in Children with Asthma. *Environ Health Perspect* 124(10):1616–1622, PMID: 27152705.
- Malavelle, F., Pont, V., Mallet, M., Solmon, F., Johnson, B., Leon, J. and Liousse, C., 2011.** Simulation of aerosol radiative effects over west Africa during DABEX and AMMA SOP-0. *Journal of Geophysical Research*, 116(D8).
- Malm, W.C., Hand, J.L., 2007.** An examination of the physical and optical properties of aerosols collected in the IMPROVE program. *Atmospheric Environment* 41, 3407-3427.
- Manktelow, P.T., Carslaw, K.S., Mann, G.W. and Sprackle, D.V., 2010.** The impact of dust on sulfate aerosol, CN and CCN during an East Asian dust storm. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 365–382.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Masclet, P., & Cachier, H., 1998.** Atmospheric particles: Physicochemical characteristics. Analysis magazine, 26.
- Matsui, T., Beltran-Przekurat, A., Niyogi, D., Pielke Sr, R. A. and Coughenour, M., 2008.** Aerosol light scattering effect on terrestrial plant productivity and energy fluxes over the eastern United States, J. Geophys. Res., 113, D14S14.
- Marnet, 2013.** Inflammation – Définition <http://santemedecine.commentcamarche.net/faq/13531-inflammation-definition>.
- Mehta, A.J., Zanobetti, A., Bind, M., Kloog, I., Koutrakis, P., Sparrow, D., et al., 2016.** Long-term exposure to ambient fine particulate matter and renal function in older men: The Veterans Administration Normative Aging Study. Environ Health Perspect 124 1353 1360.
- Meng, Z., Jiang, X., Yan, P., Lin, W., Zhang, H. and Wang, Y., 2007.** Characteristics and Sources of PM_{2.5} and Carbonaceous Species during Winter in Taiyuan, China. Atmos. Environ. 41: 6901–6908.
- Menzel, D. W. and Vaccaro, R. F., 1964.** The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. Limnol. Oceanogr. 9:138-142.
- Messan, F., Lawani, M.M., Marqueste, T., Lounana, J., Aimihoue, D., Metodakou, A., Decherchi, P., Grélot, L., 2011.** Assessment of MEF (25) in 156 children displayed to automobile pollution in Cotonou municipality. Mali Med 26, 16-21.
- Milton, S.F., Greed, G., Brooks, M. E., Haywood, J., Johnson, B., Allan, R. P., Slingo, A. and Grey, W.M.F., 2008.** Modeled and observed atmospheric radiation balance during the west african dry season: Role of mineral dust, biomass burning aerosol, and surface albedo. Journal of Geophysical Research, 113, D00C02.
- Mkoma, S. L., Kawamura, K. and Fu, P. Q., 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(20), 10325–10338.
- Mohr, C., Huffman, J.A., Cubison, M.J., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Kimmel, J.R., Ulbrich, I.M., Hannigan, M., Jimenez, J.L., 2009.** Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2443–2449.
- Molina, L. T., Kolb, C. E., de Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., ParamoFiguerola, V. H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V. and Molina, M. J., 2007.** Air quality in North America's most populous city overview of the MCMA-2003 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2447–2473.
- Monn, C. and Becker, S., 1999.** Cytotoxicity and induction of proinflammatory cytokines from human monocytes exposed to fine (PM_{2.5}) and coarse particles (PM_{10-2.5}) in outdoor and indoor air. *Toxicol Appl Pharmacol.* 155, 245-252.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006.** Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmos. Environ.* 40, 6791– 6803.
- Morliere, A., Rebert, J.P., 1972.** Etude hydrologique du plateau continental ivoirien. *Doc~ Scient. Centre Rech. Océanogr. Abidjan*, 3 (2), pp. 1-30.
- Moulin, C., Lambert, C.E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y.J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G. and Dulac, F., 1998.** Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, VOL. 103, NO. D11, PAGES 13,137-13,144.
- Mukherjee, A. and Agrawal, M., 2017.** A Global Perspective of Fine Particulate Matter Pollution and Its Health Effects, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Volume 244, vol. 244, edited by P. de Voogt, pp. 5–51.
- N'Datchoh, E. T., Diallo, I., Konaré, A., Silué, S., Ogunjobi, K.O., Diedhiou, A., Doumbia, M., 2018.** Dust induced changes on the West African summer monsoon features. *Int J Climatol* 38 :452–466.
- N'Dri, A. B, Gignoux, J., Dembélé, A., & Konaté, S., 2012.** Short term effects of fire intensity and fire regime on vegetation dynamic in a tropical humid savanna (Lamto, central Côte d'Ivoire). *Natural Science*, 4(12), 1056–1064.
- NIOSH, 1998.** NIOSH method 5040. In *Niosh manual of analytical methods (NMAM)*, 4th ed., 2nd supplement, edited by Cassinelli M.E., O'Connor P.F., supplement to DHHS (NIOSH) publication, 94-113.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Niu, Z., Zhang, H., Xu, Y., Liao, X., Xu, L., Chen, J., 2012.** Pollution characteristics of volatile organic compounds in the atmosphere of Haicang District in Xiamen City, Southeast China. *J. Environ. Monit.* 14, 1145.
- Nocker, R.E., Schoonbrood, D.F., Van de Graaf, E.A., Hack, C.E., Lutter, R., Jansen, H.M., Out, T.A., 1996.** Interleukin-8 in airway inflammation in patients with asthma and chronic obstructive pulmonary disease. *Int Arch Allergy Immunol.* 109 (2):183-91.
- Ntziachristos, L., Froines, J.R., Cho, A.K., Sioutas, C., 2007.** Relationship between redox activity and chemical speciation of size-fractionated particulate matter. Part I. *Fibre Toxicol.* 4:5.
- Oh, S.M., Kim, H.R., Park, Y.J., Lee, S.Y., Chung, K.H., 2011.** Organic extracts of urban air pollution particulate matter (PM_{2.5})-induced genotoxicity and oxidative stress in human lung bronchial epithelial cells (BEAS-2B cells). *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 723, 142–151.
- Olahan, A., 2010.** Agriculture urbaine et stratégies de survie des ménages pauvres dans le complexe spatial du District d'Abidjan. *VertigO-la revue électronique des sciences de l'environnement*, 10(2), 12p.
- ONU, 2008.** Rapport 2008 : Objectifs du Millénaire pour le développement. Available from: http://mdgs.un.org/unsd/mdg/Resources/Static/Products/Progress2008/MDG_Report_2008_Fr.pdf
- Ouafo-Leumbe, M.-R., Galy-Lacaux, C., Liousse, C., Pont, V., Akpo, A., Doumbia, T., Gardrat, E., Zouiten, C., Sigha-Nkamdjou, L. and Ekodeck, G. E., 2018.** Chemical composition and sources of atmospheric aerosols at Djougou (Benin), *Meteorol. Atmospheric Phys.*, 130(5), 591–609.
- Ozer P., 2003.** Fifty years of African mineral dust production. *Bulletin des Séances de l'Académie royale des Sciences d'Outre-Mer*, 49, 3 : 371-393.
- Palacios-Orueta, A., Chuvieco, E., Parra, A. and Carmona-Moreno, C., 2005.** Biomass burning emissions: A review of models using remote-sensing data. *Environ. Monit. Assess.* 104:189–209.
- Patel, R.B., Burke, T.F., 2009.** Urbanization--an emerging humanitarian disaster. *N. Engl J Med.* 2009 Aug 20;361(8):741-3.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Paulot, F., Paynter, D., Ginoux, P., Naik, V., Whitburn, S., Van Damme, M., Clarisse, L., Coheur, P.-F. and Horowitz, L. W., 2017b.** Gas-aerosol partitioning of ammonia in biomass burning plumes: Implications for the interpretation of spaceborne observations of ammonia and the radiative forcing of ammonium nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, 44, 8084–8093.
- Pease, J. E., Sabroe, I., 2002.** The role of interleukin-8 and its receptors in inflammatory lung disease: implications for therapy. *Am J Respir Med.* 1(1):19-25.
- Pedersen, M., Gehring, U., Beelen, R., Wang, M., Giorgis Allemand, L., Andersen, A.M.N., Basagana, X., Bernard, C., Cirach, M., Forastiere, F., De Hoogh, K., Gruzieva, O., Hoek, G., Jedynska, A., Klumper, C., Kooter, I.M., Kramer, U., Kukkonen, J., Porta, D., Postma, D.S., Raaschou-Nielsen, O., Van Rossem, L., Sunyer, J., Sorensen, M., Tsai, M.Y., Vrijkotte, T.G.M., Wilhelm, M., Nieuwenhuijsen, M.J., Pershagen, G., Brunekreef, B., Kogevinas, M., Slama, R. and Regina, G., 2016.** Elemental constituents of particulate matter and newborn's size in eight European cohorts. *Environ. Health Perspect.* 124 : 141–150.
- Person, A. and Tymen, G., 2005.** Mesurage des particules en suspension dans l'air en relation avec la santé. *Pollution atmosphérique*, 271-285.
- Petitjean, P., Henin, O., Gruau, G., 2004.** Dosage du carbone organique dissous dans les eaux naturelles, Intérêt, Principe, Mise en Œuvre et Précautions Opératoires Cahiers techniques de Géosciences Rennes, n° 3, (2004) 64 pages.
- Pinker, R. T., Liu, H., Osborne, S. R. and Akoshile, C., 2010.** Radiative effects of aerosols in sub-sahel africa: Dust and biomass burning, *Journal of Geophysical Research*, 115 (inpress).
- Poey, J. and Philibert, C., 2000.** Toxicité des métaux. *Revue Française des Laboratoire*, 35-43.
- Poirot, R.L., Husar, R.B., 2004.** Chemical and physical characteristics of wood smoke in the Northeastern US during July 2002 impacts from Quebec forest fires, *A&WMA Specialty Conference on Regional and Global Perspectives on Haze: Causes, Consequences and Controversies*, Asheville NC (USA).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Pöschl, U., 2005.** Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7520–7540.
- Pourazar, J., Mudway, I.S., Samet, J.M., Helleday, R., Blomberg, A., Wilson, S. J., et al., 2005.** Diesel exhaust activates redox-sensitive transcription factors and kinases in human airways. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol*, 289(5): L724-30.
- Prevot, A.S.H., et al., 2017.** Spatial variability and sources of ammonia in three European cities, EGU General Assembly, 2017.
- Prospero, J. M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S. E. and Gill, T. E., 2002.** Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.*, 40(1), 1002.
- Przedborski, S., Jackson-Lewis, V., Vila, M., Wu, Du C., Teismann, P., Tieu, K., Choi, D-K., Cohen, O., 2003.** Free radical and nitric oxide toxicity in Parkinson's disease. *Adv Neurol* 91: 83-94.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig R., Hüglin, C., Laj, P. et al., 2004.** A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 16, May 2004, Pages 2579-2595.
- Putaud, J.P., Van Dingenen. R., Mangoni, M., Virkkula, A., Raes, F., Maring, H., Prospero, J.M., Swietlicki, E., Berg OH, Hillamo, R., Mäkelä, T., 2000.** Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE- 2. *Tellus-B* 52:141–168.
- Quisefit, J.P. and Gaudichet, A., 1998.** Prélèvement des aérosols atmosphériques et analyses inorganiques. *Analisis Magazine* 26, 21-27.
- Raaschou-Nielsen, O., Beelen, R., Wang, M., Hoek, G., Andersen, Z.J., Hoffmann, B., Stafoggia, M., Samoli, E., Weinmayr, G., Dimakopoulou, K., Nieuwenhuijsen, M., Xun, W.W., Fischer, P., Eriksen, K.T., Sørensen, M., Tjønneland, A., Ricceri, F., de Hoogh, K., Key, T., Eeftens, M., Peeters, P.H., Bueno-de-Mesquita, H.B., Meliefste, K., Oftedal, B., Schwarze, P.E., Nafstad, P., Galassi, C., Migliore, E., Ranzi, A., Cesaroni, G.,**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Badaloni, C., Forastiere, F., Penell, J., De Faire, U., Korek, M., Pedersen, N., Östenson, C.G., Pershagen, G., Fratiglioni, L., Concin, H., Nagel, G., Jaensch, A., Ineichen, A., Naccarati, A., Katsoulis, M., Trichpoulou, A., Keuken, M., Jedynska, A., Kooter, I.M., Kukkonen, J., Brunekreef, B., Sokhi, R.S., Katsouyanni, K. and Vineis, P., 2016.** Particulate matter air pollution components and risk for lung cancer. *Environ. Int.* 87: 66–73.
- Rajšić, S., Mijić, Z., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2008.** Evaluation of the levels and sources of trace elements in urban particulate matter. *Environ. Chem. Lett.* 6, 95–100.
- Ramanathan, V., Chung, C., Kim, D., Bettge, T., Buja, L., Kiehl, J. T., Washington, W. M., Fu, Q., Sikka, D. R. and Wild, M., 2005.** Atmospheric brown clouds: Impacts on South Asian climate and hydrological cycle, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 102(15), 5326– 5333.
- Ramaswamy, V., et al., 2001.** Radiative Forcing of Climate Change, in *Climate Change 2001*, edited by J. T. Houghton et al., pp. 349–416, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001.
- Ramgolam, K., Favez, O., Cachier, H., Gaudichet, A., Marano, F., Martinon, L. and Baeza-Squiban, A., 2009.** Size-partitioning of an urban aerosol to identify particle determinants involved in the proinflammatory response induced in airway epithelial cells. *Particle and Fibre Toxicology* 2009, 6:10.
- Rau, J. A., 1986.** Residential wood combustion aerosol characterization as a function of size and source apportionment using chemical mass balance analysis. Ph.D. dissertation, Oregon Graduate Institute, Beaverton, OR.
- RGPH, 2014 :** Recensement Général de la Population et de l'Habitat - Côte d'Ivoire. Available from: http://www.ins.ci/n/documents/RGPH2014_expo_dg.pdf.
- Risom, L., Møller, P., Loft, S., 2005.** Oxidative stress-induced DNA damage by particulate air pollution. *Mutat. Res.* 592, 119–137.
- Roberts, G., Wooster, M. J. and Lagoudakis, E., 2009.** Annual and diurnal african biomass burning temporal dynamics, *Biogeosciences*, 6, 849-866.
- Roden, C. A., Bond, T. C., Conway, S. and Pinel, A. B. O., 2006.** Emission Factors and Real-Time Optical Properties of Particles Emitted from Traditional Wood Burning Cook stoves. *Environ. Sci. Technol.*, 40(21), 6750–6757.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Rodriguez, S. et al., 2007.** A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2217–2232.
- Ruellan, S. and Cachier, H., 2001.** Characterization of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmospheric Environment*, 35(2): 453–468.
- Russell, L. M., Maria, S. F. and Myneni, S. C. B., 2002.** Mapping organic coatings on atmospheric particles. *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1779.
- Salam, A., Bauer, H., Kassin, K., Ullah, S. M., Puxbaum, H., 2003.** Aerosol chemical characteristics of a megacity in Southeast Asia (Dhaka, Bangladesh). *Atmos Environ* 37:2517–2528.
- Salvador, P., Artíñano, B., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2012.** Evaluation of the changes in the Madrid metropolitan area influencing air quality: Analysis of 1999–2008 temporal trend of particulate matter. *Atmos. Environ.* 57, 175–185.
- Salvi, S.S., Nordenhall, C., Blomberg, A., et al., 2000.** Acute exposure to diesel exhaust increases IL-8 and GRO-alpha production in healthy human airways. *Am J Respir Crit Care Med* 161(2 Pt 1): 5507.
- Sané, Y., 2002.** La gestion des déchets à Abidjan : un problème récurrent et apparemment sans solution. *Revue africaine de gestion et d'évaluation environnementale*, vol.4, n°1, pp. 11–22.
- Sapek, A., 2013.** Ammonia Emissions from Non-Agricultural Sources, *Pol. J. Environ. Stud.*, 22, 63–70.
- Sauvage, B., Gheusi, F., Thouret, V., Cammas, J., Duron, J., Escobar, J., Mari, C., Mascart, P. and Pont, V., 2007.** Medium-range mid-tropospheric transport of ozone and precursors over Africa: two numerical case studies in dry and wet seasons. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(20), 5357–5370.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T., 2002a.** Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1–C32 organic compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology* 36: pp. 1169–1180.
- Schins, R. P. F., Light body, J. H., Borm, P. J. A., Shi, T., Donaldson, K. and Stone, V., 2004.** Inflammatory effects of coarse and fine particulate matter in relation to chemical and biological constituents. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 195(1):1–11.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H. J., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H. M., Giesen, K.-P., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D. and Puxbaum, H., 2001.** Results of the “Carbon Conference” International Aerosol Carbon Round Robin Test Stage I, *Atmos. Environ.* 35 :2111–2121.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M. O., Maenhaut, W. and Sarda-Esteve, 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.
- Scorer, R. S., 1990.** Meteorology of air pollution. Implication for the environment and its future. Horwood Publ, 160 p.
- Seinfeld, J. H. et Pandis, S.N., 1998.** Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Sharma, S., Kelly, T.K. and Jones, P.A., 2010.** Epigenetics in cancer. *Carcinogenesis* 31, 27-36.
- Sharp, J.H., 1973.** Total organic carbon in seawater-comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion. *Marine Chemistry*, 1, pp 211-229.
- Shi, T., Knaapen, A., Begerow, J., Birmili, W., Borm, P., & Schins, R., 2003.** Temporal variation of hydroxyl radical generation and 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine formation by coarse and fine particulate matter. *Occup Environ Med*, 60, 315–321.
- Sies, H., 1991.** Oxidative stress: from basic research to clinical application. *Am J Med* 91, 31S-38S.
- Slingo, A., et al., 2006.** Observations of the impact of a major saharan dust storm on the atmospheric radiation balance. *Geophysical Research Letter*, 33. 23, 32, 63, 66, 117.
- Snow, S.J., Cheng, W., Wolberg, A.S., Carraway, MS., 2014.** Air pollution upregulates endothelial cell procoagulant activity via ultrafine particle-induced oxidant signaling and tissue factor expression. *Toxicol. Sci.* 140: 83–93. *Haemost.* 77: 1129–1136.
- Squadrito, G. L., Cueto, R., Dellinger, B. and Pryor, W. A., 2001.** Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. *Free Radic. Biol. Med.* 31, 1132–1138.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Stull, R.B.,1988.** An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston and London, 666 p.
- Sun, T., Che, H., Qi, B., Wang, Y., Dong, Y., Xia, X., Wang, H., Gui, K., Zheng, Y., Zhao, H., Ma, Q., Du, R. and Zhang, X., 2017.** Aerosol optical characteristics and their vertical distributions under enhanced haze pollution events: effect of the regional transport of different aerosol types over eastern China, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R. and Gac, J.Y., 1992.** Sahara dust in the Amazon basin. *Tellus ser. B* 44, 133-149.
- Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyakawa, T., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Allan, J.D., Weber, R.J., 2005.** Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with Other Aerosol Instruments. *Aerosol Science and Technology* 39, 760-770.
- Tegen, I., Harrison, S. P., Kohfeld, K. E. and Prentice, I. C., 2002.** Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from a model study. *J. Geophys. Res.*, 107, 4576.
- Tegen, I., Werner, M., Harrison, S.P. and Kohfeld, K.E., 2004.** Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L05105.
- Teng, X., Hu, Q., Zhang, L., Qi, J., Shi, J., Xie, H., et al.,2017.** Identification of major sources of atmospheric NH₃ in an urban environment in northern China during wintertime. *Environmental Science & Technology*, 51(12), 6839–6848.
- Thannickal, V.J., Fanburg, B.L., 2000.** Reactive oxygen species in cell signaling. *Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.* 279, L1005 LP-L1028.
- Tripti, P., Saraswat, R.K., Vyoma, S., Anita, L. and Kumari Maharaj K., 2013.** Characterization of organic and elemental carbon in PM_{2.5} aerosols at Agra, India. *Research Journal of Recent Sciences* ISSN 2277-2502., 2013.
- Tummon, F., Solmon, F., Liousse, C. and Tadross, M., 2010.** Simulation of the direct and semi direct aerosol effects on the southern Africa regional climate during the biomass burning season, *J. Geophys. Res.*, 115, D19206.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Turpin, B. J., Cary, R. A. and Huntzicker, J. J., 1990.** Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *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. *Atmospheric Environment*, 25, 207-215.
- Turpin, B.J., Lim, H.J., 2001.** Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610.
- Ung, A., Pascal, M., Chanel, O., et al., 2012.** Comment réaliser une évaluation de l'impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine ? Guide méthodologique. Saint-maurice : Institut de veille sanitaire 2012.
- United Nations, 2019.** Rapports clés sur l'action climatique, sur l'économie climatique, et sur les questions faisant ressortir l'impact des changements climatique et des solutions pour le climat. Available from <https://www.un.org/fr/climatechange/reports.shtml> (aCCESED 05/02/2019).
- Usher, C., Michel, A. and Grassian, V., 2003.** Reactions on Mineral Dust. *Chem. Rev*, 103, 4883-4939. Vakharia, D., Liu, N., Pause, R., Fasco, M., Bessette, E., Zhang, Q., et al. (2001). Effect of Metals on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Induction of CYP1A1 and CYP1A2 in Human Hepatocyte Cultures. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 170, 93–103.
- Uzu, G. et al., 2011.** In vitro assessment of the pulmonary toxicity and gastric availability of lead-rich particles from a lead recycling plant. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7888–7895.
- Val, S., Liousse, C., Doumbia, E. H. T., Galy-Lacaux, C., Cachier, H., Marchand, N., Badel, A., Gardrat, E., Sylvestre, A. and 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(1), 10.
- Val, S., Martinon, L., Cachier, H., Yahyaoui, A., Marfaing, H., Baeza-Squiban, A., 2011.** Role of size and composition of traffic and agricultural aerosols in the molecular responses triggered in airway epithelial cells. *Inhal Toxicol* 23(11):627–640.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M.T., Mazur, M., Telser, J., 2007.** Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *Int J Biochem Cell Bio.* 39(1):44-84.
- Vallius, M., Janssen, N.A.H., Heinrich, J., Hoek, G., Ruuskanen, J., Cyrys, J., Van Grieken, R., de Hartog, J.J., Kreyling, W.G., Pekkanen, J., 2005.** Sources and elemental composition of ambient PM_{2.5} in three European cities. *Sci. Total Environ.* 337, 147–162.
- Van der Werf, G. R., 2008.** GFED2 updates for 2005—2008.<http://www.falw.vu/~gwerf/GFED/index.html>.
- Van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Kasibhatla, P. S. and Arellano Jr., A. F., 2006.** Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3423–3441.
- Van der Werf, G. R., Randerson, J.T., Giglio, L., Collatz, G. J., Mu, M., Kasibhatla, P. S., Morton, D. C., DeFries, R. S., Jin, Y. and van Leeuwen, T. T., 2010.** Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11707–11735.
- Van Marle, M. J. E., Kloster, S., Magi, B. I., Marlon, J. R., Daniaux, A.-L., Field, R. D., Arneeth, A., Forrest, M., Hantson, S., Kehrwald, N. M., Knorr, W., Lasslop, G., Li, F., Mangeon, S., Yue, C., Kaiser, J. W. and van der Werf, G. R., 2017.** Historic global biomass burning emissions for CMIP6 (BB4CMIP) based on merging satellite observations with proxies and fire models (1750–2015). *Geosci. Model Dev.*, 10, 3329-3357.
- Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V.M., Hillamo, R., Aarnio, P. and Koskentalo, T., 2002.** Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.* 36: 3183–3193.
- Wallace, B. and Purcell, M., 2003.** Minimizing Your Instrument Background for Total Organic Carbon Analysis, Tekmar Application Note -007.
- 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 Creactive protein levels but not cardiovascular outcomes in the Cardiovascular Health Study. *Hum. Genet.* 122, 485–494.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Wang, L. T., Wei, Z., Yang, J., Zhang, Y., Zhang, F. F., Su, J., Meng, C. C. and Zhang, Q., 2013.** The 2013 severe haze over the southern Hebei, China: model evaluation, source apportionment, and policy implications, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 13, 28395–28451.
- Wang, Y., Cheng, K., Wu, W., Tian, H., Yi, P., Zhi, G., Fan, J., Liu, S., 2017.** Atmospheric emissions of typical toxic heavy metals from open burning of municipal solid waste in China. *Atmos. Environ.* 152, 6–15.
- Wangersky, P.J.,1993.** Dissolved Organic Carbon Methods - a Critical-Review. *Mar. Chem.* 41: 61-74.
- Washington, R., Todd, M., Middleton, N.J., et al., 2003.** Dust storm source areas determined by the total ozone monitoring spectrometer and surface observations. *Ann Assoc Am Geogr* 93:297–313.
- Watson, J.G., 2002.** Visibility: Science and Regulation. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 52: 628–713.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Lowenthal, L.C., Pritchett, C.A., Frazier, C.A., Neuroth, G.R. and Robbins, R., 1994.** Differences in the carbon composition of source profiles for diesel- and gasoline powered vehicles. *Atmos. Environ.*, 28, 2493-2505.
- Weibel, E.R., Sapovale, B., Filoche, M., 2005.** Design of peripheral airways for efficient gas exchange. *Resp. Physiol. & Neurobiol.*148:3–21.
- Weichenthal, S., Crouse, D.L., Pinault, L., Godri-Pollitt, k., Lavigne, E., Evans, G., Van Donkelaar, A., Martin, R.V., Burnett, R.T., 2016a.** Oxidative burden of fine particulate air pollution and risk of cause-specific mortality in the Canadian Census Health and Environment Cohort (CanCHEC). *Environ Res* 146:92–99, PMID: 26745732.
- Weichenthal, S., Lavigne, E., Evans, G., Godri-Pollitt, K.J., Burnett, R., 2016b.** PM2.5 and risk of emergency room visits for respiratory illness : Effect modification by oxidative potential. *Am., J. Respir. Grit. Care Med.*94,577-586.
- Whitby, K.T., Cantrell, B., 1976.** Fine particles, in *International Conference on Environmental Sensing and Assessment*, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers.
- White, W. H. and Roberts, P. T., 1977.** On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the Los Angeles air basin. *Atmos. Environ.* 11, 803-812.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Whitehead, J.D., Longley, I.D. and Gallagher, M.W., 2007.** Seasonal and diurnal variation in atmospheric ammonia in an urban environment measured using a quantum cascade laser absorption spectrometer. *Water Air Soil Pollut.* 183: 317–329.
- WHO (World Health Organization) 2006.** Air Quality Guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- WHO (World Health Organization), 2014.** 7 million premature deaths annually linked to air pollution. Media Centre news release. Geneva: World Health Organization. (<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/airpollution/en/> (accessed 30 October 2014, accessed 2 April 2015).
- WHO Regional Office for Europe. 2013** Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project Technical Report.
- Wiedinmyer, C., Yokelson, R.J., Gullett, B.K., 2014.** Global Emissions of Trace Gases, Particulate Matter, and Hazardous Air Pollutants from Open Burning of Domestic Waste. *Environ. Sci. Technol.* 48, 9523–9530.
- Wolf, R., Slowik, J. G., Schaupp, C., Amato, P., Saathoff, H., Möhler, O., Prevot, A. S. H. and Baltensperger, U., 2015.** Characterization of ice-nucleating bacteria using on-line electron impact ionization aerosol mass spectrometry. *J. Mass. Spectrom.* 50, 662–671.
- Xie, Y., Zhang, X., Xu, Q. and Zhang, C., 2013.** Shouru Fenpei.” In *China Minsheng Fazhan Baogao*, edited by Y. Xie, X. Zhang, and J. Li, chap. 2. Zurich, Switzerland: Peking University Press.
- Xu, H., Léon J.F., Liousse, C., Guinot, B., Yoboué, V., Akpo, A.B., Adon, J., Ho, K.F., Hang Ho, S. S., Li, L., Gardrat, E., Shen, Z., Cao, J., 2019.** Personal exposure to PM_{2.5} emitted from typical anthropogenic sources in Southern West Africa (SWA): Chemical characteristics and associated health risks. *Atmos. Chem. Phys.* Submitted.
- Xu, H., Léon, J.F., Liousse, C., Guinot, B., Yoboué, V., Akpo, A. B., Adon, J., Ho, K. F., Ho, S. S. H., Li, L., Gardrat, E., Shen, Z. and Cao, J., 2018.** Personal exposure to PM_{2.5} emitted from typical anthropogenic sources in Southern West Africa (SWA): Chemical characteristics and associated health risks, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Yatkin, S. and Bayram, A., 2008.** Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey, *Chemosphere*, 71(4), 685–696.
- Ying, Z., Xu, X., Bai, Y., Zhong, J., Chen, M., Liang, Y., et al., 2014.** Long-term exposure to concentrated ambient PM_{2.5} increases mouse blood pressure through abnormal activation of the sympathetic nervous system: a role for hypothalamic inflammation. *Environ. Health Perspect.* 122, 79–86.
- Young, I. S., 2001.** Antioxidants in health and disease. *J. Clin. Pathol.*, 54(3), 176–186.
- Zender, C., Bian, H. and Newman, D., 2003a.** The mineral dust entrainment and deposition (dead) model: Description and global dust distribution. *J. Geophys. Res.*, 108, 4416.
- Zhang, H.Y., 2005.** One-compound-multiple-targets strategy to combat Alzheimer's disease. *FEBS Lett* 579: 5260-5264
- Zhang, J. J., Chen, H., Chen, M. J., Wang, H., Song, X. X., Feng, Z. Y., 2016a.** Construction and application of a gene silencing system using a dual promoter silencing vector in *Hypsizygus marmoreus*. *J Basic Microbiol* 56:1–9.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M. and Worsnop, D. R., 2007.** Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13801.
- Zhang, Q., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R. and Jimenez, J. L., 2005.** Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(12), 3289–3311.
- Zhang, S.M., Zhang, X.L., Chang, C., Yuan, Z.Y., Wang, T., Zhao, Y., Yang, X.T., Zhang, Y.T., La, G.X., Wu, K., Zhang, Z.M., Li, X.Z., 2016b.** Improvement of tolerance to lead by filamentous fungus *Pleurotus ostreatus* HAU-2 and its oxidative responses. *Chemosphere* 150:33–39.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Zhao, P.S., Dong, F., He, D., Zhao, X.J., Zhang, X.L., Zhang, W.Z., Yao, Q. and Liu, H.Y., 2013.** Characteristics of Concentrations and Chemical Compositions for PM_{2.5} in the Region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China. *Atmos. Chem. Phys.* 13 : 4631–4644.
- Zoro, E.G., 2001.** Apports de l'information géographique dans l'élaboration d'un indicateur de développement urbain : Abidjan et l'île de Montréal. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, 123.

Références Bibliographiques

ANNEXES

Annexe A : Protocole d'analyse réalisé pour le WSOC

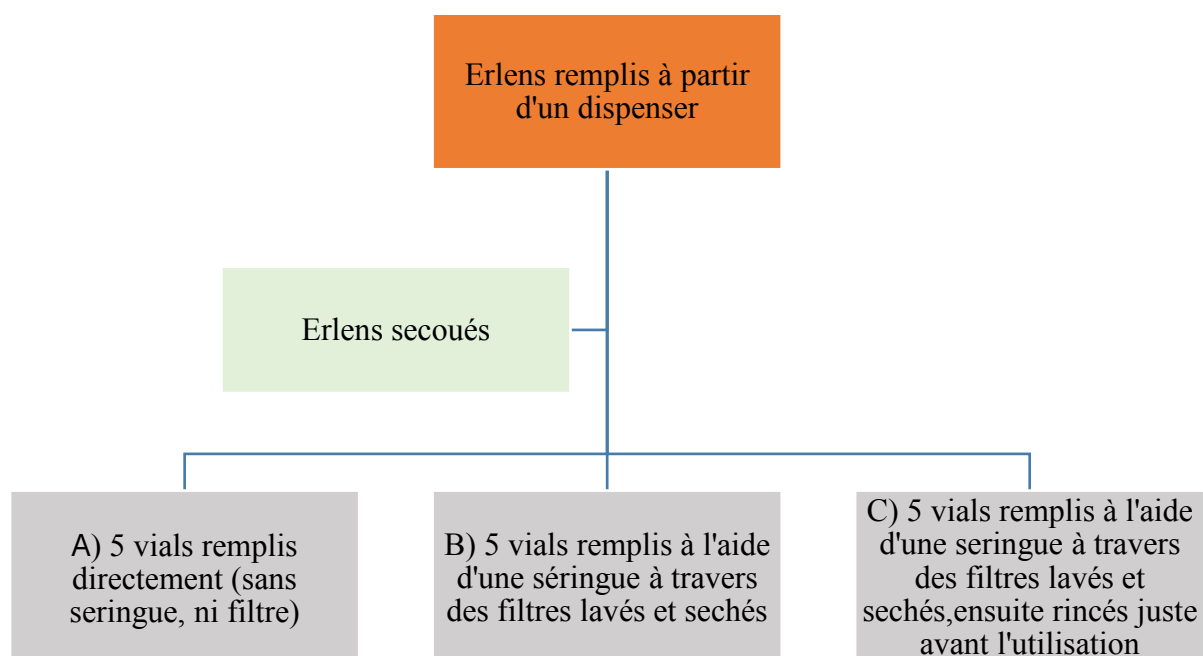
Tableau A1: dispositif utilisé pour l'analyse de WSOC au LA

EQUIPEMENT	MATERIELS	PRODUITS
✓ Analyseur COT Sievers M9 (nouvelle génération) ✓ Passeur automatique GE. ✓ Distributeur d'eau ultra pure (ELGA/MAXIMA) ✓ Four pour étuvage de la verrerie + Etuve ✓ Four Programmeur (30-3000°C) ✓ Secoueur	✓ Erlenmeyers 50ml+bouchon PYREX pour la mise en solution ✓ Vials ✓ Seringue en verre/métal de 30ml ✓ Aiguilles inox ✓ Filtres Acrodisc/PTFE de 25 mm de diameter ✓ Flacons pyrex « COT » adaptés au passeur d'échantillons de l'analyseur munis de bouchons septum ✓ Fioles jaugées pour la confection des standards ✓ Dispenser d'eau (distribution rapide de volume liquide prédéfini) ✓ Balance électronique ✓ Sabot (capsule) de pesée ✓ Spatule ✓ Entonnoir à solide ✓ Pipette...	✓ Phtalate de potassium (Etalons de calibration) ✓ Saccharose - Acide Phosphorique ✓ Persulfate d'ammonium

LES TESTS REALISES

Avant de commencer l'analyse des échantillons avec cet appareil récemment acquis, nous avons jugé primordial et nécessaire de déterminer les sources de contaminations. Dans ce but plusieurs expériences ont été réalisées. La première étape a consisté à identifier les paramètres et accessoires susceptibles de contaminer nos échantillons, et à les éliminer. La première expérience a été réalisée sur les deux types de filtres seringues (PES et Nalgène):

EXPERIENCE 23/01/2018 : Test filtre seringue PES



A) Vials remplis directement					
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	36.5	40.7	42.6	36.3	118
Contamination					

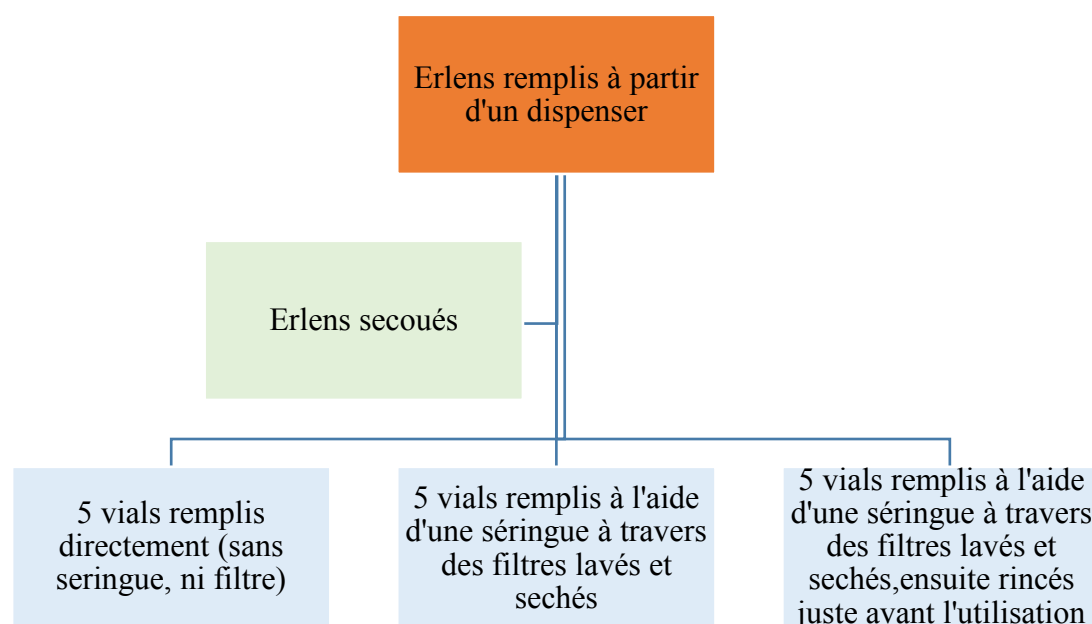
Annexes

	B) Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	541	196	654	298	341

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	45,9	57,8	58	42,2	44,1

Meilleurs résultats de TOC pour lesquels des filtres et seringues sont lavés juste avant utilisation, en effet les seringues les filtres et l'étuves constituent une source de contamination. Ils doivent être lavés juste avant toute utilisation

EXPERIENCE 18/01/2018 : Test filtre seringue NALGENE 0.2 µm (filtre envoyé par Hélène)



Annexes

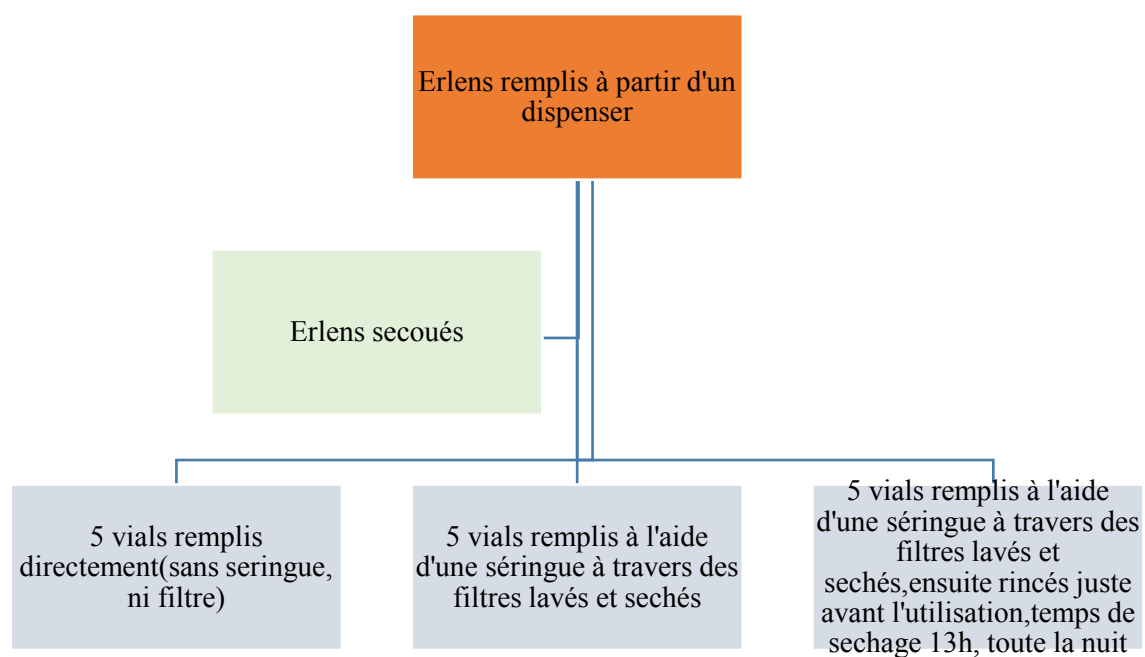
	Vials remplis directement				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	33,8	95,8	45,2	108	118
Contamination					
	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	541	196	654	298	341
	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation, l'utilisation, temps de séchage 13h, toute la nuit.				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	45,9	57,8	58	42,2	44,1

*Meilleurs résultats des TOC pour lesquels des filtres et seringues sont lavés juste avant utilisation.

EXPERIENCE 23/01/2018 Test filtre seringue Sartorius PES 0.22µm (acheté par Éric)

EXPERIENCE 1_ effet de l'étuve, rincage.

Annexes



Vials remplis directement

Vials No	1	2	3	4	5
TOC(ppb)	36.5	40.7	42.6	36.3	37.0

Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés

Vials No	1	2	3	4	5
TOC	359	188	191	210	345

Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation, l'utilisation, temps de séchage 13h, toute la nuit

Vials No	1	2	3	4	5
TOC	45,9	45.8	47.1	36.9	31.9

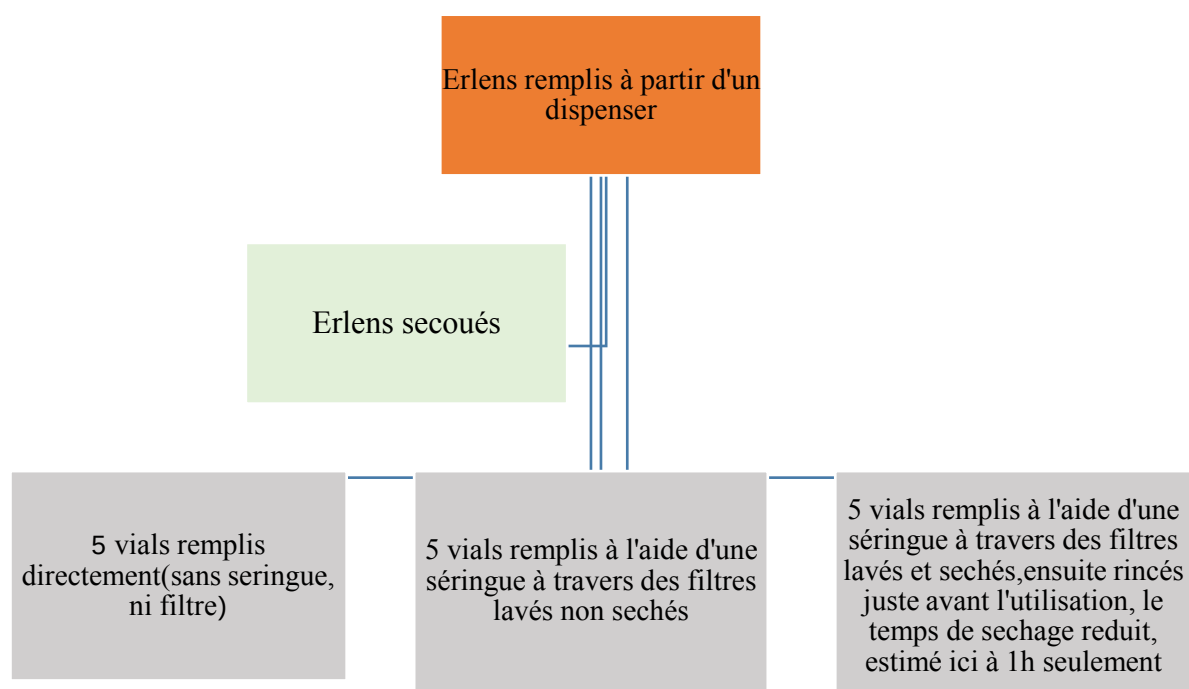
Annexes

*Meilleurs résultats des TOC pour lesquels des filtres et des seringues sont rincés juste avant utilisation.

*Impact de l'étuve, apport de OC solubles addictifs du four, pendant le séchage.

*nécessité du rinçage juste avant utilisation des filtres seringues quel que soit la nature (NALGENE ou Sartorius).

EXPERIENCE 2 _temps du séchage à l'étuve



Vials remplis directement					
Vials No	1	2	3	4	5
TOC(ppb)	88	49.2	35.3	38.6	41.8

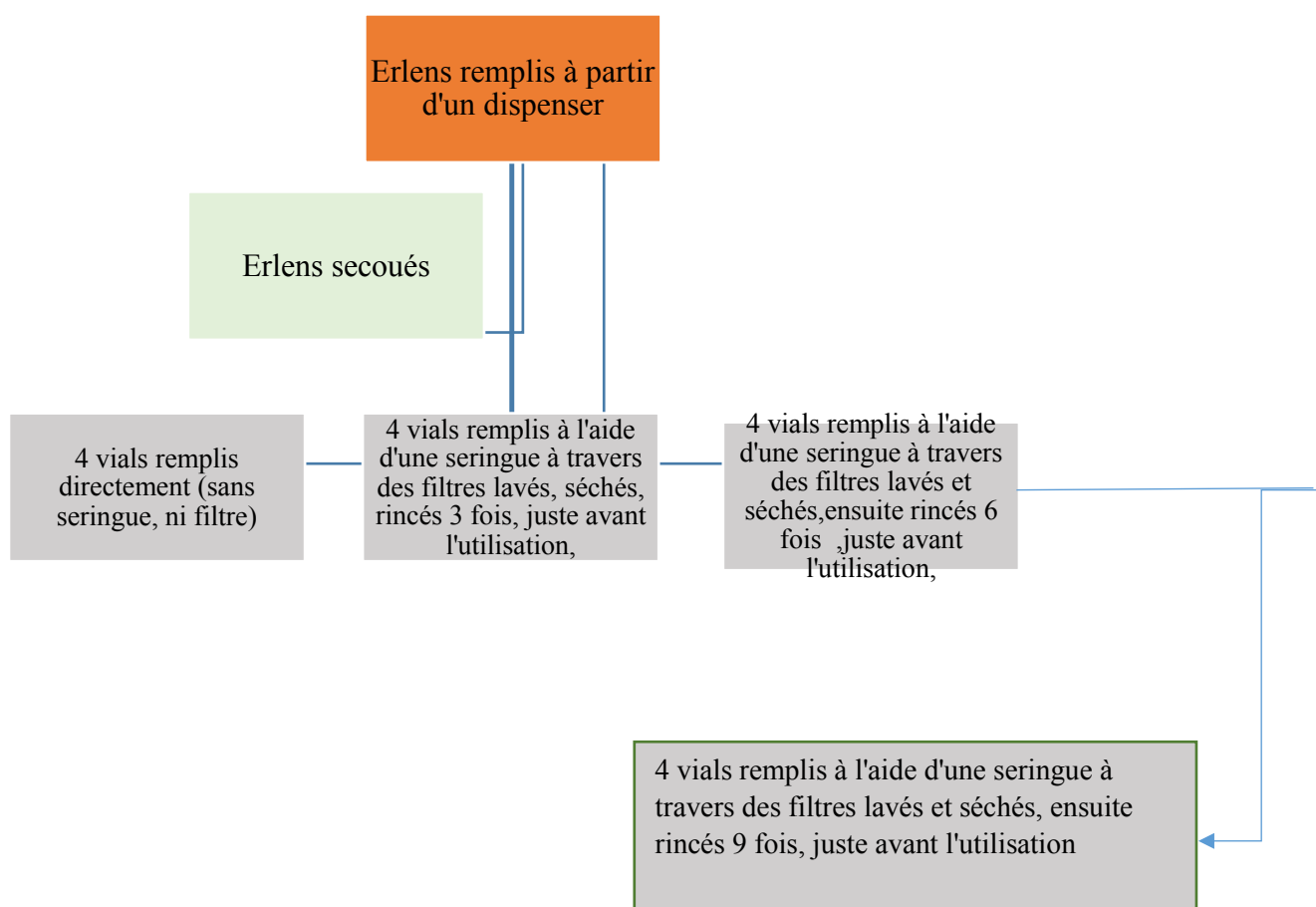
Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés non séchés					
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	78.2	90.2	102	73.0	87.0

Annexes

Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincés avant utilisation, l'utilisation. Temps de séchage 1h,					
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	56.9	55.2	36.0	53.4	50.4

**Le rinçage des filtres et des seringues juste avant l'utilisation, semble avoir un effet escompté sur des filtres seringues, toutefois ceux-ci doivent être bien sécher à l'étuve avant d'être rincés

EXPERIENCE 3 _ nombre de fois de rinçage de filtre, après séchage à l'étuve



Annexes

	Vials remplis directement sans seringue, ni filtre			
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	25.2	24.4	41.5	27.3

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés, séchés, ensuite rincés 3 fois juste avant l'utilisation			
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	36.0	41.2	46.3	38.5

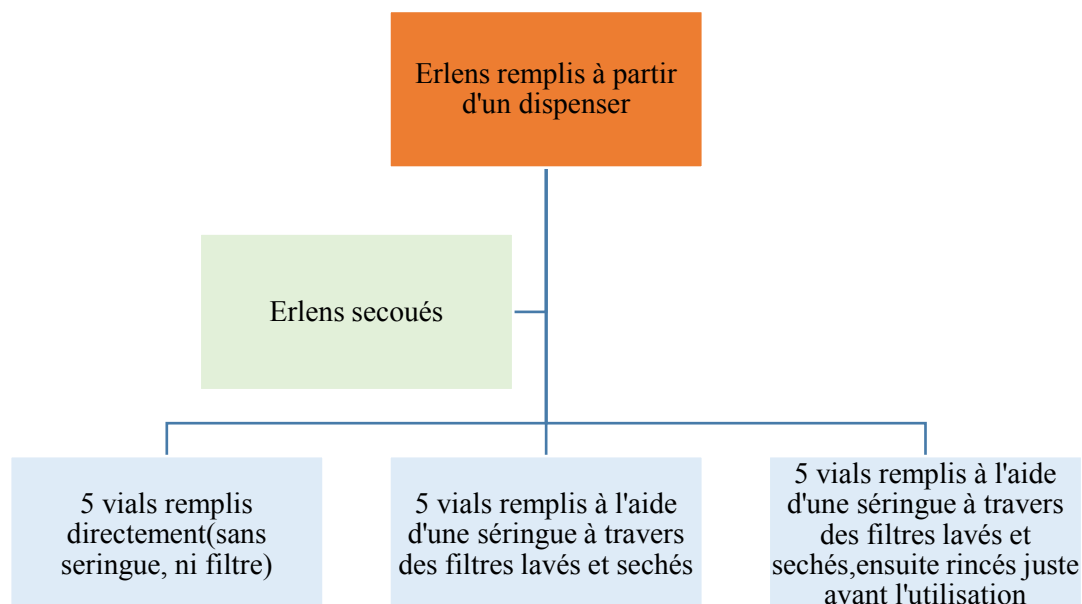
	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés, séchés, ensuite rincés 6 fois juste avant l'utilisation			
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	41.1	44.2	44.5	47.9

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés, séchés, ensuite rincés 9 fois juste avant l'utilisation			
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	41.9	39.8	44.5	44.4

*** Pas de variation, le rinçage 3 fois en moyenne, après séchage à l'étuve semble être suffisant avant l'utilisation des filtres seringue.

NB : les filtres seringues et les seringues sont emballés dans du papier alu ouvert, lors du séchage à l'étuve, afin d'atténuer toute contamination.

EXPERIENCE 18/01/2018 ! Test filtre seringue NALGENE 0.2 µm (filtre envoyé par Hélène)



	Vials remplis directement				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	33,8	95,8	45,2	108	118

Contamination

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	541	196	654	298	341

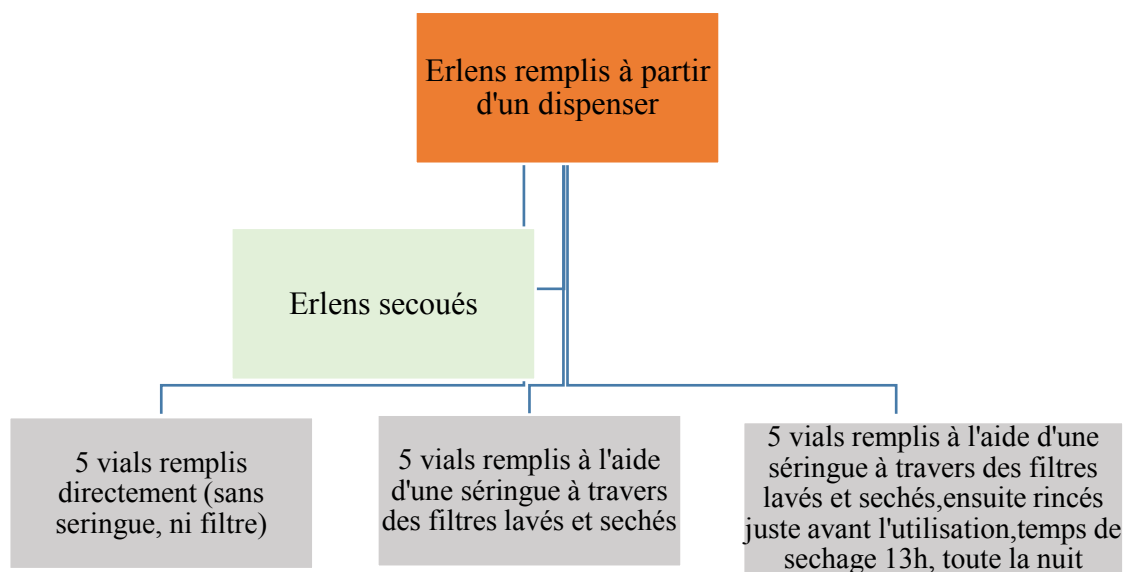
	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation, temps de séchage 13h, toute la nuit.				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	45,9	57,8	58	42,2	44,1

Annexes

*Meilleurs résultats des TOC pour lesquels des filtres et seringues sont lavés juste avant utilisation

EXPERIENCE 23/01/2018 Test filtre seringue Sartorius PES 0.22µm (acheté par Éric)

EXPERIENCE 1_ effet de l'étuve, rincage .



	Vials remplis directement				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC(ppb)	36.5	40.7	42.6	36.3	37.0

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	359	188	191	210	345

Annexes

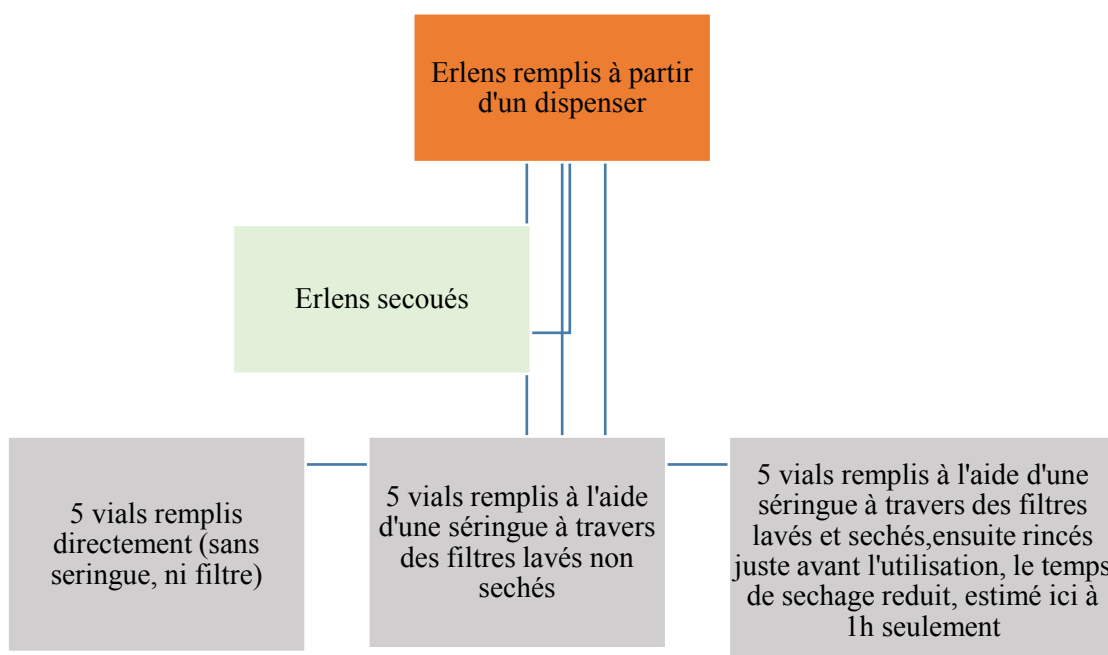
Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation, temps de séchage 13h, toute la nuit					
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	45,9	45.8	47.1	36.9	31.9

*Meilleurs résultats des TOC pour lesquels des filtres et des seringues sont rincés juste avant utilisation.

*Impact de l'étuve, apport de OC solubles addictifs du four, pendant le séchage.

*nécessité du rinçage juste avant utilisation des filtres seringues quel que soit la nature (NALGENE ou Sartorius)

EXPERIENCE 2 _ temps du séchage à l'étuve



Annexes

	Vials remplis directement				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC (ppb)	88	49.2	35.3	38.6	41.8

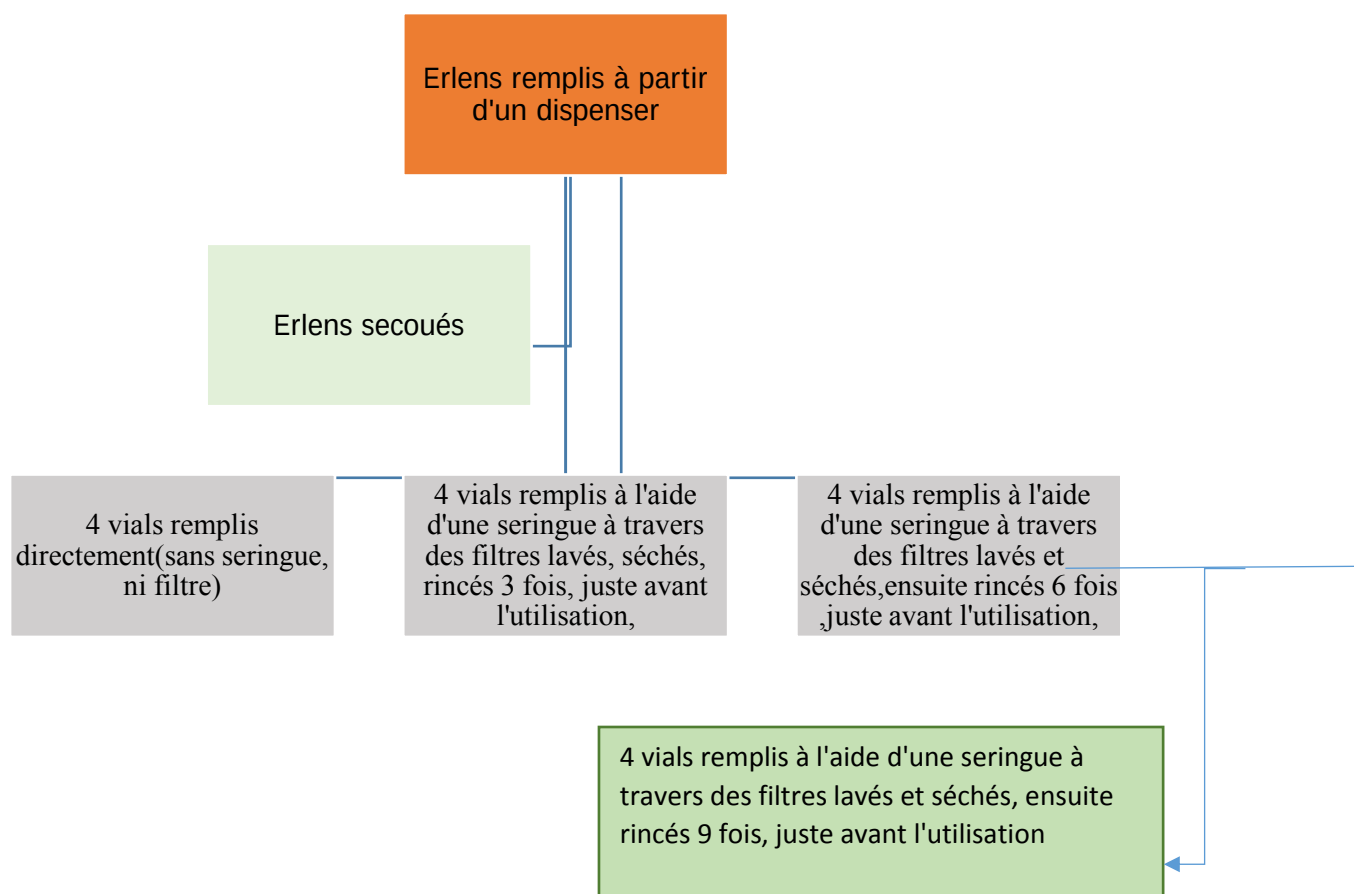
	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés non séchés				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	78.2	90.2	102	73.0	87.0

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation, l'utilisation. Temps de séchage 1h,				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	56.9	55.2	36.0	53.4	50.4

**Le rinçage des filtres et des seringues juste avant l'utilisation, semble avoir un effet escompté sur des filtres seringues, toutefois ceux-ci doivent être bien sécher à l'étuve avant d'être rincés.

EXPERIENCE 3 _nombre de fois de rinçage de filtre, après séchage à l'étuve

Annexes



Vials remplis directement sans seringue, ni filtre

Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	25.2	24.4	41.5	27.3

Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés, séchés, ensuite rincés 3 fois juste avant l'utilisation

Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	36.0	41.2	46.3	38.5

Annexes

Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés, séchés, ensuite rincés 6 fois juste avant l'utilisation				
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	41.1	44.2	44.5	47.9

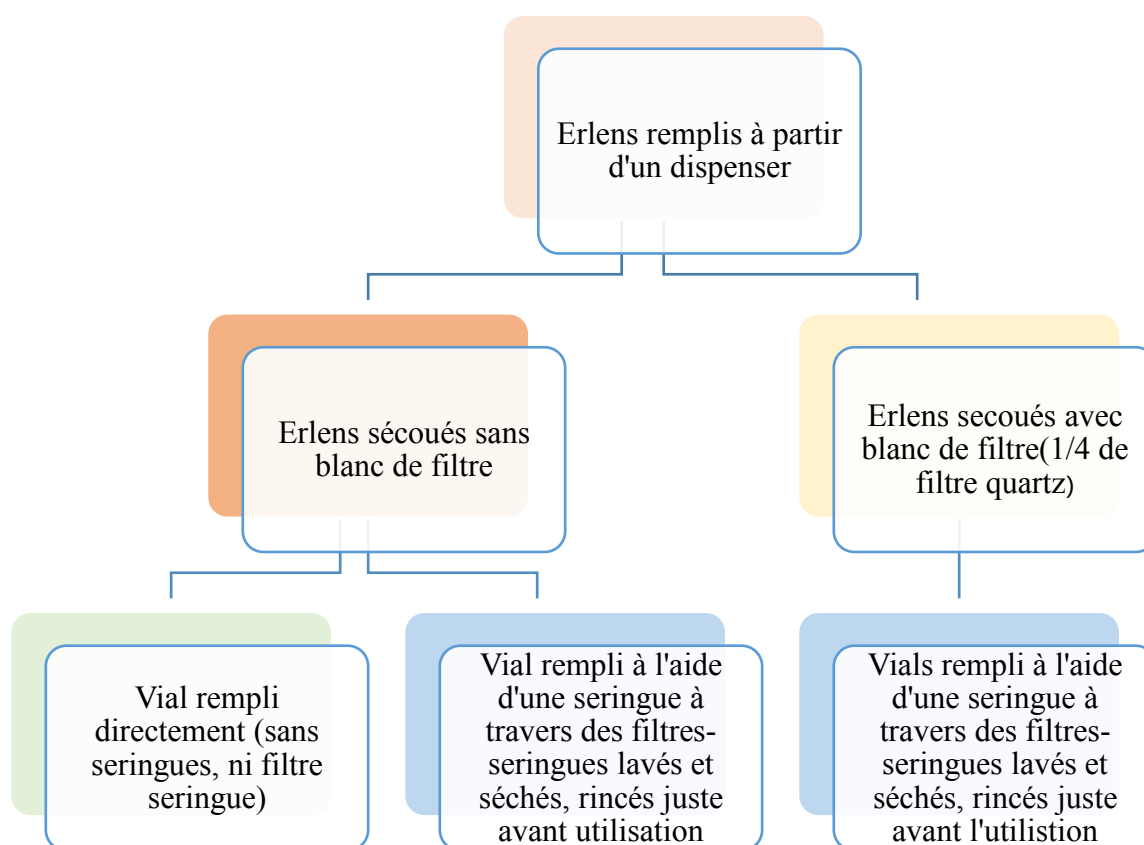
Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés, séchés, ensuite rincés 9 fois juste avant l'utilisation				
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	41.9	39.8	44.5	44.4

*** Pas de variation, le rinçage 3 fois en moyenne, après séchage à l'étuve semble être suffisant avant l'utilisation des filtres seringue.

NB : les filtres seringues et les seringues sont emballés dans du papier alu ouvert, lors du séchage à l'étuve, afin d'atténuer toute contamination.

EXPERIENCE 02/02/2018 Test filtre-seringue Sartorius PES 0.22µm, solution blanc de filtre.

Des filtres en quartz, brûlés à 480°C pendant 48h (29-31/01/18), et trempés dans 25ml d'eau ultra pure à l'intérieur des erlenmeyers, puis secoués pendant 12 h au minimum, ont été analysés selon le protocole établi. Des valeurs en TOC issues de cette analyse sont consignées dans les tableaux ci-dessous.



RESULTATS

-Tableau 1

Vial remplis directement (sans seringues, ni filtre seringue), d'une solution ne contenant pas de blanc filtre					
Vial No	1	2	3	4	5
TOC (ppb)	52.9	37.8	35.4	36.6	34.2

-Tableau 2

Vial rempli, à l'aide d'une seringue à travers des filtres-seringues lavés et séchés, puis rincés juste avant utilisation, d'une solution ne contenant pas de blanc filtre.					
Vial No	1	2	3	4	5
TOC	41.8	45.5	46.5	44.4	42.3

-Tableau 3

Vial rempli, à l'aide d'une seringue à travers des filtres-seringues lavés et séchés, puis rincés juste avant utilisation, d'une solution de blanc de filtre.					
Vial No	1	2	3	4	5
TOC	54.5	63.6	59.1	47.8	48.0

**Ces différents tableaux mettent en exergue non seulement, les artefacts liés à l'utilisation des seringues et des filtres-seringues (lavages, séchages à l'étuve...) [voir Tableaux 1&2, et Tableaux 3 & 4], mais aussi la contribution en TOC des blancs de filtres (Tableau 1&3, et Tableau 2 &4).

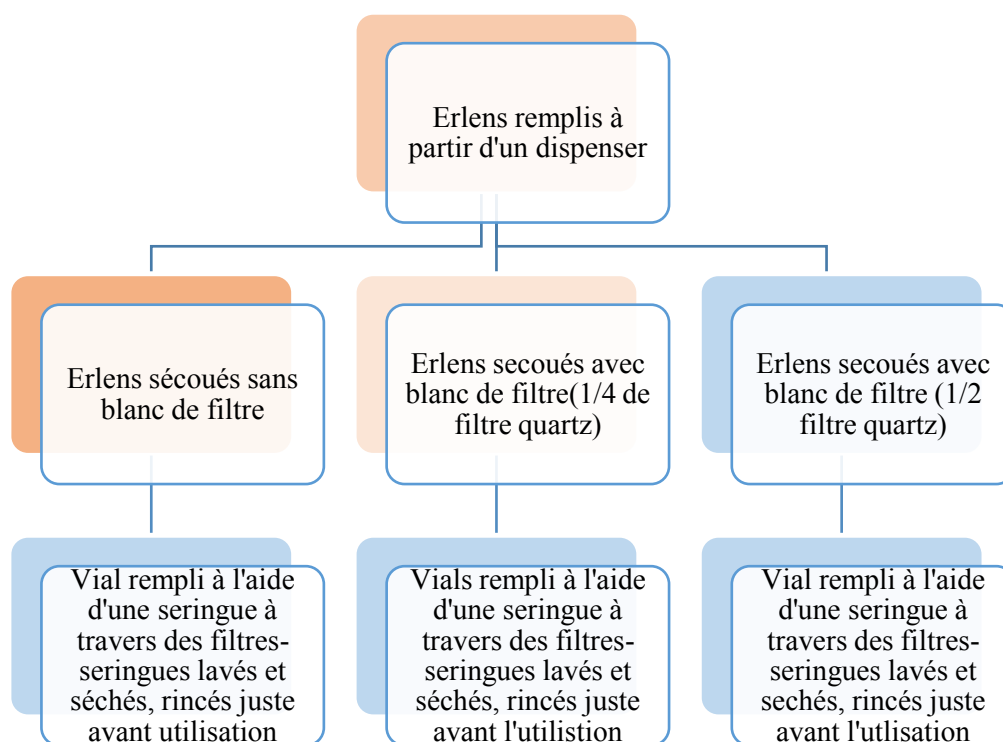
**les valeurs en TOC des solutions remplies à l'aide de seringue à travers des filtres-seringues sont toutes supérieures à celles remplies directement, impact des seringues et des filtres-seringues.

**les valeurs en TOC des solutions contenant des blancs de filtres sont toutes supérieures à celles qui n'en contiennent pas, (tableau 3>tableau 2 > tableau 1).

Une seconde, ou troisième analyse est nécessaire pour mieux apprécier les valeurs en TOC des blancs de filtres.

EXPERIENCE : rinçage de filtre seringue, solution blanc de filtre.

Ces tests sont donc comparés à ceux réalisés le 02/02/2018, pour mieux apprécier, les valeurs des blancs de filtre. Ces deux tests ont été réalisés dans les mêmes conditions, seulement il faut noter une petite modification (nuance) au niveau du rinçage des filtres-seringues. A la première expérience (02/02/2018), tous les filtres-seringues sont rincés d'abord après séchage avant de les utiliser individuellement, tandis qu'au cours du test du 7/02/2018, chaque filtre seringue rincé, est utilisé immédiatement avant de rincer le suivant. Des $\frac{1}{2}$ filtres sont également analysés en comparaison des $\frac{1}{4}$ de filtres. Des valeurs en TOC issues de ces analyses sont consignées dans les tableaux ci-dessous.



RESULTATS

-Tableau 1

Vial rempli, à l'aide d'une seringue à travers des filtres-seringues lavés et séchés, puis rincés juste avant utilisation, d'une solution ne contenant pas de blanc filtre.

Vial No	1	2	3	4	5
TOC (Test du 07/02/18)	27,3	38,5	28,8	29,3	29,3
TOC(Test du 02/02/18)	41.8	45.5	46.5	44.4	42.3

- Tableau 2

Vial rempli, à l'aide d'une seringue à travers des filtres-seringues lavés et séchés, puis rincés juste avant utilisation, d'une solution de blanc de filtre.(1/4 filtre).

Vial No	1	2	3	4	5
TOC (Test du 07/02/18)	37,2	42,1	40,2	45,1	39,5
TOC (Test du 02/02/18)	41.8	45.5	46.5	44.4	42.3

-Tableau 3

Vial rempli, à l'aide d'une seringue à travers des filtres- seringues lavés et séchés, puis rincés juste avant utilisation, d'une solution de <u>blanc de filtre</u>. (1/2 Filtre)					
Vial No	1	2	3	4	5
TOC	54.5	63.6	59.1	47.8	48.0
07/02/2018					

**meilleurs résultats, pour chaque filtre rincé et utilisé immédiatement, avant le rinçage du second.

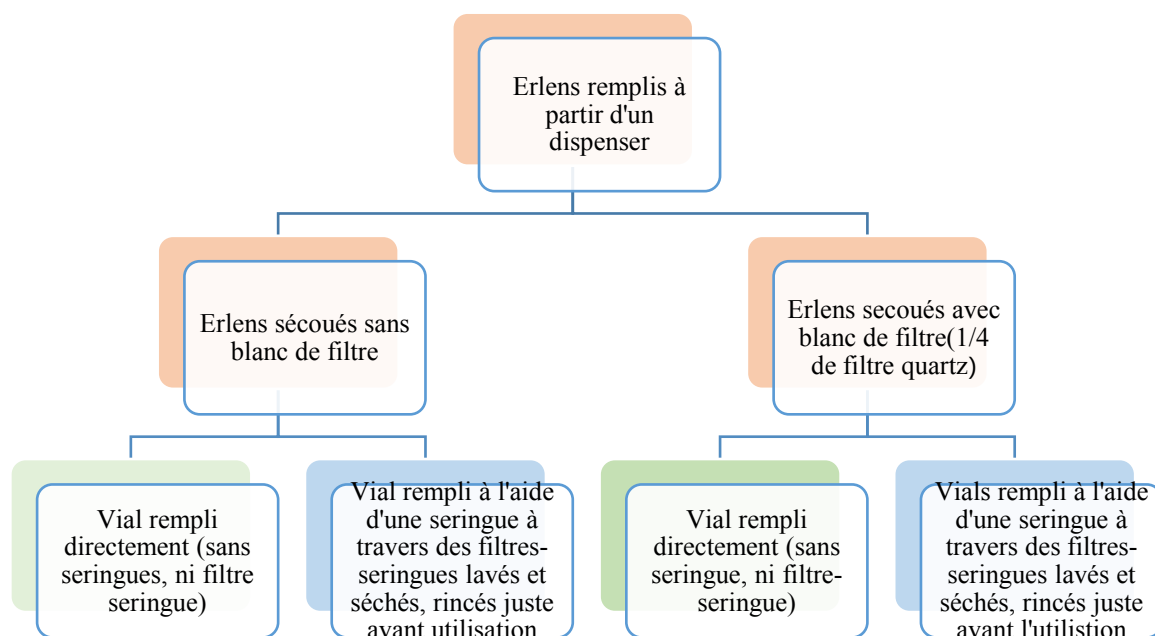
**les valeurs en TOC des solutions remplies à l'aide de seringue à travers des filtres-seringues sont toutes supérieures à celles remplies directement, impact des seringues et des filtres-seringues.

**les valeurs en TOC des solutions contenant des blancs de filtres sont toutes supérieures à celles qui n'en contiennent pas, (>tableau 2 > tableau 1).

** des valeurs en TOC des solutions contenant des ½ blancs filtres sont toutes supérieures à celle qui en contiennent que ¼.

EXPERIENCE 02/02/2018 Test filtre-seringue Sartorius PES 0.22µm, solution blanc de filtre.

Des filtres en quartz, brûlés à 480°C pendant 48h (29-31/01/18), et trempés dans 25ml d'eau ultra pure à l'intérieur des erlenmeyers, puis secoués pendant 12 h au minimum sur un mélangeur, ont été analysés selon le protocole préétabli. En parallèle, des solutions d'eau ultra pure (dont les valeurs en TOC, plus ou moins connues) ont été aussi analysées dans les mêmes conditions. Des valeurs en TOC issues de l'analyse de ces solutions sont consignées dans les tableaux ci-dessous.



RESULTATS

-Tableau 1

Vial remplis directement (sans seringues, ni filtre seringue), d'une solution ne contenant pas de blanc filtre						Témoin1 : même condition mais, non secoué
Vial No	1	2	3	4	5	6
TOC	52.9	37.8	35.4	36.6	34.2	49.3

- Tableau 2

Vial rempli, à l'aide d'une seringue à travers des filtres- seringues lavés et séchés , puis rincés juste avant utilisation, d'une solution ne contenant pas de blanc filtre.						Témoin2: même condition mais, non secoué
Vial No	1	2	3	4	5	6
TOC	41.8	45.5	46.5	44.4	42.3	40.9

-Tableau 3

Vial rempli directement (sans seringue, ni filtre-seringue), d'une solution de <u>blanc de filtre</u> .						Témoin3:même condition mais, non secoué
Vial No	1	2	3	4	5	6
TOC	124	59.0	50.9	45.1	44.9	40.5

-Tableau 4

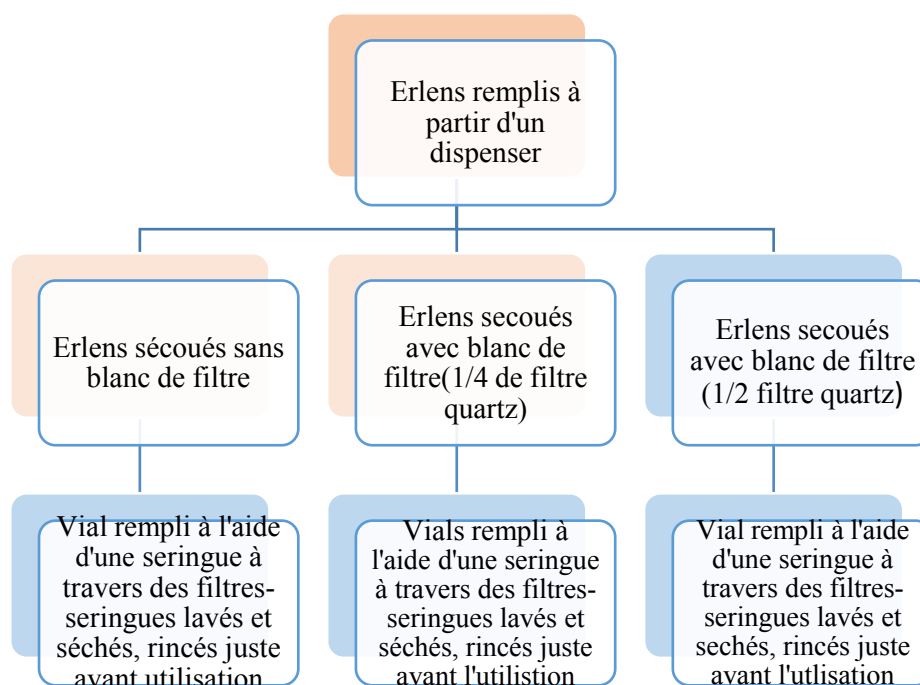
	Vial rempli , à l'aide d'une seringue à travers des filtres- seringues lavés et séchés , puis rincés juste avant utilisation, d'une solution de <u>blanc de filtre</u> .					Témoin4:même condition mais, non secoué
Vial No	1	2	3	4	5	6
TOC	54.5	63.6	59.1	47.8	48.0	45.3

**Ces différents tableaux mettent en exergue non seulement, les artefacts liés à l'utilisation des seringues et des filtres-seringues (lavages, séchages à l'étuve...) [voir Tableaux 1&2, et Tableaux 3 & 4], mais aussi la contribution en TOC des blancs de filtres (Tableau 1&3, et Tableau 2 &4).

La différence en moyenne des valeurs en TOC, dans les deux cas de figure semble être la même. Pas de variation. De telles valeurs de blancs de filtres en TOC, non échantillonnés sont-elles acceptables.

EXPERIENCE 06/02/2018 Test filtre-seringue Sartorius PES 0.22µm, solution blanc de filtre.

Des filtres en quartz, brulés à 480°C pendant 48h (29-31/01/18), et trempés dans 25ml d'eau ultra pure à l'intérieur des erlenmeyers, puis secoués pendant 12 h au minimum, ont été analysés selon le protocole établi. Des valeurs en TOC issues de cette analyse sont consignées dans les tableaux ci-dessous.



RESULTATS

-Tableau 1

TEST DU	Vial rempli, à l'aide d'une seringue à travers des filtres-seringues lavés et séchés, puis rincés juste avant utilisation, d'une solution ne contenant pas de blanc filtre.				
6/02/2018					
Vial No	1	2	3	4	5
TOC (ppb)	27,3	38,5	28,8	29,3	29,3

Annexes

TEST DU 02/02/2018 **Vial rempli**, à l'aide d'une **seringue** à travers des **filtres- seringues lavés et séchés**, puis **rincés** juste avant utilisation, d'une solution **ne contenant pas** de blanc filtre.

Vial No	1	2	3	4	5
TOC	41.8	45.5	46.5	44.4	42.3

** Les valeurs en TOC du test du 6/02/2028 sont nettement plus inférieures que celles du 02/02/2018

- Tableau 2

Vial rempli, à l'aide d'une **seringue** à travers des **filtres- seringues lavés et séchés**, puis **rincés** juste avant utilisation, d'une solution de **blanc de filtre**. (1/4 filtre).

Vial No	1	2	3	4	5
TOC (Test du 06/02/18)	41.8	45.5	46.5	44.4	42.3

TOC (Test du 07/02/18)	37,2	42,1	40,2	45,1	39,5
------------------------	------	------	------	------	------

-Tableau 4

Vial rempli, à l'aide d'une **seringue** à travers des **filtres- seringues lavés et séchés**, puis **rincés** juste avant utilisation, d'une solution de **blanc de filtre**. (1/2 Filtre)

Vial No	1	2	3	4	5
TOC	54.5	63.6	59.1	47.8	48.0

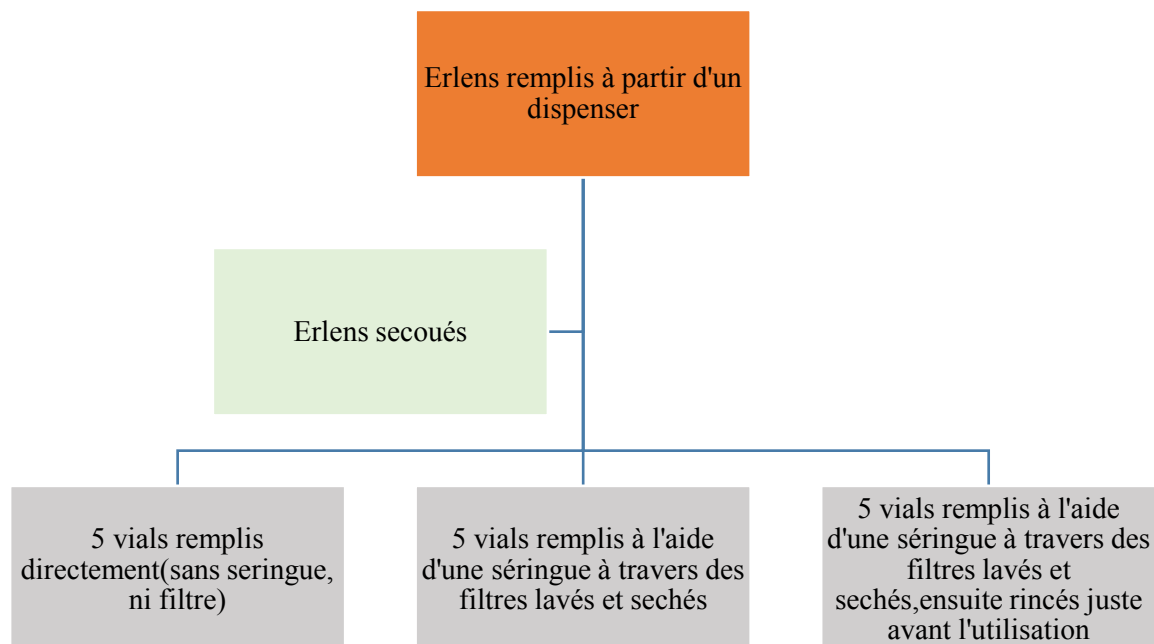
****Ces différents tableaux mettent en exergue non seulement, les artefacts liés à l'utilisation des seringues et des filtres-seringues (lavages, séchages à l'étuve...) [voir Tableaux 1&2, et Tableaux 3 & 4], mais aussi la contribution en TOC des blancs de filtres (Tableau 1&3, et Tableau 2 &4).**

****les valeurs en TOC des solutions remplies à l'aide de seringue à travers des filtres-seringues sont toutes supérieures à celles remplies directement, impact des seringues et des filtres-seringues.**

****les valeurs en TOC des solutions contenant des blancs de filtres sont toutes supérieures à celles qui n'en contiennent pas, (tableau 3>tableau 2 > tableau 1).**

Une seconde, ou troisième analyse est nécessaire pour mieux apprécier les valeurs en TOC des blancs de filtres.

EXPERIENCE 23/01/2018 Test filtre seringue PES



Vials remplis directement

Vials No	1	2	3	4	5
TOC	36.5	40.7	42.6	36.3	118

Contamination

Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés

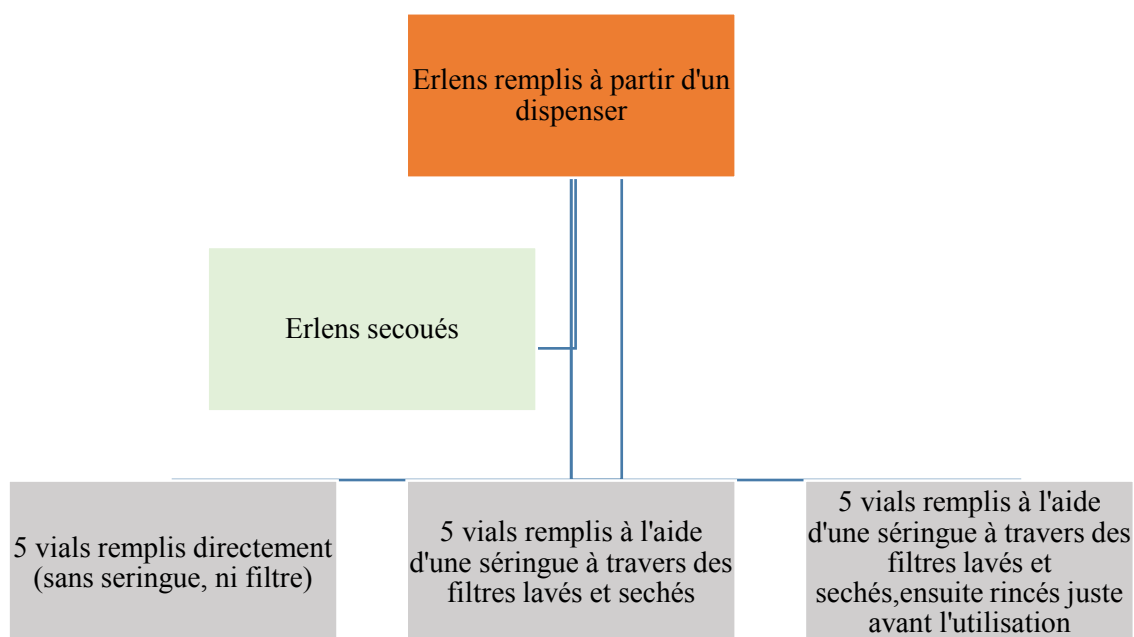
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	541	196	654	298	341

Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation

Vials No	1	2	3	4	5
TOC	45,9	57,8	58	42,2	44,1

Meilleurs résultats des TOC pour lesquels des filtres et seringues sont lavés juste avant utilisation

EXPERIENCE 18/01/2018 Test filtre seringue NALGENE 0.2 μ m (filtre envoyé par Hélène)



	Vials remplis directement				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	33,8	95,8	45,2	108	118
	Contamination				
	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	541	196	654	298	341

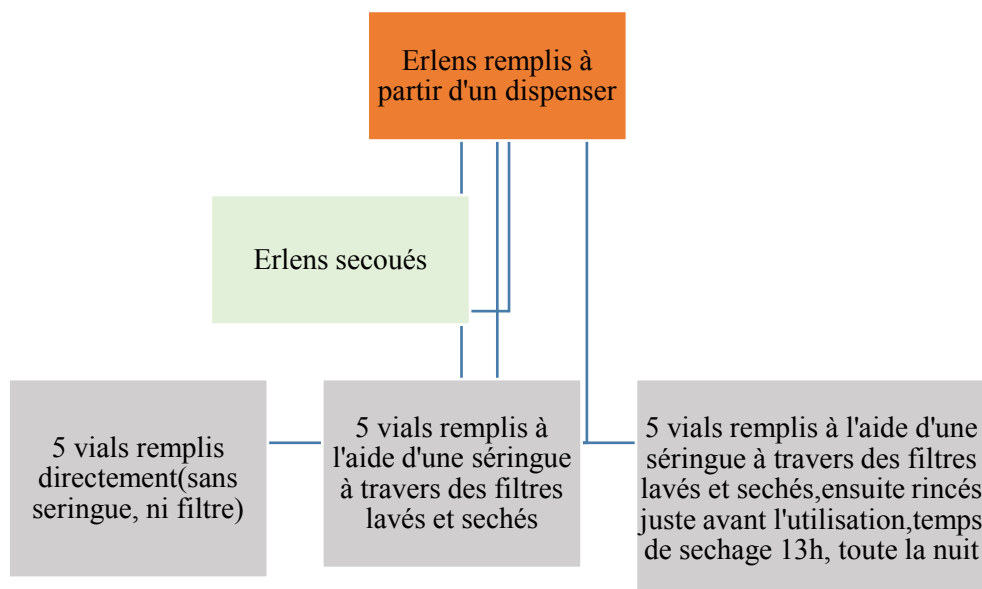
Annexes

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation, l'utilisation, temps de séchage 13h, toute la nuit.				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	45,9	57,8	58	42,2	44,1

*Meilleurs résultats des TOC pour lesquels des filtres et seringues sont lavés juste avant utilisation.

EXPERIENCE 23/01/2018 Test filtre seringue Sartorius PES 0.22µm (acheté par Éric)

EXPERIENCE 1_ effet de l'étuve, rincage .



	Vials remplis directement				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC (ppb)	36.5	40.7	42.6	36.3	37.0

Annexes

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	359	188	191	210	345

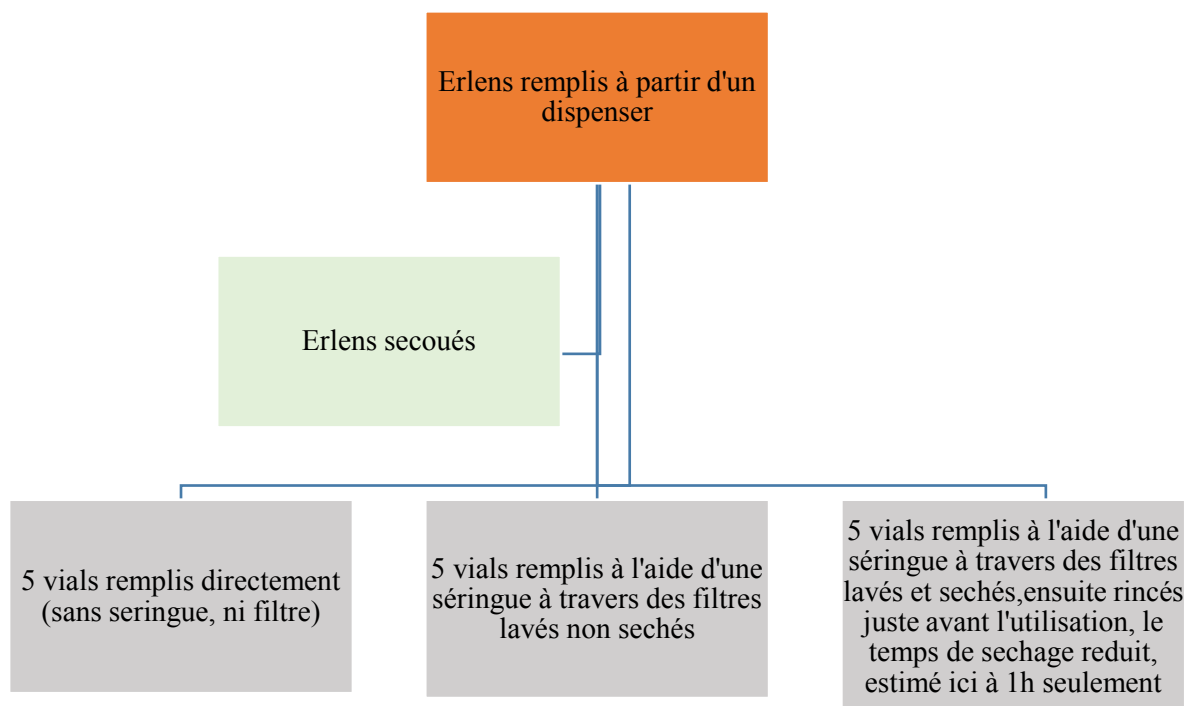
	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation, l'utilisation, temps de séchage 13h, toute la nuit				
Vials No	1	2	3	4	5
TOC	45,9	45.8	47.1	36.9	31.9

*Meilleurs résultats des TOC pour lesquels des filtres et des seringues sont rincés juste avant utilisation.

*Impact de l'étuve, apport de OC solubles addictifs du four, pendant le séchage.

*nécessité du rinçage juste avant utilisation des filtres seringues quel que soit la nature (NALGENE ou Sartorius)

EXPERIENCE 2 _temps du séchage à l'étuve



Vials remplis directement

Vials No	1	2	3	4	5
TOC (ppb)	88	49.2	35.3	38.6	41.8

Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés non séchés

Vials No	1	2	3	4	5
TOC	78.2	90.2	102	73.0	87.0

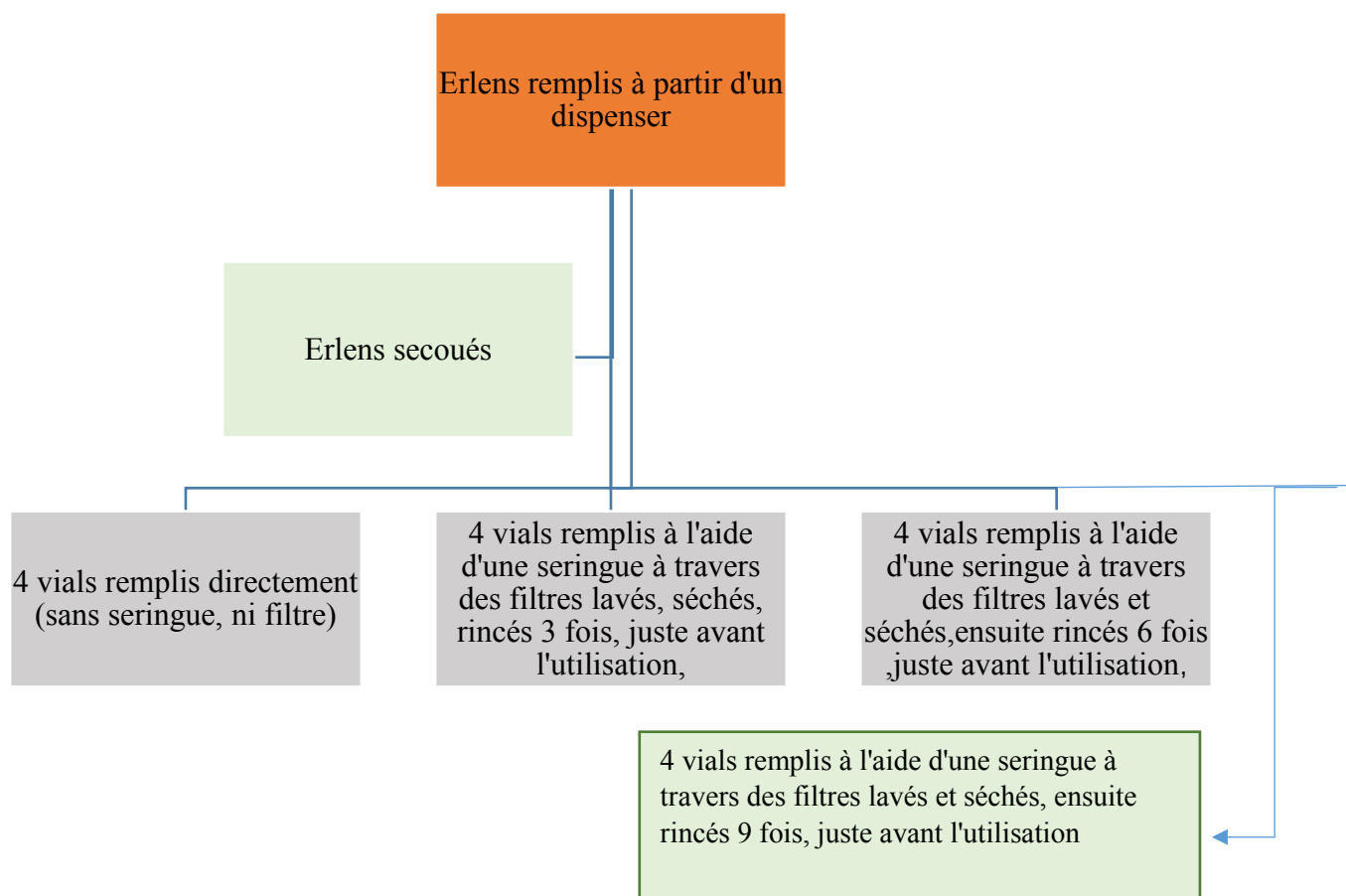
Annexes

Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés et séchés, puis rincé avant utilisation, l'utilisation. Temps de séchage 1h,

Vials No	1	2	3	4	5
TOC	56.9	55.2	36.0	53.4	50.4

**Le rinçage des filtres et des seringues juste avant l'utilisation, semble avoir un effet escompté sur des filtres seringues, toutefois ceux-ci doivent être bien sécher à l'étuve avant d'être rincés.

EXPERIENCE 3 _nombre de fois de rinçage de filtre, après séchage à l'étuve



Annexes

	Vials remplis directement sans seringue, ni filtre			
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	25.2	24.4	41.5	27.3

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés, séchés, ensuite rincés 3 fois juste avant l'utilisation			
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	36.0	41.2	46.3	38.5

	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés, séchés, ensuite rincés 6 fois juste avant l'utilisation			
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	41.1	44.2	44.5	47.9

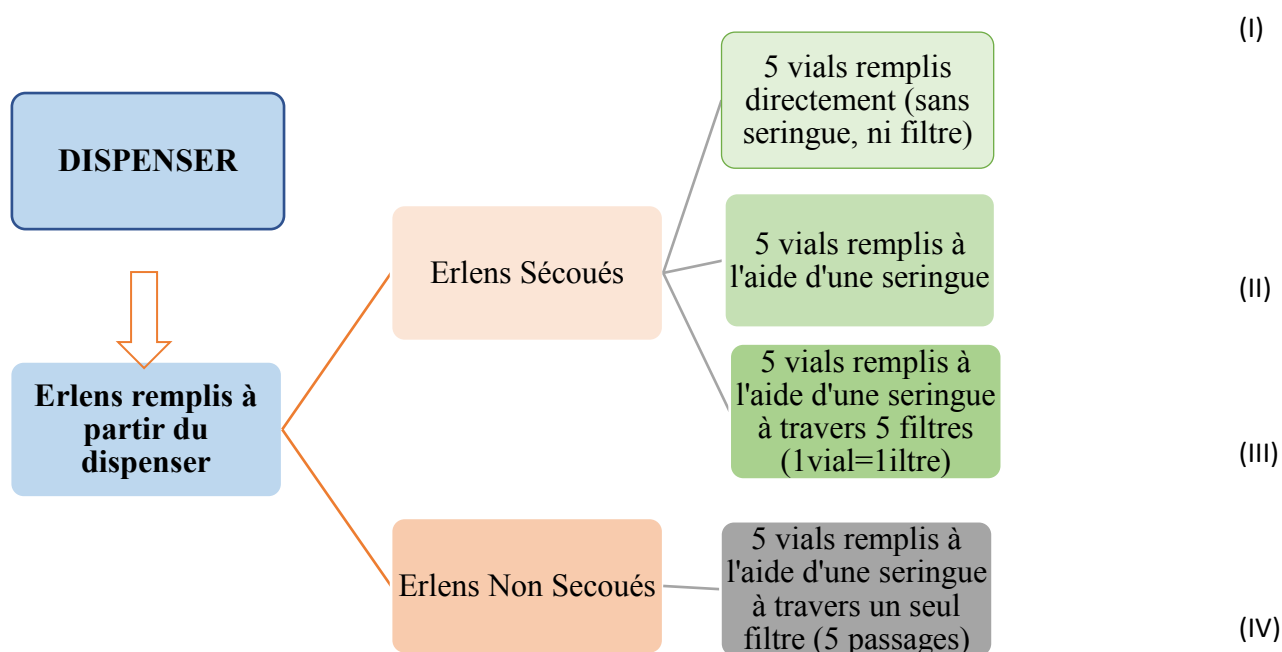
	Vials remplis à l'aide d'une seringue à travers des filtres lavés, séchés, ensuite rincés 9 fois juste avant l'utilisation			
Vials No	1	2	3	4
TOC (ppb)	41.9	39.8	44.5	44.4

*** Pas de variation, le rinçage 3 fois en moyenne, après séchage à l'étuve semble être suffisant avant l'utilisation des filtres seringue.

TEST 13/12/17_

But: test dispenser seringue filtre.

EXPERIENCE1



Résultat 1 : dispenser

Tableau 1 : test seringue

	(I)					(II)				
Vial	4	5	6	7	8	17	18	19	20	21
POSITION										
VIAL N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	45.5	54.2	55.8	56.5	39.5	114	111	114	94.8	81.5

Annexes

Les valeurs en TOC de l'eau recueillie à l'aide d'une seringue sont pratiquement deux fois supérieures à celles recueillies sans seringue (toutes issues d'un dispenser, erlens secoués).

Tableau 2 : test filtre

	(II)					(III)				
Vial position	17	18	19	20	21	30	31	32	33	34
Vial N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	114	111	114	94.8	81.5	756	400	844	404	589

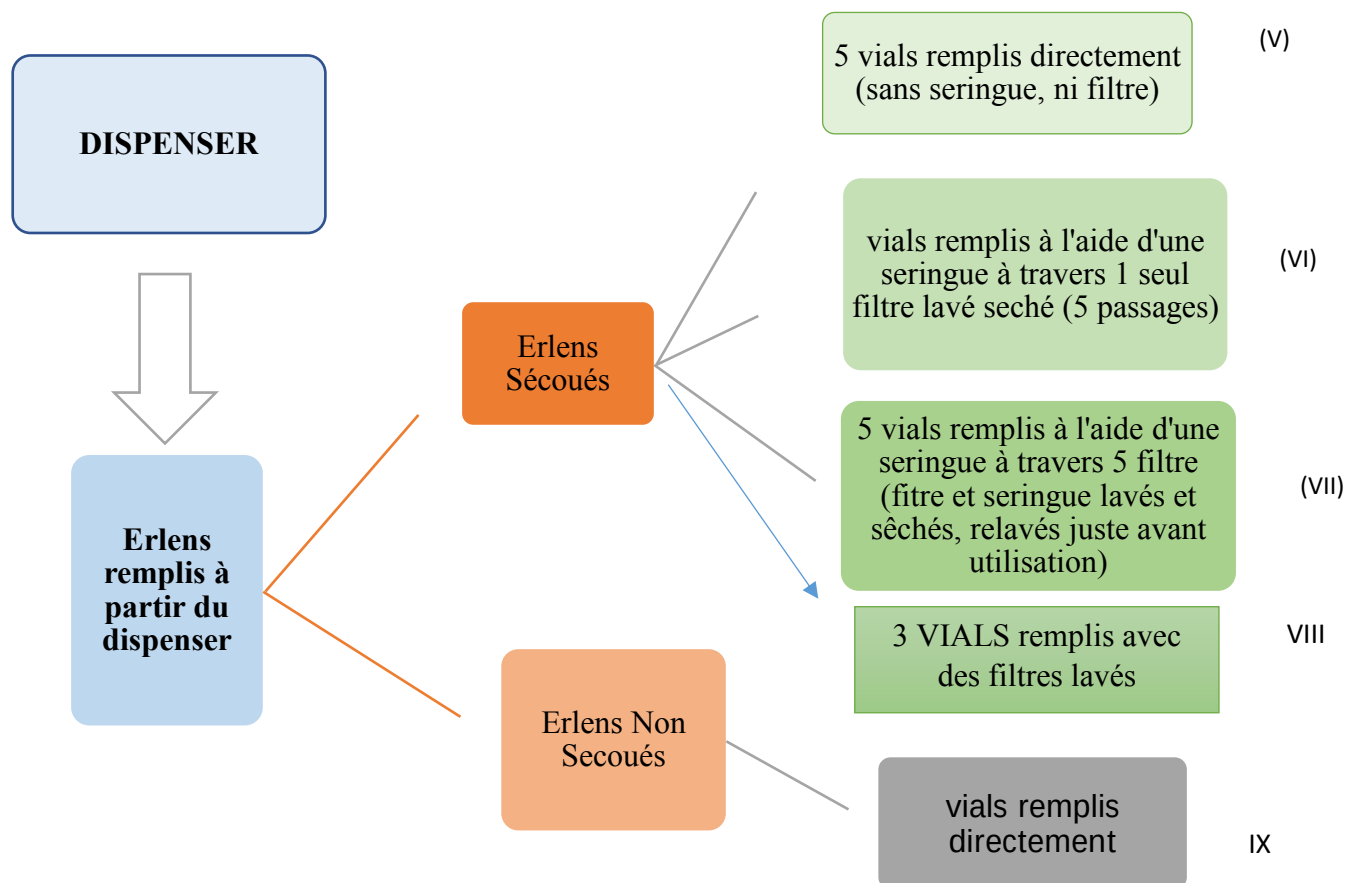
Les valeurs en TOC de l'eau recueillie à l'aide d'une seringue à travers un filtre sont pratiquement quatre à huit fois supérieures à celles recueillies avec une seringue, sans filtre (toutes issues d'un dispenser, erlens secoués).

Tableau 3 test filtre -passage

(IV)				
43	44	45	46	47
1	2	3	4	5
588	262	160	126	118

Amélioration des résultats au bout de la 5eme eau

EXPERIENCE 2



Test secoueur

	(VI)					(IV)				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	644	79.2	59	65.2	59	588	262	160	126	118

Meilleures résultats pour les erlens secoués

Annexes

	(V)					(IX)				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	30	32.4	35.8	37.1	34.6	49	46	37	38.2	49.2

Meilleurs résultats pour le secouage.

Test lavage de filtre

	(VII)					(III)				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	98.5	102	62.5	70.8	47.5	756	400	844	404	589

Résultat très amélioré pour le relevage juste avant l'utilisation

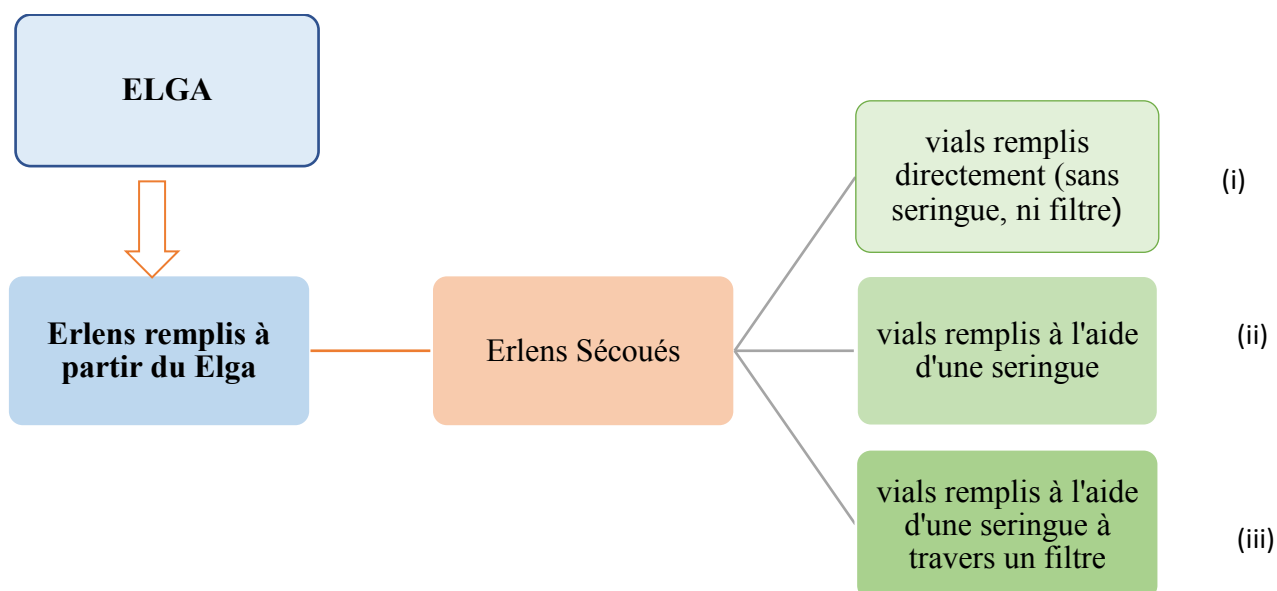
	(VII)					(VIII)				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	98.5	102	62.5	70.8	47.5	88.4	88.8	85		

Valeurs constantes pour les filtres simplement lavés, variation au niveau des filtres relavés

	(VI)					(VIII)				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	644	79.2	59	65.2	59	88.4	88.8	85		

Meilleurs résultats pour le filtre auquel on a plusieurs passages.

Mode opératoire 3



Résultat 2 ELGA

Tableau 4 : test seringue

	(i)					(ii)				
Vials position	11	12	13	14	15	24	25	26	27	28
Vials N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	78.2	37.5	45.5	40.7	41.5	62.5	98.4	51.4	87.5	48

Valeurs en TOC de l'eau recueillie à l'aide d'une seringue est supérieures à celles recueillies sans seringue (toutes issues de ELGA, erlens secoués).

Annexes

Tableau 5: test filtre

	(iii)				
Vials position	36	37	38	39	40
Vials N°	1	2	3	4	5
TOC	799	872	758	1330	369

Les valeurs en TOC de l'eau recueillie à l'aide d'une seringue à travers un filtre sont pratiquement trois à dix fois supérieures à celles recueillies avec une seringue, sans filtre (toutes issues de ELGA, erlens secoués).

Tableau 6 : test dispenser

	(I)					(i)				
N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	45.5	54.2	55.8	56.5	39.5	78.2	37.5	45.5	40.7	41.5
	Moy 50.3 ; ecart moy 6,24 ; med 54.2					Moy 48.68 ; ecart moy 11.8 ; med 41.1				

Différence non statistiquement représentative, cependant résultats moins bons avec dispenser

Tableau 7 : test dispenser_seringue

	(II)					(ii)				
N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	114	111	114	94.8	81.5	62.5	98.4	51.4	87.5	48
	Moy 103. ; ecart moy 11.9 ; med 111					Moy 69.5 ; ecart moy 18.7 ; med 6.5				

Annexes

Différence statistiquement représentative, résultats moins bons avec dispenser

	(III)					(iii)				
N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	756	400	844	404	589	799	872	758	1330	369
	Moy 598.6 ; ecart moy 161,1 ; med 589					Moy 825.6 ; ecart moy 220.3 ; med 799				

On ne peut pas conclure.

EAU DE RINCAGE

rinçage	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau
vials	1	2	3	9	10	16	22
TOC	34.4	38.8	49.6	40.1	27.8	30.4	31.1

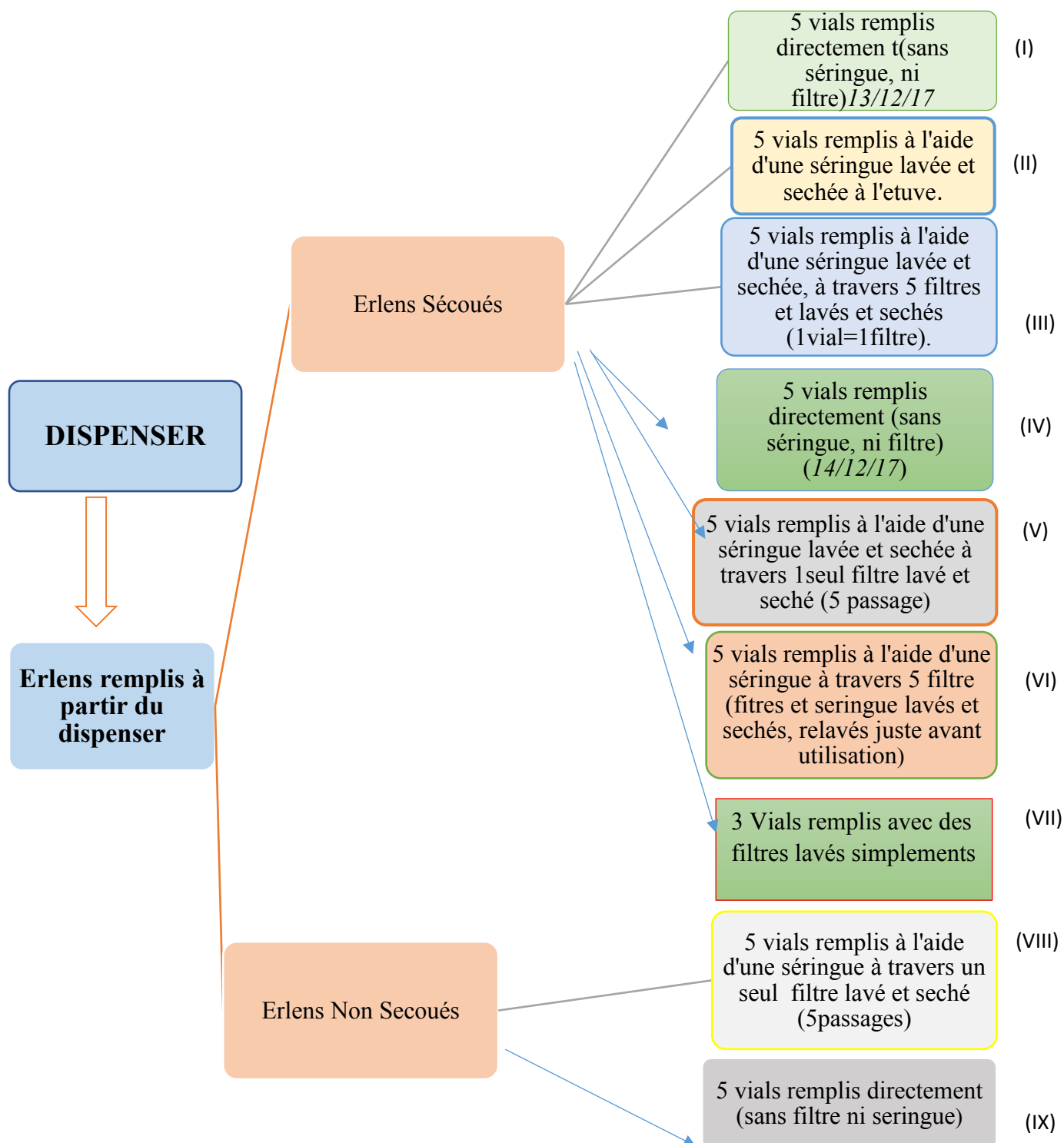
Eau	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau
23	29	35	41	42	48
31.8	27.4	57.5	48.6	34.2	79.7

Faible variation de l'eau de rinçage avec 2 pics constatés après l'utilisation des filtres

TEST 13/12/17 BIS_

But : test dispenser_seringue _filtre _lavage

EXPERIENCE 1



Résultat 1 : dispenser

Tableau 1 : test seringue

	(I)					(II)				
Vial	4	5	6	7	8	17	18	19	20	21
POSITION										
VIAL N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	45.5	54.2	55.8	56.5	39.5	114	111	114	94.8	81.5

Valeurs en TOC de l'eau recueillie à l'aide d'une seringue est pratiquement deux fois supérieures à celles recueillies sans seringue (toutes issues d'un dispenser, erlens secoués).

Tableau 2 : test filtre

	(II)					(III)				
Vial	17	18	19	20	21	30	31	32	33	34
position										
Vial N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	114	111	114	94.8	81.5	756	400	844	404	589

Valeurs en TOC de l'eau recueillie à l'aide d'une seringue à travers un filtre est pratiquement quatre à huit fois supérieures à celles recueillies avec une seringue, sans filtre (toutes issues d'un dispenser, erlens secoués).

Annexes

Tableau 3 test filtre -passage

VIII				
43	44	45	46	47
1	2	3	4	5
588	262	160	126	118

Amélioration des résultats au bout de la 5eme eau

Tableau 4 : Test de répétabilité

	I					IV				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	45.5	54.2	55.8	56.5	39.5	30	32.4	35.8	37.1	34.6

Variation non significative

Tableau 5 : Test secoueur

	V					VIII				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	644	79.2	59	65.2	59	588	262	160	126	118

Meilleures résultats pour les erlens secoués

Annexes

	(IV)					(IX)				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	30	32.4	35.8	37.1	34.6	49	46	37	38.2	49.2

Meilleurs résultats pour le secouage.

Tableau 6 : Test lavage de filtre

	VI					(III)				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	98.5	102	62.5	70.8	47.5	756	400	844	404	589

Résultat très amélioré pour le relavage juste avant l'utilisation

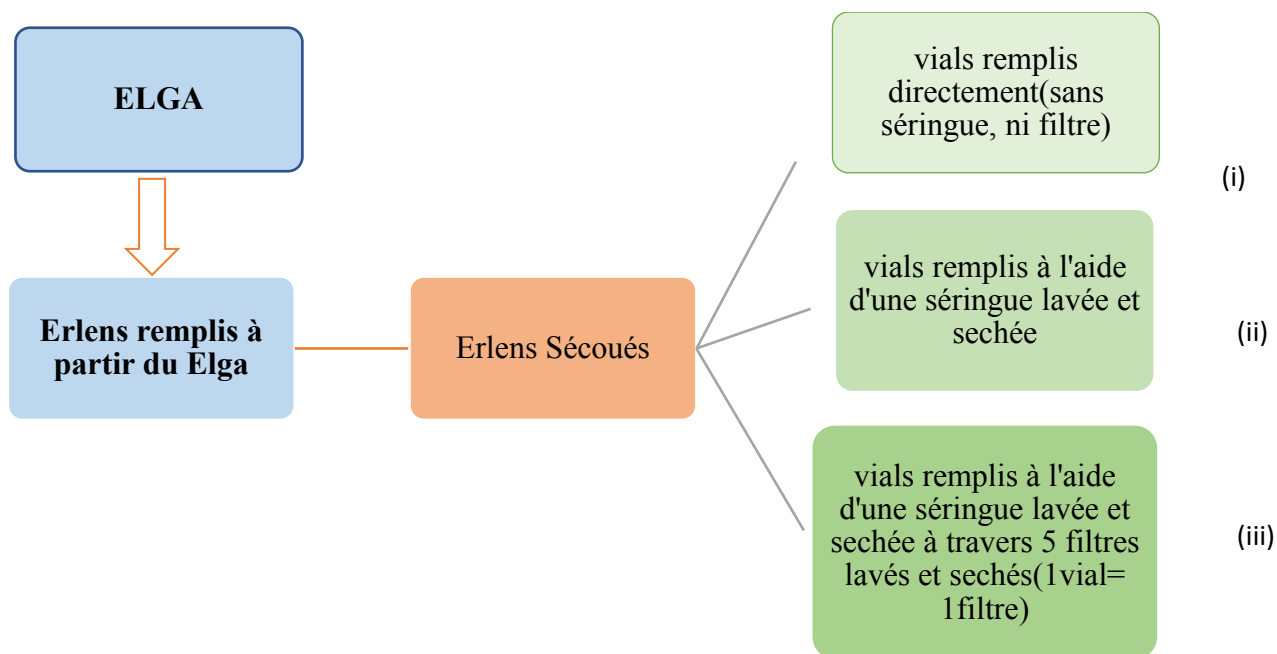
	VI					VII				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	98.5	102	62.5	70.8	47.5	88.4	88.8	85		

Valeurs constantes pour les filtres simplement lavés, variation au niveau des filtres relavés

	V					vii				
VIAL	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
N°										
TOC	644	79.2	59	65.2	59	88.4	88.8	85		

Meilleurs résultats pour le filtre auquel on a plusieurs passages.

EXPERIENCE 2



Résultat 2 ELGA

Tableau 7 : test seringue

	(i)					(ii)				
Vials position	11	12	13	14	15	24	25	26	27	28
Vials N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	78.2	37.5	45.5	40.7	41.5	62.5	98.4	51.4	87.5	48

Valeurs en TOC de l'eau recueillie à l'aide d'une seringue est supérieures à celles recueillies sans seringue (toutes issues de ELGA, erlens secoués).

Tableau 8: test filtre

(iii)

Vials	36	37	38	39	40
position					
Vials	1	2	3	4	5
N°					
TOC	799	872	758	1330	369

Valeurs en TOC de l'eau recueillie à l'aide d'une seringue à travers un filtre est pratiquement trois à dix fois supérieures à celles recueillies avec une seringue, sans filtre (toutes issues de ELGA, erlens secoués).

Tableau 9 : test dispenser

	(I)					(i)				
N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	45.5	54.2	55.8	56.5	39.5	78.2	37.5	45.5	40.7	41.5
	Moy50.3 ; ecart moy6,24 ; med 54.2					Moy48.68 ; ecart moy11.8 ; med 41.1				

Différence non statistiquement représentative, cependant résultats moins bons avec dispenser

Tableau 10: test dispenser_seringue

	(II)					(ii)				
N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	114	111	114	94.8	81.5	62.5	98.4	51.4	87.5	48
	Moy 103. ; ecart moy 11.9 ; med 111					Moy 69.5 ; ecart moy 18.7 ; med 6.5				

Différence statistiquement représentative, résultats moins bons avec dispenser

Annexes

Tableau 11

	(III)					(iii)				
N°	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TOC	756	400	844	404	589	799	872	758	1330	369
	Moy 598.6 ; ecart moy 161,1 ; med 589					Moy 825.6 ; ecart moy 220.3 ; med 799				

On ne peut pas conclure.

EAU DE RINCAGE

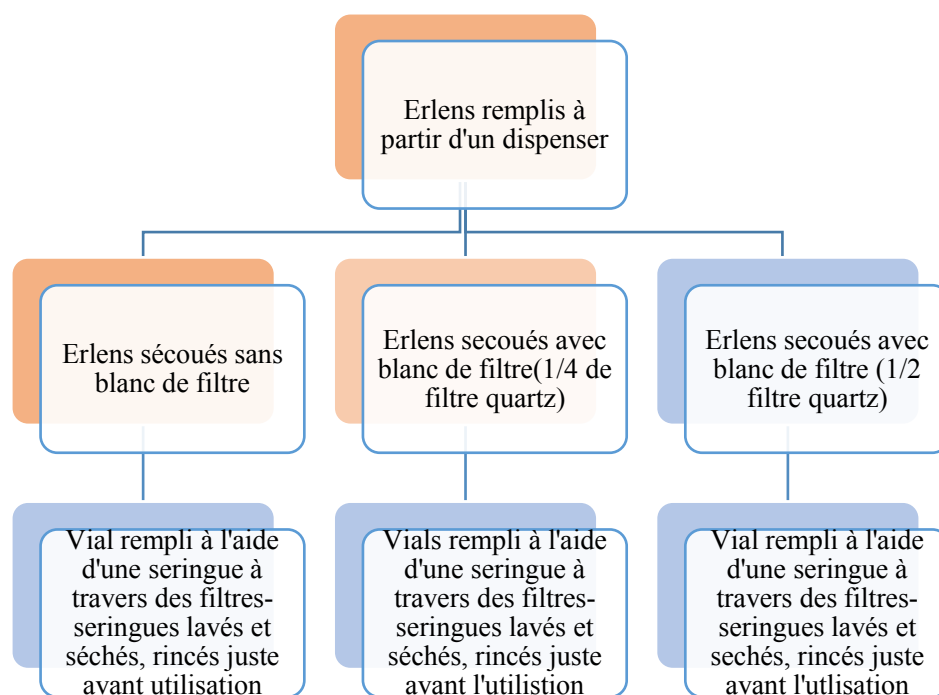
rinçage	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau
vials	1	2	3	9	10	16	22
TOC	34.4	38.8	49.6	40.1	27.8	30.4	31.1

Eau	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau
23	29	35	41	42	48
31.8	27.4	57.5	48.6	34.2	79.7

Faible variation de l'eau de rinçage avec 2 pics constatés après l'utilisation des filtres.

EXPERIENCE : comparaison-Test, solution blanc de filtre.

Des filtres en quartz, brûlés à 480°C pendant 48h (29-31/01/18), et trempés dans 25ml d'eau ultra pure à l'intérieur des erlenmeyers, puis secoués pendant 12 h au minimum, ont été analysés, selon le protocole établi. Des ½ filtres sont également analysés en comparaison avec des ¼ de filtres. Des valeurs en TOC issues de ces analyses sont consignées dans les tableaux ci-dessous.



RESULTATS

-Tableau 1

Vial rempli, à l'aide d'une seringue à travers des filtres-seringues lavés et séchés, puis rincés juste avant utilisation, d'une solution ne contenant pas de blanc filtre.					
Vial No	1	2	3	4	5
TOC	27,3	38,5	28,8	29,3	29,3

- Tableau 2

Vial rempli , à l'aide d'une seringue à travers des filtres- seringues lavés et séchés , puis rincés juste avant utilisation, d'une solution de <u>blanc de filtre</u> . (1/4 filtre).					
Vial No	1	2	3	4	5
TOC (	37,2	42,1	40,2	45,1	39,5

-Tableau 3

Vial rempli , à l'aide d'une seringue à travers des filtres-seringues lavés et séchés , puis rincés juste avant utilisation, d'une solution de <u>blanc de filtre</u> . (1/2 Filtre)					
Vial No	1	2	3	4	5
TOC	54.5	63.6	59.1	47.8	48.0
07/02/2018					

****les valeurs en TOC des solutions contenant des blancs de filtres sont toutes supérieures à celles qui n'en contiennent pas, (>tableau 2 > tableau 1).**

**** des valeurs en TOC des solutions contenant des ½ blancs filtres sont toutes supérieures à celle qui en contiennent que ¼.**

Plus de matière, pour un ½ filtre qu'un ¼ de filtre, donc plus de TOC (TOC ¼ < TOC ½)

ANNEXES B

Annexes

Tableau b-a

species (CT Traffics)	COARSE								FINE								ULTRA FINE							
	DRY				WET				DRY				WET				DRY				WET			
	DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016		DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016		DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
Carbonaceous ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
TC	10,04	6,49-15,17	18,45	16,52-21,06	7,48	7,07-7,86	6,02	3,18-9,95	8,07	1,33-17,05	11,07	9,96-12,27	2,96	2,66-3,32	2,36	1,04-3,90	25,33	8,58-40,07	40,18	31,60-46,40	10,43	7,53-11,90	4,13	2,72-5,11
EC	5,66	4,06-7,05	8,38	7,43-9,02	2,96	1,95-4,84	2,04	1,62-2,65	2,29	0,59-4,76	4,88	4,04-5,70	0,56	0,49-0,60	0,49	0,46-0,52	6,11	3,33-9,40	18,43	17,24-20,65	2,22	1,11-3,15	0,84	0,31-1,43
OC	4,38	2,44-8,12	10,07	7,49-13,64	4,52	3,03-5,41	3,98	1,56-7,30	5,78	0,74-12,29	6,20	5,92-6,57	2,40	2,09-2,72	1,87	0,53-3,40	19,22	5,25-30,67	21,75	14,21-25,75	8,21	6,42-9,47	3,29	2,41-3,77
WSIS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
Cl ⁻	0,18	0,11-0,25	0,26	0,08-0,52	0,86	0,7-1,0	2,45	2,08-2,84	1,29	1,19-1,36	0,73	0,55-0,88	3,53	3,3-4,1	0,89	0,26-1,42	0,71	0,45-1,25	0,51	0,37-0,72	0,20	0,17-0,23		
NO ₃ ⁻	0,99	0,6-1,36	1,01	0,15-2,73	0,57	0,3-0,9	1,09	0,83-1,52	4,09	2,86-4,82	4,53	3,28-6,29	1,97	1,8-2,2	0,49	0,08-0,73	2,31	2,0-2,75	1,71	1,5-1,99	0,49	0,34-0,72		
SO ₄ ²⁻	0,11	0,08-0,16	0,17	0,1-0,31	0,21	0,2-0,2	1,06	0,81-1,31	1,16	1,05-1,24	1,42	1,19-1,81	1,13	1,0-1,2	0,46	0,12-0,7	2,45	2,31-2,69	2,52	2,16-2,72	1,44	1,17-1,73		
C ₂ O ₄ ²⁻	0,02	0,02-0,03	0,01	0,01-0,02	0,01	0,0-0,01	0,07	0,05-0,09	0,15	0,03-0,25	0,20	0,16-0,27	0,07	0,1-0,1	0,05	0,01-0,07	0,31	0,27-0,33	0,30	0,28-0,30	0,06	0,05-0,08		
CH ₃ CO ₂ ⁻	0,02	0,01-0,02	0,02	0,02-0,02	0,03	0,02-0,05	0,11	0,09-0,14	0,07	0,06-0,09	0,05	0,04-0,06	0,03	0,0-0,1	0,04	0,02-0,06	0,05	0,04-0,09	0,05	0,04-0,08	0,02	0,01-0,03		
HCO ₂ ⁻	0,02	0,01-0,02	0,01	0,01-0,02	0,02	0,01-0,04	0,05	0,05-0,06	0,03	0,02-0,03	0,03	0,02-0,04	0,02	0,0-0,1	0,02	0,01-0,03	0,03	0,02-0,05	0,03	0,03-0,05	0,01	0,01-0,01		
Na ⁺	0,15	0,10-0,21	0,19	0,07-0,36	0,53	0,4-0,6	1,76	1,18-1,92	0,87	0,86-0,88	0,59	0,48-0,64	2,41	2,2-2,7	0,70	0,16-1,07	0,29	0,26-0,35	0,31	0,26-0,34	0,16	0,14-0,19		
NH ₄ ⁺	0,14	0,05-0,18	0,08	0,00-0,24	0,09	0,0-0,2	0,01	0,00-0,01	0,23	0,14-0,41	0,29	0,23-0,37	0,15	0,1-0,2	0,00	0,00-0,01	0,66	0,61-0,69	0,27	0,18-0,41	0,10	0,08-0,14		
K ⁺	0,03	0,02-0,05	0,06	0,03-0,12	0,03	0,0-0,0	0,13	0,12-0,15	0,17	0,14-0,20	0,33	0,26-0,42	0,14	0,12-0,15	0,07	0,03-0,10	0,58	0,54-0,63	1,25	1,23-1,26	0,21	0,16-0,25		
Mg ⁺	0,03	0,02-0,04	0,03	0,02-0,05	0,04	0,02-0,05	0,18	0,14-0,23	0,20	0,16-0,22	0,14	0,11-0,17	0,26	0,21-0,32	0,08	0,02-0,11	0,07	0,06-0,09	0,08	0,7-0,08	0,06	0,05-0,06		
Ca ²⁺	0,45	0,28-0,61	0,86	0,41-1,68	0,48	0,4-0,6	2,73	2,5-3,45	3,12	1,71-3,83	2,56	2,00-3,04	0,71	0,4-1,3	1,21	0,52-1,83	2,40	1,76-3,23	2,10	1,31-2,70	1,17	1,01-1,42		
WS	2,14	1,33-2,56	2,71	0,99-6,07	2,86	2,1-3,7	9,63	7,9-11,01	11,39	10,27-13,02	10,86	8,33-13,36	10,44	9,44-12,12	4,01	1,24-6,02	9,87	8,81-11,72	9,13	8,16-10,12	3,92	3,68-4,41		
Traces ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
Fe			0,33	0,28-0,40			1,08	0,98-1,16			1,72	1,28-2,56			0,47	0,41-0,52			1,35	1,16-1,55				
Al			4,03	1,19-8,28			3,42	2,84-4,38			5,97	3,12-9,86			0,59	0,3-0,88			5,48	3,86-7,1				
total trace elements			29,03	16,97-51,68			17,10	14,4-20,91			31,27	17,08-51,38			4,59	3,86-5,31			39,91	26,33-53,5				
wsoc																	6,43	3,71-8,68	6,50	5,19-7,88	3,30	2,00-4,2	2,26	1,15-3,23
MASS	103,90	8,34-110,3	118,11	70,37-146,98	51,19	39,45-68,2	34,88	30,81-39,67	109,02	57,91-202,4	69,05	41,65-83,93	30,98	13,5-49,8	26,02	22,1-30,5	56,50	17,36-71,3	82,83	67,07-94,23	34,02	22,06-57,23	####	27,98-33,71

Annexes

Tableau b-b

species Abidjan Traffic	COARSE								FINE								ULTRA FINE							
	DRY				WET				DRY				WET				DRY				WET			
	DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016		DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016		DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
Carbonaceous ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
TC	7,87	5,69-11,05	10,70	10,10-11,65	7,98	7,63-8,20	6,37	4,86-7,56	5,63	3,89-7,48	4,55	4,20-5,07	4,18	3,13-5,13	3,16	2,60-3,83	12,76	6,67-18,75	24,86	22,64-28,59	18,51	13,31-24,32	5,82	4,46-6,83
EC	3,51	2,45-4,74	7,34	6,22-8,91	2,15	1,81-2,62	1,41	1,14-1,56	1,77	0,97-3,10	3,04	3,00-3,11	1,09	0,86-1,38	0,37	0,34-0,42	3,58	2,36-5,01	12,63	11,68-14,48	2,32	2,30-2,34	1,26	1,19-1,31
OC	4,35	2,35-6,31	3,36	2,74-4,14	5,83	5,01-6,39	5,16	3,89-6,42	3,85	0,79-6,23	1,51	1,18-1,96	3,08	2,09-4,26	2,79	2,26-3,47	9,18	4,32-15,38	12,23	10,96-14,11	16,19	10,99-22,01	4,56	3,27-4,86
WSIS (ng/m^3)																								
CH_3CO_2^-	0,03	0,01-0,07	0,03	0,01-0,08	0,04	0,02-0,05	0,11	0,08-0,13	0,04	0,02-0,04	0,03	0,02-0,05	0,03	0,01-0,05	0,04	0,03-0,04	0,06	0,02-0,12	0,01	0,01-0,01	0,04	0,02-0,05		
$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$			0,00		0,00				0,00		0,00		0,00		0,00		0,00				0,00			
HCO_2^-	0,01	0,00-0,03	0,01	0,01-0,02	0,01	0,01-0,02	0,05	0,03-0,06	0,02	0,01-0,02	0,01	0,01-0,01	0,01	0,00-0,01	0,02	0,02-0,03	0,05	0,02-0,11	0,02	0,01-0,02	0,02	0,01-0,03		
Cl^-	0,08	0,01-0,12	0,17	0,12-0,26	0,40	0,21-0,59	1,90	1,41-2,29	0,36	0,14-0,68	0,62	0,40-0,79	1,50	1,19-1,8	0,92	0,60-1,15	0,13	0,11-0,16	0,10	0,07-0,14	0,53	0,35-0,71		
NO_3^-	0,35	0,09-0,50	0,26	0,10-0,50	1,09	0,86-1,31	0,71	0,38-0,99	1,47	0,71-2,33	2,25	1,42-3,89	1,97	1,85-2,09	0,40	0,26-0,58	1,66	0,32-3,65	0,39	0,27-0,59	1,96	1,84-2,09		
SO_4^{2-}	0,04	0,01-0,05	0,08	0,02-0,15	0,20	0,13-0,27	0,54	0,44-0,63	0,30	0,24-0,36	0,49	0,36-0,60	0,54	0,48-0,59	0,33	0,24-0,41	0,95	0,54-1,16	1,19	1,11-1,30	1,56	1,48-1,63		
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,02	0,01-0,03	0,01	0,01-0,01	0,03	0,02-0,04	0,03	0,02-0,04	0,12	0,08-0,16	0,04	0,04-0,05	0,07	0,07-0,08	0,04	0,03-0,06	0,26	0,07-0,44	0,06	0,04-0,08	0,10	0,09-0,1		
Na^+	0,06	0,00-0,10	0,10	0,09-0,16	0,35	0,22-0,48	1,28	0,92-1,59	0,33	0,14-0,56	0,51	0,35-0,66	1,08	0,84-1,31	0,68	0,44-0,88	0,06	0,04-0,08	0,06	0,06-0,06	0,10	0,08-0,13		
NH_4^+	0,02	0,01-0,04	0,03	0,00-0,10	0,17	0,16-0,18	0,01	0,00-0,01	0,14	0,12-0,16	0,12	0,00-0,34	0,31	0,31-0,32	0,00	0,00-0,01	0,42	0,12-0,72	0,21	0,18-0,26	1,15	0,98-1,33		
K^+	0,02	0,01-0,03	0,04	0,02-0,05	0,05	0,03-0,06	0,11	0,08-0,13	0,08	0,07-0,10	0,16	0,11-0,24	0,08	0,07-0,08	0,05	0,04-0,06	0,59	0,25-0,90	0,60	0,55-0,63	0,45	0,41-0,5		
Mg^{2+}	0,02	0,01-0,03	0,03	0,01-0,04	0,02	0,01-0,03	0,14	0,11-0,16	0,07	0,04-0,12	0,09	0,07-0,12	0,10	0,09-0,10	0,07	0,05-0,09	0,03	0,02-0,05	0,02	0,02-0,03	0,03	0,02-0,03		
Ca^{2+}	0,21	0,09-0,34	0,40	0,16-0,77	0,15	0,13-0,17	1,21	1,02-1,40	0,91	0,77-1,10	1,08	0,82-1,52	0,54	0,38-0,70	0,62	0,52-0,75	0,70	0,37-1,30	0,39	0,35-0,42	0,36	0,25-0,46		
WS	0,86	0,26-1,29	1,16	0,50-1,73	2,50	1,86-3,14	6,09	4,49-7,42	3,83	2,77-5,36	5,42	3,62-8,29	6,22	5,33-7,11	3,17	2,23-4,07	4,93	2,00-8,64	3,04	2,92-3,26	6,31	6,01-6,61		
Traces ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
Fe			0,36	0,23-0,55			0,66	0,49-0,83			1,01	0,93-1,08			0,33	0,13-0,56			0,26	0,24-0,29				
Al			5,43	2,50-8,37			1,55	0,39-2,92			4,98	4,22-5,73			0,64	0,43-0,89			3,61	1,34-6,43				
total trace elements			41,40	25,24-49,77			6,05	2,71-10,46			32,18	30,08-34,28			2,42	1,60-2,98			33,97	18,12-46,09				
wsoc																	4,97	3,77-6,37	4,23	3,35-5,79	6,35	5,07-8,87	2,94	2,43-3,46
MASS	69,12	53,63-77,58	44,20	36,99-57,61	19,15	16,34-31,75	58,04	51,24-62,99	46,14	40,71-56,07	30,08	18,36-47,19	25,70	14,31-28,04	15,93	4,38-17,2	52,97	33,24-75,08	40,09	34,57-46,38	45,17	26,53-57,99	####	15,20-19,16

Annexes

Tableau b-c

species Abidjan Waste Burning	COARSE								FINE								ULTRA FINE							
	DRY				WET				DRY				WET				DRY				WET			
	DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016		DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016		DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
Carbonaceous ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
TC	5,75	3,84-6,78	12,48	11,48-14,10	7,67	6,60-8,74	4,77	2,87-7,29	3,06	2,76-3,23	8,14	5,26-12,71	4,02	3,13-4,91	3,87	2,62-5,14	4,68	3,88-5,80	15,01	12,58-17,40	11,96	10,37-10,54	5,26	3,62-6,85
EC	2,86	2,05-3,90	6,94	5,84-8,89	2,28	1,12-3,43	0,95	0,34-1,39	1,07	0,87-1,26	2,91	2,55-3,43	0,69	0,46-0,93	0,38	0,26-0,54	0,66	0,38-0,89	2,07	0,83-3,36	2,07	2,06-2,08	0,63	0,49-0,88
OC	2,88	1,79-3,97	5,53	5,20-6,01	5,39	5,31-5,47	3,83	2,53-6,19	1,99	1,50-2,35	5,23	2,71-9,28	3,32	2,19-4,45	3,49	2,08-4,88	4,02	2,99-5,42	13,98	11,41-15,36	9,88	8,46-11,31	4,62	3,13-6,32
WSIS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
CH_3CO_2^-	0,03	0,03-0,04	0,01	0,01-0,02	0,03		0,12	0,08-0,17	0,06	0,05-0,08	0,02	0,01-0,03	0,03		0,06	0,02-0,11	0,04	0,03-0,06	0,02	0,01-0,04	0,02			
	0,00		0,00		0,00				0,00		0,00		0,00				0,00		0,00		0,00			
HCO_2^-	0,01	0,00-0,03	0,01	0,01-0,01	0,01		0,06	0,5-0,09	0,03	0,02-0,04	0,01	0,01-0,01	0,01		0,03	0,02-0,04	0,03	0,03-0,05	0,02	0,01-0,04	0,01			
Cl^-	0,16	0,12-0,18	0,12	0,07-0,19	0,35		2,01	1,42-2,44	0,88	0,84-0,96	0,43	0,02-0,69	1,60		0,84	0,65-1,08	0,13	0,07-0,22	0,51	0,04-0,93	0,48			
NO_3^-	0,89	0,37-1,72	0,11	0,06-0,17	0,66		1,34	0,98-1,69	4,04	3,90-4,20	0,94	0,12-1,40	1,21		0,75	0,73-0,78	1,44	1,41-1,44	0,79	0,31-1,03	0,45			
SO_4^{2-}	0,06	0,05-0,07	0,07	0,04-0,09	0,34		0,59	0,49-0,67	0,67	0,61-0,72	0,41	0,05-0,65	0,54		0,36	0,31-0,40	2,76	2,49-3,04	1,26	0,18-1,86	1,62			
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,02	0,02-0,03	0,01	0,01-0,02	0,01		0,04	0,03-0,05	0,17	0,16-0,18	0,05	0,01-0,08	0,03		0,05	0,05-0,06	0,35	0,33-0,37	0,09	0,04-0,13	0,12			
Na^+	0,11	0,08-0,14	0,07	0,04-0,11	0,30		1,43	1,08-1,68	0,70	0,69-0,72	0,28	0,02-0,41	1,15		0,70	0,59-0,84	0,10	0,10-0,11	0,05	0,02-0,07	0,04			
NH_4^+	0,09	0,02-0,24	0,00	0,00-0,01	0,20		0,01	0,01-0,01	0,20	0,06-0,28	0,02	0,01-0,03	0,02		0,00	0,00-0,00	1,12	1,02-1,23	0,88	0,82-0,92	0,87			
K^+	0,03	0,03-0,04	0,06	0,05-0,07	0,03		0,13	0,08-0,20	0,14	0,11-0,16	0,18	0,15-0,2	0,07		0,06	0,05-0,08	0,85	0,79-0,90	0,70	0,67-0,71	0,36			
Mg^+	0,03	0,02-0,04	0,02	0,01-0,03	0,01		0,17	0,11-0,21	0,14	0,13-0,15	0,10	0,09-0,10	0,12		0,08	0,07-0,09	0,03	0,03-0,04	0,04	0,03-0,05	0,03			
Ca^{2+}	0,39	0,25-0,65	0,19	0,15-0,23	0,11		0,87	0,68-1,09	1,39	1,32-1,48	0,93	0,73-1,09	0,24		0,41	0,31-0,50	0,47	0,41-0,56	0,47	0,44-0,49	0,17			
WS	1,84	1,00-3,17	0,68	0,49-0,78	2,04		6,79	5,04-7,87	8,43	7,94-8,69	3,37	1,51-4,58	5,03		3,34	3,10-3,61	7,34	7,15-7,66	4,83	2,74-5,56	4,17			
Traces ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
Fe			0,90	0,61-1,46			0,55	0,1-0,72			2,04	0,34-4,38			0,16	0,01-0,25			0,87	0,35-1,25				
Al			8,19	3,49-11,59			1,58	0,49-1,92			5,37	1,46-7,71			0,41	0,17-0,68			11,63	2,14-28,31				
total trace elements			33,73	18,75-42,84			6,91	3,96-7,25			25,56	12,11-39,90			2,10	0,68-3,01			56,42	28-11-106,01				
wsoc																	1,61	1,22-1,90	4,88	3,39-6,16	5,50	4,70-6,31	3,38	1,98-5,21
MASS	70,88	44,91-94,61	79,82	36,36-133,9	24,24	21,43-27,01	21,54	17,41-25,64	69,20	40,01-126,3	57,99	42,41-75,48	36,19	26,74-45,6	21,35	8,49-23,0	33,67	24,93-41,94	45,79	21,74-46,07	21,76	19,70-23,81	####	9,30-17,58

Annexes

species Abidjan Domestic fires	COARSE								FINE								ULTRA FINE							
	DRY				WET				DRY				WET				DRY				WET			
	DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016		DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016		DRY 2016		DRY 2017		WET 2015		WET 2016	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
Carbonaceous ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
TC	21,02	7,10-47,62	49,38	43,26-54,08	31,34	16,46-40,02	45,05	31,26-63,13	19,78	6,02-47,30	63,07	54,01-72,76	62,23	51,04-72,1	56,01	4,95-88,3	33,79	12,55-75,0	226,68	72,01-265,9	66,23	36,15-82,01	####	3,93-127-81
EC	5,38	1,56-10,90	15,22	10,87-22,59	5,79	3,71-8,03	5,03	2,98-6,58	1,34	1,03-1,72	6,65	4,52-10,76	4,93	2,34-6,59	2,38	1,29-3,86	4,30	0,94-7,77	23,32	21,55-25,99	8,26	6,22-11,35	####	6,74-17,51
OC	15,64	4,70-36,69	34,15	31,06-39,92	25,55	18,43-34,3	40,02	25,72-60,17	18,44	4,74-45,58	56,42	49,35-62,00	57,30	48,70-65,5	53,63	2,97-84,5	29,48	8,35-67,23	203,36	150,46-243,5	69,90	60,95-75,79	####	7,61-110,30
WSIS (ng/m^3)																								
CH_3CO_2^-	0,03	0,02-0,04	0,10	0,08-0,13	0,03	0,02-0,03	0,36	0,26-0,42	0,09	0,01-0,23	0,17	0,16-0,20	0,11	0,10-0,12	0,15	0,10-0,18	0,17	0,01-0,45	0,20	0,14-0,33	0,26	0,26-0,27		
	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00			
HCO_2^-	0,01	0,00-0,01	0,09	0,07-0,12	0,01	0,01-0,02	0,28	0,26-0,33	0,03	0,01-0,05	0,16	0,12-0,19	0,02	0,01-0,02	0,08	0,04-0,11	0,05	0,01-0,12	0,08	0,05-0,13	0,05	0,02-0,08		
Cl^-	0,03	0,01-0,06	0,34	0,23-0,48	0,27	0,23-0,31	1,73	1,23-2,08	0,32	0,01-0,90	0,94	0,83-1,03	2,95	2,71-3,19	1,02	0,80-1,22	1,78	0,02-5,13	8,14	6,89-10,51	9,69	8,90-10,49		
NO_3^-	0,55	0,42-0,74	0,16	0,13-0,19	0,92	0,54-1,30	0,53	0,33-0,64	1,75	1,01-2,74	1,37	1,21-1,62	1,97	1,63-2,32	0,37	0,22-0,46	0,75	0,47-1,10	1,33	1,00-1,65	0,97	0,68-1,27		
SO_4^{2-}	0,03	0,00-0,06	0,23	0,21-0,24	0,08	0,07-0,09	0,84	0,76-0,92	0,32	0,01-0,83	0,74	0,69-0,85	0,95	0,89-0,95	0,56	0,41-0,72	0,69	0,02-1,55	2,43	2,31-2,78	1,78	1,72-1,84		
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,01	0,01-0,02	0,03	0,02-0,03	0,01	0,01-0,01	0,05	0,03-0,07	0,08	0,01-0,21	0,08	0,07-0,12	0,06	0,06-0,07	0,05	0,03-0,06	0,12	0,01-0,25	0,09	0,07-0,12	0,13	0,11-0,15		
Na^+	0,02	0,00-0,05	0,20	0,15-0,28	0,18	0,17-0,18	1,12	0,68-1,38	0,20	0,02-0,53	0,60	0,56-0,61	1,63	1,58-1,68	0,63	0,36-0,80	0,23	0,01-0,64	0,78	0,63-0,92	0,44	0,42-0,46		
NH_4^+	0,09	0,06-0,10	0,00	0,00	0,21	0,05-0,36	0,00	0,00	0,26	0,19-0,32	0,01	0,00-0,01	0,17	0,03-0,31	0,00	0,00	0,78	0,03-2,16	1,66	1,27-2,42	4,80	4,22-5,39		
K^+	0,02	0,01-0,03	0,29	0,18-0,34	0,05	0,04-0,06	0,51	0,41-0,64	0,21	0,01-0,57	0,62	0,53-0,71	0,37	0,36-0,37	0,35	0,25-0,47	1,32	0,01-3,62	5,65	5,07-6,39	2,66	2,37-2,95		
Mg^+	0,02	0,01-0,03	0,22	0,18-0,25	0,03	0,02-0,04	0,65	0,52-0,81	0,30	0,01-0,86	0,56	0,52-0,59	0,57	0,55-0,58	0,34	0,25-0,45	0,14	0,01-0,37	0,31	0,28-0,33	0,23	0,19-0,27		
Ca^{2+}	0,24	0,16-0,36	0,59	0,48-0,78	0,37	0,33-0,41	2,27	1,78-2,56	0,77	0,18-1,73	1,09	0,74-1,40	1,10	0,93-1,27	0,95	0,87-0,99	0,52	0,08-0,98	0,86	0,65-1,02	0,58	0,58-0,59		
WS	1,03	0,79-0,97	2,25	1,98-2,50	2,15	1,71-2,58	8,34	7,27-9,77	4,33	2,05-8,85	6,35	5,69-7,18	9,90	8,91-10,90	4,50	3,33-5,37	6,53	0,67-16,37	21,52	19,21-24,37	21,61	20,99-22,23		
Traces ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																								
Fe			0,35	0,26-0,43			0,64	0,58-0,69			1,10	0,85-1,43			0,67	0,26-1,46			0,26	0,17-0,38				
Al			0,80	0,00-1,6			0,75	0,42-0,93			7,82	1,32-18,00			0,62	0,26-1,24			1,43	0,22-2,66				
heavy metals																								
total trace elements			7,34	1,67-13,01			8,19	6,80-9,41			37,69	7,53-88,09			5,01	2,80-7,30			18,70	8,81-31,39				
wsoc																	26,88	4,38-70,45	61,89	48,63-74,77	56,45	45,17-72,12	####	0,15-110,48
MASS	58,00	26,05-96,8	66,67	54,50-75,73	65,06	19,85-73,4	64,37	50,34-86,56	65,03	12,03-112,1	158,33	43,13-169,8	316,73	50,67-402,	151,43	3,72-170,	69,60	7,40-126,8	333,80	196,48-356,7	####	169,88-340,4	####	18,44-174,35