

UNIVERSITE DE BLIDA 1



Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE DE DOCTORAT

en Physique

Spécialité : Physique Fondamentale et Appliquée

EVALUATION DES METAUX LOURDS AU MOYEN DE LA
TECHNIQUE XRF

APPLICATION A L'ETUDE DE LA POLLUTION
ATMOSPHERIQUE

Par

Lila KOUADRI

Devant le jury composé de :

O.BOURAS	Professeur	USD Blida1	Président
H.AMMI	D.R.	CRNA, Alger	Examineur
S.AOUDJ	MCA	USD Blida1	Examineur
B.REKIK	MCA	USD Blida1	Examineur
M.A.BENAMAR	Professeur	CU.Tamanghasset	Directeur de thèse
A.BENKHALIFA	MAA	ENS-Kouba	Invité

Blida, Novembre 2020

ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو تقييم المعادن الثقيلة باستخدام تقنية *XRF* المطبقة على دراسة تلوث الهواء. تم استخدام طريقة المراقبة الحيوية بأشنيات المعادن الثقيلة لأول مرة في منطقة البليدة ، هذه الطريقة لها ميزة مثبتة على الطرق الفيزيائية والكيميائية التقليدية.

تم أخذ 42 عينة من الأشنة العالمية *Xanthoria parietina* من الأشجار الموجودة في مواقع مختلفة في 15 بلدية محيطة. أعطتنا مراقبة الأشنة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (*SEM*) فهمًا أفضل لأن الأشنيات لها بنية مسامية تتراكم فيها عناصر معدنية أكثر من النباتات.

تم استخدام تحليل *XRF* لتحليل العناصر الرئيسية والصغرى على مستوى الأشنة. تم قياس ما مجموعه 14 عنصرًا والموافقة عليها وفقًا لإجراءات ضمان الجودة ومراقبة الجودة (*AQ / CQ*) القيم القصوى والدنيا للعناصر الخمسة الرئيسية هي: *K (2068-4437)* و *P (519-1486)* ميكروغرام / غرام.

وقيم العناصر الأثار المعدنية التسعة هي: *Pb (13-244)* ، *Rb (12-60)* ، *Sr (103-15)* ، *V (19-8)* ، *Zn (416-26)* ميكروغرام / غرام.

النتائج التي تم الحصول عليها في منطقة البليدة كانت على مستوى متوسط من التلوث مقارنة بالنتائج التي تم الحصول عليها في مناطق أخرى في العالم.

تسلط هذه الدراسة الضوء على إمكانية رسم خرائط للعناصر الرئيسية والعناصر الأثار المعدنية للسماح بمراقبة أفضل لجودة الهواء وأيضًا إمكانية إعادة توجيه مهنة وتصنيف البلديات.

إجراء (*AQ / QC*) لتقنية *XRF* بواسطة الأشنيات كمؤشرات حيوية مناسب لرصد التلوث بشكل عام.

الكلمات المفتاحية: الأشنة السينية (*XRF*) ، العناصر الرئيسية و الأثار ، المراقبة الحيوية ، *Xanthoria parietina* ، البليدة .

ABSTRACT

The purpose of this study is the evaluation of heavy metals using the XRF technique, applied to the study of air pollution.

The method of biomonitoring by lichens of heavy metal was used for the first time in Blida region, this method has a proven advantage compared to traditional physico-chemical methods.

42 Samples of the cosmopolitan lichen *Xanthoria parietina* were collected from trees situated in different sites through 15 surrounding districts.

The observation of lichen under a scanning electron microscope (SEM) improved our understanding that lichens have a porous structure that accumulates mineral elements more than plants.

XRF analysis technique was used for analysis of major and trace elements at the lichen. A total of 14 elements were measured and approved by QA/QC procedures. The maximum and minimum values of the 5 major elements are: Al (4351-15616), Cl (119-701), Fe (2397-5493), K (2068-4437), and P (519-1486) ppm. And the values for the nine trace elements are: Br (11-61), Cr (4-10), Cu (6-80), Mn (24-161), Pb (13-244), Rb (12-60), Sr (15-103), V (8-19) and Zn (26-416) ppm.

The results obtained in the region of Blida are moderate levels of pollution compared to results obtained in other regions in the world.

This study highlights the possibility of mapping major elements and trace elements to allow better monitoring of air quality and also the possibility of reorienting the vocation and classification of the districts

The procedure (QA/QC) of the XRF technique by lichens as bio indicators assess the accuracy of the method for monitoring air pollution in general..

Key words: X-fluorescence (XRF), biomonitoring, major and trace elements, *Xanthoria parietina*, Blida

RESUMÉ

Le but de cette étude est l'évaluation des métaux lourds au moyen de la technique XRF, appliquée à l'étude de la pollution atmosphérique.

La méthode de bio surveillance par les lichens des métaux lourds a été utilisée pour la première fois à la région de Blida, cette méthode présente un avantage avéré par rapport aux méthodes physico-chimiques traditionnelles.

42 échantillons du lichen cosmopolite *Xanthoria parietina* ont été prélevés sur des arbres situés dans différents sites de 15 communes environnantes.

L'observation du lichen au moyen d'un microscope à balayage électronique (MEB) a permis de mieux comprendre que les lichens ont une structure poreuse qui accumule davantage d'éléments minéraux que les plantes.

L'analyse XRF a été utilisée pour l'analyse des éléments majeurs et éléments traces au niveau des lichens.

Au total, 14 éléments ont été mesurés et approuvés selon la procédure assurance qualité et contrôle qualité (AQ/CQ). Les valeurs maximales et minimales des 5 éléments majeurs sont: Al (4351-15616), Cl (119-701), Fe (2397-5493), K (2068-4437) et P (519-1486) $\mu\text{g/g}$. Et les valeurs pour les neuf éléments traces métalliques sont: Br (11-61), Cr (4-10), Cu (6-80), Mn (24-161), Pb (13-244), Rb (12-60), Sr (15-103), V (8-19) et Zn (26-416) $\mu\text{g/g}$.

Les résultats obtenus, dans la région de Blida, sont d'un niveau de pollution modéré comparés aux résultats obtenus à d'autres régions dans le monde.

Cette étude met en exergue la possibilité de cartographier les éléments majeurs et les éléments traces pour permettre un meilleur suivi de la qualité de l'air et également la possibilité de réorienter la vocation et le classement des communes.

La procédure (AQ/QC) de la technique XRF par les lichens comme bioindicateurs est appropriée pour la surveillance de la pollution en général.

Mots-clés: Fluorescence X (XRF), éléments majeurs et traces, biosurveillance, *Xanthoria parietina*, Blida.

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Monsieur Mohammed El Amine BENAMAR, Professeur au Centre Universitaire de Tamanghasset qui m'a guidé tout au long de ma thèse avec sa patience, sa rigueur, et son soutien scientifique et moral.

Mes remerciements les plus sincères au Professeur Bouras Omar, d'avoir accepté la présidence du jury. Je suis très sensible à l'honneur que les membres du jury, Messieurs Dr. AMMI Hakim, Dr. AOUDJ Salaheddine, Dr. REKIK Brahim et Dr. BENKHALIFA Abderrahmane me font en accordant une partie de leur temps afin de juger ce travail, qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma respectueuse considération, ainsi que Mr CHEKNANE Benamar vice-recteur et Monsieur le recteur BENZZINA Mohamed.

Je voudrai remercier mon mari qui m'a soutenu et encouragé dans la poursuite de mes études. Un merci spécial à mes chers parents notamment mon défunt très cher père qui attendait ce diplôme de doctorat avec impatience, Merci à vous, mes Parents pour tout le soutien, Merci à mes enfants Lina, Mohamed-Yanis, mes sœurs et frères, neveu et nièce Aomar et Sara.

Un grand Merci pour Mr OUIKENE Djamel de m'avoir encouragé pour effectuer ce doctorat après une longue rupture du milieu universitaire, Mr BELHOUACHE Mohamed, sans oublier Mr ADI Mohand, Mr AIT SAID Hamid, Mr BOUYAKOUB Hacene, Mr KEFTI Badreddine, Mr BARA Walid, Mme DIB Laura, Mme Zahra Fairouz, Mme BENALLAOUA Yasmine et le professeur Mme Zermane Faiza pour leur aide et soutien moral.

Enfin, A celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, pour la réalisation de ce modeste travail.

À Mon très cher défunt Père

TABLE DES MATIERES

RESUMÉ.....	01
REMERCIEMENTS.....	04
TABLE DES MATIERES.....	05
Liste des illustrations, graphique et tableaux.....	07
Liste des abréviations.....	10
INTRODUCTION GENERALE.....	11
1- LES GENERALITES SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET LA	
BIOSURVEILLANCE.....	15
1.1.Introduction.....	16
1.2.Définition de la pollution atmosphérique	16
1.3.Les sources de la pollution atmosphérique.....	17
1.3.1.Les émissions naturelles.....	18
1.3.2.Les émissions d'origine agricole.....	18
1.3.3.Les émissions industrielles.....	18
1.3.4.Les émissions domestiques	18
1.3.5.Les émissions dues au transport.....	18
1.3.6.Le s émissions dues aux traitement des déchets.....	19
1.4.Les différents types de pollution.....	19
1.4.1.Les polluants primaires.....	19
1.4.2.Les polluants secondaires.....	20
1.5. Les principaux polluants de l'atmosphère.....	20
1.5.1. Les polluants réglementés.....	20
1.6. Les effets de la pollution de l'air	24
1.6.1.Effets sur la santé.....	24
1.6.2.Effets sur l'environnement	26
1.7.Pollution par les métaux lourds	29
1.7.1.Définition.....	29
1.7.2.Origine des métaux lourds	31
1.7.3.Toxicologie des métaux lourds.....	33
1.8.La bio surveillance	36
1.8.1.Définition de la bio surveillance.....	36
1.8.2.Approches et concepts de la bio surveillance	37
1.8.3.Avantages et limite de la bio surveillance	38
1.8.4.Bio surveillance de la pollution atmosphérique par les lichens.....	39
2. BASES THEORIQUES DES TECHNIQUE UTILISES	42
2.1.Introduction	42
2.2.La fluorescence X.....	43
2.2.1.Principe de la fluorescence X	43
2.2.2.Analyse qualitative	45
2.2.3.Analyse quantitative	45
2.2.4.Caractéristique de la technique	52
2.2.5.Bruit de fond et effet de matrice	52
2.2.6.Effet de matrice.....	53
2.2.7.Limite de détection.....	53
2.2.8.Méthode d'estimation des éléments légers	53
2.3.Microscope Electronique à Balayage	54
2.3.1.Interaction électron-matière.....	54

3. MATÉRIELS ET MÉTHODES	58
3.1.Introduction	58
3.2.Matériels et méthodes	60
3.2.1.Présentation de l'espèce <i>Xanthoria parietina</i>	60
3.2.2.La méthode d'identification de <i>Xanthoria parietina</i>	60
3.2.3. Présentation de la région de l'étude	61
3.2.4.Localisation des lieux des prélèvements	65
3.2.5.La préparation des échantillons	68
3.2.6.Source de rayonnement	69
3.2.7.Dispositif d'analyse XRF	70
3.2.8.Analyse qualitative et quantitative	70
3.2.9.Procédures d'assurance qualité et de contrôle qualité (QA/QC)	71
3.2.10.Les techniques de cartographie	72
3.2.11.L'observation par le MEB	73
3.2.12.Traitement statistique des résultats	73
4. RESULTATS ET DISCUSSIONS	74
4.1.Introduction	74
4.2.Structure anatomique de <i>Xanthoria parietina</i>	74
4.3.Répartition des concentrations des éléments majeurs et traces métalliques	75
4.4.La cartographie des répartitions des éléments majeurs et traces métalliques	78
4.5.Analyse de la répartition des éléments majeurs et traces à Blida et ses environs	86
4.6.L'analyse statistique	91
4.6.1.La corrélation des inter-éléments	91
4.6.2.Analyse statistique de la concentration dans la région de Blida	94
4.7.Analyse statistique de concentration pour le parc naturel de CHREA	98
4.8.Comparaison avec d'autres cas dans le monde	99
CONCLUSION GENERALE	103
ANNEXE 1	106
ANNEXE 2	108
ANNEXE 3	109
BIBLIOGRAPHIE	110

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1: Organe su corps humain sensibles aux polluants.....	26
Figure 1.2: Classifiacion des éléments et leurs toxicités	31
Figure 1.3: Shéma récapitulatif de la bio surveillance... ..	38
Figure 1.4: Structure interne d'un thalle lichenique	41
Figure 2.1: Principes de l'interaction photo électrique	44
Figure 2.2: Principales transitions permises des électrons des couches internes	45
Figure 2.3: Intensité relative à l'émission X en fonction de l'épaisseur de l'échantillon....	46
Figure 2.4: Courbe d'efficacité du détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie... ..	50
Figure 2.5: Les différents processus d'interaction photon-matière.....	53
Figure 2.6: Interaction électron-matière.....	54
Figure 2.7: Electron secondaire	56
Figure 2.8: Electron rétrodiffusé.....	56
Figure 2.9: Tographie en électrons secondaires.....	57
Figure 3.1: Résumé graphique de l'étude.....	59
Figure 3.2: Présence de <i>Xanthoria parietina</i> dans différents environnements.....	60
Figure 3.3: photos montant la méthode visielle d'identification du lichen <i>Xanthoria parietina</i>	61
Figure 3.4: Photos montrant la méthode chimique d'identification du lichen <i>Xanthoria parietina</i>	61
Figure 3.5: Carte administrative de la wilaya de Blida.....	62
Figure 3.6: Répartition géographique des types d'industries et des décharges dans la zone d'étude (Blida et ses environs).....	64
Figure 3.7: Indice d'aridité, périodes sèches et diagrammes ombrothermiques des stations (a): Boufarik,(b) : Blida,(c) : Chréa.....	65
Figure 3.8: positionnement des sites de prélèvement à Blida et ses environs sur la carte de découpage administratif des communes de la wilaya de Blida.....	68
Figure 3.9: Photos montrant le lavage et le sechage des thales du lichen.....	68
Figure 3.10: Photos montrant le broyage des thalles de lichens.....	69
Figure 3.11: Shèma de l'irraditeur de pilote CRNA.....	70
Figure 4.1: Coupe transversale du lichen <i>Xanthoria Parietina</i> observé par au MEB.....	74
Figure 4.2: Répartition géograohique des teneurs des éléments majeurs (Al,Cl,Fe,K,P) et les éléments traces métalliques (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Sr, V, Zn) dans la région de Blida et ses environs	85
Figure 4.3 :Corrélation inter-éléments Al-Fe.....	92
Figure 4.4: Corrélation inter-éléments Vr-Cr.....	93
Figure 4.5: Corrélation inter-éléments Rb-Cr.....	94
Figure 4.6: Relations de dendogramme des communes en fonction d'éléments majeurs dans la Wilaya de Blida.....	96
Figure 4.7: Relation de dendogramme des communes en fonction d'éléments traces das la wilaya de Blida.....	97

TABLEAUX

Tableau 1.1: Durée de vie indicative de certaines substances polluantes sans l'atmosphère....	19
Tableau 1.2: Les effets de l'exposition de la pollution à long et moyens termes sur la santé...	24
Tableau 1.3: Effets des polluants sur la santé et l'environnement	28
Tableau 1.4: Principales sources naturelles et anthropiques en éléments traces.....	31
Tableau 1.5: Impact des métaux sur la santé humaines.....	34
Tableau 3.1: Aperçu du tissu industriel de la wilaya de Blida.....	62
Tableau 3.2: Location des prélèvements.....	66
Tableau 3.3: Concentrations($\mu\text{g/g}$)des 14 éléments dans les échantillons de référence (lichen épiphyte IAEA 336).....	72
Tableau 4.1: Les valeurs de concentrations des éléments majeurs (Al,Cl, Fe, K, P) en $\mu\text{g/g}$ dans le lichen <i>Xanthoria parietina</i>	75
Tableau 4.2: Les valeurs de concentrations des éléments traces métalliques (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) en($\mu\text{g/g}$) dans le lichen <i>Xanthoria parietina</i> à Blida et ses environs.....	77
Tableau 4.3: Matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments majeurs	92
Tableau 4.4: Matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments traces.....	93
Tableau 4.5: Test unidirectionnel min, moyen, max, DS et ANOVA sur les valeurs de concentration des éléments majeurs (Al, Cl, Fe, K et P) et éléments traces (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) en $\mu\text{g/g}$ obtenus à partir du lichen <i>Xanthoria parietina</i> dans les communes urbaines de Blida par rapport à la superficie forestière représentée par le Parc National de Chréa.....	99
Tableau 4.6: Les concentrations moyennes (Min et Max) des principaux éléments (Al, P, Cl, K,Fe) et des éléments traces métalliques (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) en ($\mu\text{g/g}$) obtenus dans le lichen <i>Xanthoria Parietina</i> à Blida par rapport aux autres cas dans le monde	102

LISTE DES ABREVIATIONS

Acronyme	Signification
AIEA	Agence internationale de l'énergie atomique
AFX	Analyse par fluorescence X
ANOVA One way	Analyse de la variance à sens unique
APPA	Association pour la prévention de la pollution atmosphérique
AQ/CQ	Assurance qualité- Contrôle qualité
ATMO	Association de surveillance de la qualité de l'air en France
BSE	Electron rétrodiffusé
Bremsstrahlung	Rayonnement de freinage
CAH	Classification ascendante hiérarchique
CET	Centre d'enfouissement technique
CIRC	Centre International de la Recherche sur le Cancer
CRNA	Centre de recherche nucléaire d'Alger
DEB	Direction de l'Environnement de la wilaya de Blida
DIMB	Direction de l'Industrie et des Mines de la Wilaya de Blida
EDX	Energie dispersive du Spectre X
ED-XRF	Energie dispersive de la Fluorescence X
EELS	Spectre de perte d'énergie d'électron
ESEM	Mode environmental
ETM	Elément traces métalliques
EXIP	Analyse par émission Induite par des Particules Chargées
FUNDPL	Laboratoire de la physique fondamentale et appliquée
GPS	Géolocalisation par satellite
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycycliques
HCB	Hexachlorobenzène
HiVac	Mode grand vide
INCT	Institut National de Cartographie et de la télédétection
LAURE	Loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie
LoVac	Mode pression variable
LSVF	Laboratoire des sciences végétale et fongique
MEB	Microscope à balayage électronique
MET	Microscope Electronique en Transmission
NAA	Analyse par activation neutronique
OMS	Organisation Mondiale de Santé
ONM	Office National de la météorologie
PCB	Polychlorobiphényles
PCDD-F	Dioxines/Furanes
PM _{0.1}	Particules de matière de diamètre inférieur à 0.1 µm
PM _{1.0}	Particules de matière de diamètre inférieur à 1 µm
PM ₁₀	Particules de matière de diamètre inférieur à 10 µm
PM _{2.5}	Particules de matière de diamètre inférieur à 2.5 µm
POP	Produits Organiques Persistants

ppm	Particule par million
RB	Relative bias
RX	Rayon X
SAA	Spectroscopie d'Absorption Atomique
SD	Standard déviation
SDD	Détecteur à dérive du silicium
SE	Electron secondaire
SEDRX	Programme de simulation de l'efficacité des détecteurs à rayons x
SEPCI	Spectrométrie d'émission de Plasma Couplé par Induction
SIG	Système d'information géographique
US-EPA	Agence de la Protection Environnementale USA
UV	Ultra-violet
WD-XRF	Onde dispersive de la Fluorescence X
XRF	Fluorescence X

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'air est devenue un sujet majeur de santé publique et de politique environnementale. Plusieurs événements graves de pollution survenus dans le courant du XXe siècle ont suscité une attention croissante autour des impacts de la qualité de l'air sur la santé [1].

L'air est un élément vital à la vie. Les activités humaines influent sur la qualité de l'air et peuvent avoir des conséquences préjudiciables sur la santé. Les éléments pollueurs sont issus notamment des industries, du transport, de l'incinération des déchets, des activités domestiques, ...etc.

Les principaux polluants sont les polluants primaires émis directement par des sources (particulièrement les particules fines PM_{10} et $PM_{2.5}$, SO_2 , NO_x , $CO...$), les polluants secondaires résultant de la transformation des polluants primaires ($O_3,...$) et les métaux lourds [2].

Pour cela, la pollution de l'air est devenue un risque environnemental majeur en matière de santé publique [3].

L'Algérie, de par sa croissance économique et démographique, est plus concernée par ce phénomène particulièrement les grandes agglomérations urbaines notamment Alger la capitale, qui est la plus significative, de par sa qualité de pôle politique, économique et administrative.

La Wilaya de Blida et ses environs, la plus grande ville située au sud d'Alger, est propice pour analyser la pollution de l'air. L'étude de la pollution atmosphérique de la région Blida constitue une bonne opportunité de comprendre ce phénomène. La Wilaya de Blida s'étend sur la plaine de la Metidja et la forêt de Chréa. Elle est consacrée à l'agriculture mais est envahie par une urbanisation et une industrialisation accélérées et incontrôlées.

Le développement et l'intensification des moyens de communication et de transport nécessitent en particulier une réflexion sur les dispositifs de suivi de la qualité de l'air. Des études environnementales sont nécessaires pour mesurer les émissions de métaux lourds dans l'atmosphère, en tenant particulièrement compte de la menace pour la santé de la population.

Les métaux lourds englobent l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique et leur émission dans l'atmosphère est devenue un grave problème pour la santé et

l'environnement. Un certain nombre d'études [4,5,6] ont montré l'hétérogénéité des cibles des éléments traces métalliques (ETM) dans l'organisme humain, ainsi que leur toxicité (neurologique, cardiovasculaire, ...etc.) déficiences respiratoires ou rénales, voire leur cancérogénicité [3-7].

La réduction des niveaux de pollution atmosphérique peut également impacter le taux mondial de morbidité [3]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé à environ 7 millions de décès survenus dans le monde, principalement dans les pays en développement, par l'effet de la pollution de l'air intérieur et extérieur [11].

A cet effet, la surveillance de l'environnement devient une nécessité pour identifier le danger potentiel pour la santé humaine et les écosystèmes actuels et constituerait la base de mesures préventives ou curatives appropriées [6,12].

Dans ce cadre, l'utilisation d'organismes vivants pour la surveillance de la qualité de l'air (bio surveillance) constitue un domaine de recherche important qui débouche sur des applications ambitieuses [13-15]. Cette méthode complète les autres moyens de surveillance de l'environnement [16]. L'avantage est qu'elle est rapide et relativement simple à mettre en œuvre et moins coûteuse par rapport aux méthodes physico-chimiques. [17,18].

Les lichens sont considérés comme des bio-indicateurs et leur avantage consiste à les utiliser comme capteurs à long terme. Ils sont en mesure de retracer l'histoire et les habitudes des sociétés et de suivre les actions humaines en général et l'impact des installations industrielles en particulier. Les lichens sont des organismes particulièrement bien adaptés à l'étude des polluants atmosphériques [13, 19-25].

Ils constituent une approche et un complément dans les mesures physico-chimiques, les études statistiques et la cartographie et la modélisation de la qualité de l'air [19, 20]. Plusieurs travaux ont été publiés sur le thème de la pollution de l'air par diverses espèces de lichens [26-30]. *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. a une distribution cosmopolite même à haute altitude et c'est le lichen le plus largement disponible qui tolère modérément la pollution atmosphérique [21, 31]. Cette espèce est considérée comme ayant une résistance modérée à la pollution atmosphérique par les métaux [32]. Ainsi, cette espèce de lichen constitue un choix favorable pour surveiller la qualité de l'air avant qu'elle n'atteigne des niveaux de pollution extrêmes, nuisant à la santé humaine et conduisant à une contamination de l'environnement.

L'analyse des échantillons de lichen représente une grande importance dans la bio détection. Diverses méthodes d'analyses sont utilisées pour l'étude de la pollution atmosphérique par les métaux lourds qui sont : la spectrométrie d'émission de plasma couplé par induction (SEPCI), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), l'analyse par la fluorescence X (AFX), analyse par émission induite par des particules chargées (EXIP) et analyse par activation neutronique (NAA) [33].

La fiabilité de la technique de bio détection dépend essentiellement de la qualité des résultats des analyses. Pour choisir la méthode analytique appropriée, il faut tenir compte d'un certain nombre de paramètres, notamment la possibilité d'analyser plusieurs éléments à la fois, la sensibilité, la justesse et la précision, le coût de l'opération, les caractéristiques de l'échantillon et la disponibilité des moyens [33]. Dans cette étude, le choix est porté sur l'utilisation de la technique d'analyse par fluorescence X car elle répond aux paramètres évoqués ci-dessus, elle est rapide, mobile, non destructive et multiéléments [34].

L'objectif de l'étude est l'évaluation des métaux lourds utilisant la technique d'analyse XRF et son application à l'étude de la pollution atmosphérique de la région de Blida et développer une méthode de bio surveillance de la pollution par les métaux lourds en ayant recours aux lichens.

Ainsi, cette étude consiste à analyser des échantillons de lichen afin de déterminer comment le *Xanthoria parietina* accumule les concentrations détectées d'éléments majeurs et éléments traces métalliques par l'analyse fluorescence X, dans les communes urbaines de la Wilaya de Blida, par rapport à la zone forestière du Parc national de Chréa. Nous prévoyons également de comparer les données des communes de Blida avec d'autres communes en Algérie et dans le monde.

La présente thèse est organisée en quatre chapitres à savoir :

Le premier chapitre traite des généralités sur la pollution atmosphérique, son impact, son déplacement, les sources d'émissions urbaines et industrielles ainsi que l'impact sur la santé.

Le deuxième chapitre présente les bases théoriques de la technique de la fluorescence X (XRF) et la Microscopie à Balayage Electronique (MEB) utilisées pour l'analyse des échantillons de lichens.

Le troisième chapitre est consacré à la localisation de la région de prélèvement des échantillons (situation géographique, climat, décharges, industries, ...etc.), au mode de prélèvement et de la préparation des échantillons de lichen cosmopolite *Xanthoria*

parietina. La description des dispositifs MEB et XRF ainsi que la méthode de quantification validée par la procédure de l'assurance qualité et contrôle de qualité (AQ / CQ) ont été considérées.

Le quatrième chapitre traite des résultats obtenus, qui sont présentés de manière très pertinente et de la discussion des résultats.

Enfin, une conclusion générale où l'essentiel du travail réalisé est résumé ainsi que les perspectives qui se dégagent et qui pourraient constituer une directive pour les décideurs pour revoir le plan de développement agricole, urbain et industriel de la région de Blida en utilisant les lichens comme moyen complémentaire de contrôle de la pollution de l'air.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET LA BIOSURVEILLANCE

1.1. Introduction

L'atmosphère entourant notre planète est importante et vitale pour tous les organismes qui y vivent. Tout changement de la composition de l'air composant l'atmosphère pourrait avoir des effets négatifs sur la croissance, le développement et la survie des différents organismes. Ainsi, la pollution de l'air fait référence aux nombres de substances nocives dans l'atmosphère. Lorsque la concentration et le temps de séjour de ces substances sont supérieurs à la plage admise, qui sont au-delà de la capacité de diffusion et de dilution, entraînent une détérioration de la qualité de l'air, influant directement ou indirectement sur la santé humaine et l'environnement [35].

La pollution atmosphérique par les éléments majeurs et traces métalliques sévit surtout en milieu urbain, non seulement à cause de la concentration des industries et des foyers domestiques, mais aussi la conséquence de la densité de la circulation des véhicules. Les métaux lourds font l'objet d'une attention particulière en raison des risques qu'ils peuvent présenter pour la santé humaine et des dangers liés à leur persistance dans les écosystèmes.

La surveillance des teneurs en éléments traces métalliques obéit à des contraintes spécifiques qui demandent le déploiement de techniques sophistiquées et coûteuses. Ces contraintes ont conduit de nombreux pays à privilégier l'utilisation d'organismes vivants dans lesquels les contaminants à surveiller sont dosés. Ainsi, depuis le début des années 1990, une trentaine de pays européens ont mis en place un réseau de bio surveillance des retombées atmosphériques métalliques à l'aide des végétaux, de lichens, de mousses, ...etc[36].

Dans ce chapitre, nous allons évoquer des généralités sur la pollution atmosphérique et la bio surveillance.

1.2. Définition de la pollution atmosphérique

Plusieurs définitions ont été développées pour expliquer la pollution atmosphérique, on cite parmi elles :

- Selon Masclet [37], la pollution atmosphérique peut être définie comme : « La présence d'impuretés dans l'air pouvant provoquer un gêne notable pour le confort ou la santé et un dommage au bien. Cette pollution peut provenir de gaz, de vapeurs, de particules liquides ou solides ou encore de rayonnement. C'est aussi une modification chimique et physique du milieu naturel aboutissant à des effets nuisibles pour l'homme ».

- Le Conseil de l'Europe dans sa déclaration de mars 1968 proposa la définition suivante [38] : « il y a pollution atmosphérique lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses composants est susceptible de provoquer un effet nocif, compte tenu des connaissances scientifiques du moment ou de créer une nuisance ou une gêne ».

- La pollution est définie par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) comme étant « La présence dans l'atmosphère de substances étrangères à la composition normale de cette atmosphère et à des concentrations suffisamment élevées pour entraîner un impact sur l'homme, les animaux, les végétaux, les matériaux ou l'environnement d'une manière générale »[39].

- En Algérie selon l'article 32 de la Loi n°83-03 du 5 février 1983 relative à la protection de l'environnement définit la pollution de l'atmosphère comme étant: «l'émission dans l'atmosphère de gaz, de fumées ou de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorantes, de nature à incommoder la population, à compromettre la santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétaux, à la production agricole et aux produits agroalimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites» [40].

- Et aussi, en Algérie, les pouvoirs publics ont défini la pollution atmosphérique à travers l'article 44 de la Loi n°03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable comme suit :

« Constitue une pollution atmosphérique, au sens de la présente loi, l'introduction, directement ou indirectement dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances de nature à :

- Mettre en danger la santé humaine ;
- Influencer sur les changements climatiques ou appauvrir la couche d'ozone ;
- Nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes ;
- Compromettre la sécurité publique ;
- Incommoder la population ;
- Provoquer des nuisances olfactives ;
- Nuire à la production agricole et aux produits agro-alimentaires ;
- Altérer les constructions et porter atteinte au caractère des sites.
- Détériorer les biens matériels. » [41].

1.3. Les sources de la pollution atmosphérique

Pour mieux connaître et maîtriser la pollution de l'air, il est nécessaire de savoir quelles sont les sources de pollution, de les identifier et les quantifier. Cette connaissance permet ensuite de prendre des mesures de réduction des émissions à la source. Les inventaires d'émissions sont également une donnée de base nécessaire pour réaliser des évaluations de la qualité de l'air et pour estimer les impacts de cette pollution sur la santé et les écosystèmes [42].

Les sources de pollution sont, soit d'origine naturelle, soit d'origine anthropique et peuvent être de différentes natures suivant la manière dont elles polluent l'atmosphère. Les rejets de polluants peuvent être accidentels lorsque la source émet de manière violente et instantanée, entraînant alors des conséquences dramatiques et souvent mortelles (accidents de Seveso, Bhopal, Tchernobyl, ...) ou chroniques lorsque les émissions de polluants sont de moindre quantité mais répétées. Dans ce cas, les conséquences ne sont pas immédiates et moins spectaculaires que pour un rejet accidentel, mais l'impact sur l'environnement et la société est loin d'être négligeable.

Les principales sources de pollution atmosphérique sont les suivantes :

1.3.1. Les émissions naturelles

Certains polluants atmosphériques sont d'origine naturelle. Ce sont essentiellement le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂). Ces composés proviennent principalement des éruptions volcaniques, des décompositions organiques, des feux de forêt, ainsi que des océans. Des particules en suspension sont également présentes dans l'atmosphère du fait du volcanisme, du transport de poussières en provenance des déserts

(le Sahara par exemple) ou de l'érosion éolienne des sols. On peut aussi citer dans les sources naturelles de pollution les végétaux, dont le cycle de vie produit de nombreux composés toxiques (H_2S , CH_4 , COV) ou allergisants tel que le pollen [43].

1.3.2. Les émissions d'origine agricole

Le développement de l'agriculture intensive contribue à la pollution atmosphérique. Ses émissions (essentiellement l'ammoniac, le méthane, le protoxyde d'azote, le monoxyde de carbone et les pesticides) sont liées à la décomposition des matières organiques, aux animaux d'élevage et à l'utilisation massive d'engrais et de pesticides [43].

1.3.3. Les émissions industrielles

L'industrie est à l'origine des émissions spécifiques dues aux processus de traitement ou de fabrication employés. En quantités variables, selon les secteurs industriels, elle est émettrice de monoxyde et de dioxyde de carbone, de dioxyde de soufre, d'oxyde d'azote, de poussières, de composés organiques volatils (COV), ...etc. Les secteurs qui rejettent les quantités les plus importantes sont la production d'énergie (centrales thermiques), les industries chimique, pétrolière et métallurgique, les incinérateurs d'ordures ménagères. L'industrie est également à l'origine de la majeure partie des rejets accidentels [43].

1.3.4. Les émissions domestiques

Au niveau individuel ou tertiaire (chauffage des logements ou des bureaux), l'utilisation de combustibles fossiles (charbon, fioul lourd, ...etc.) produit d'importantes émissions polluantes. Le dioxyde de carbone (CO_2), produit inévitable de la combustion de matières organiques et dont la concentration croissante dans l'atmosphère contribue à l'effet de serre, le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x), les poussières, les métaux lourds, ...etc. sont concernés [43].

1.3.5. Les émissions dues au transport

La pollution due au transport a longtemps été considérée comme un problème de proximité, essentiellement perçue dans les villes en raison de la densité du trafic. Aujourd'hui, on sait que le transport, notamment routier et en particulier automobile, est une source de pollution importante. Les moteurs à explosion sont ainsi de très loin la première cause d'émission d'oxyde d'azote et de divers hydrocarbures. Les moteurs diesels, moins polluants pour ce qui concerne ce dernier type d'émissions, sont en revanche à l'origine de particules et de dioxyde de soufre. L'impact du transport à la

pollution ne cesse de s'accroître du fait de l'augmentation du trafic directement lié à l'activité économique [43].

1.3.6. Les émissions dues aux traitements des déchets

Ils sont à l'origine de plusieurs types de polluants, parmi lesquels : le méthane (abondamment dégagé par la décomposition des matières organiques, il contribue fortement à l'effet de serre), l'acide chlorhydrique, les métaux lourds, les dioxines et les furanes qui sont produits par l'incinération des déchets industriels et ménagers [43].

1.4. Les différents types de pollution

Les polluants peuvent être primaires ou secondaires. Les différentes substances constituant les polluants ont des durées de vie extrêmement variables dans l'atmosphère. Cette situation explique que les problèmes de pollution se situent sur différentes échelles de temps et d'espace très variables. L'ordre de grandeur de la durée de vie dans l'atmosphère de quelques polluants est illustré dans le tableau 1.1 ci-dessous :

Tableau 1.1 : Durée de vie indicative de certaines substances polluantes dans l'atmosphère [42]

Substance	Polluants
CH₄	Année
CO	Mois
SO₂	Jours à mois
Ozone	Quelques jours
COVNM	Heures à jour
Aérosols 1-10 µm	Minutes à jour
Aérosols ≤ 1µm	Jours à semaine

1.4.1. Les polluants primaires

Les polluants primaires sont directement issus des sources de pollution. On y trouve des gaz tels que : les oxydes de carbone (CO), les oxydes de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures légers, les composés organiques volatils (COV), les particules contenant ou non des composés métalliques (Plomb, Mercure, Cadmium...) ou organiques (PM₁₀ et PM_{2.5}) [42].

1.4.2. Les polluants secondaires

Les polluants secondaires sont des polluants qui ne sont pas émis, mais qui résultent de la transformation physico-chimique des polluants primaires au cours de leur séjour dans l'atmosphère. Par exemple, l'ozone résulte de réactions chimiques impliquant notamment les oxydes d'azote et les COV [42].

La formation de polluants secondaires nécessite un certain temps durant lequel les masses d'air se déplacent, ce qui explique pourquoi les pointes de polluants secondaires concernent des territoires souvent plus étendus que les pointes de polluants primaires [42,44]. Il est possible ainsi de réaliser un inventaire d'émissions pour les polluants primaires, mais pas pour les polluants secondaires [44].

1.5. Les principaux polluants de l'atmosphère

1.5.1. Les polluants réglementés

Les polluants actuellement réglementés font l'objet de mesures continues dans l'air. Ces mesures sont réalisées par les associations de surveillance de la qualité de l'air.

Les polluants réglementés sont divisés en deux catégories : les polluants en phase gazeuse et les polluants en phase particulaire. Les gaz représentent 90% de la masse des polluants atmosphériques et les particules les 10% restants. La proportion de ces dernières a tendance à diminuer, car les efforts de réduction de la pollution atmosphérique ont prioritairement concerné, au cours des vingt dernières années, les particules (fumées émises par les usines, les chaufferies et les centrales thermiques, les échappements des moteurs diesels) car elles représentent la fraction la plus visible de la pollution de l'air [44].

- **Les polluants gazeux**

- Le dioxyde de soufre : SO_2 ;
- Le monoxyde de carbone : CO ;
- Le dioxyde d'azote : NO_2 ;
- L'ozone : O_3 ;
- Le benzène : C_6H_6 ;
- Les hydrocarbures (Benzo(a)pyrène) ;
- COV (composés organiques volatiles).

- **Les polluants particuliers**

- Les particules (PM₁₀ et PM_{2,5}) ;
- Le plomb : Pb ;
- Le cadmium : Cd ;
- L'arsenic : As ;
- Le nickel : Ni ;
- Le mercure : Hg

1.5.1.1 . Les polluants gazeux

a. Monoxyde de carbone (CO)

Le monoxyde de carbone est un polluant primaire. C'est un gaz incolore, inodore et plus léger que l'air. Il est le plus abondant et le plus répandu de tous les polluants atmosphériques présentant une toxicité pour l'homme[46]. Sa source d'émission est due généralement aux moteurs à explosion, aux combustions incomplètes, les feux de végétation, les bactéries, les océans [45].

b. Le dioxyde de soufre (SO₂)

Le dioxyde de soufre est un gaz incolore, d'odeur piquante très irritante, plus lourd que l'air. Il est hydrosoluble et donne par réaction avec la vapeur d'eau l'acide sulfurique. Le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux est le plus abondant des composés soufrés.[44] Les sources d'émission de ce gaz sont dues aux volcanismes embruns, marins, bactéries, combustions [45].

c. Les oxydes d'azote (NO_x)

L'azote (N) et l'oxygène (O) entrent en réaction dans les conditions de haute température et de pression des moteurs pour former le monoxyde d'azote (NO). Une fois rejeté dans l'atmosphère, NO s'oxyde pour former le dioxyde d'azote (NO₂) (Parmentier et Garrec, 1994). NO est le plus abondant dans l'atmosphère, il représente environ 95% des émissions. L'azote (N) et l'oxygène (O) peuvent s'associer sous différentes formes : N₂O (protoxyde d'azote), N₂O₃, N₂O₅, (HNO₃ (acide nitrique), émis directement par les véhicules diesels.

Ces diverses associations sont désignées par le terme « oxydes d'azote » (NO_x). Le protoxyde d'azote (NO_x) est engendré par l'azote présent initialement dans la combustion,

peu actif dans la troposphère. C'est un agent actif d'attaque de la couche d'ozone stratosphérique [46]. NOx sont d'origine de combustions, de moteurs à explosion, de l'industrie nucléaire [45].

d. Les composés organiques

d.1. Les composés organiques volatiles – COV

Les composés organiques volatils ou COV sont des produits chimiques organiques qui se vaporisent facilement à la température ambiante. Ils s'appellent organiques parce qu'ils contiennent l'élément carbone dans leurs structures moléculaires. Les COV n'ont aucune couleur, odeur ou goût. Ils incluent un éventail très large de différentes substances telles que les hydrocarbures (par exemple benzène et toluène) et des halocarbures. [45]

Les COV peuvent être classés selon leur origine et selon leur toxicité pour l'environnement et/ou pour la santé humaine. [47]. Ils sont d'origine d'incinération d'ordures, combustions diverses, volcanismes [43].

d.2. Produits Organiques Persistants (POP)

Les polluants organiques persistants (POP) émis dans l'atmosphère présentent de nombreux effets nuisibles pour l'homme (dangereux pour la santé car cancérogènes) et l'environnement. Les quatre principaux polluants organiques persistants émis non intentionnellement par l'industrie sont les polychlorobiphényles (PCB), l'hexachlorobenzène (HCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les dioxines/furanes (PCDD-F). Ces polluants ont un impact à l'échelle planétaire et sont visés par deux textes internationaux, qui établissent des listes nominatives de POP : le protocole d'Aarhus, signé en juin 1998 et amendé en 2009, puis la convention de Stockholm, signée en mai 2001 [46,48].

d.3. L'ozone (O₃)

Sous l'effet du rayonnement solaire, les oxydes d'azote et plus particulièrement le dioxyde d'azote réagissent avec des hydrocarbures imbrûlés et l'oxygène de l'air et se transforment alors en ozone (O₃) [49]. Il est instable et réagit facilement avec d'autres gaz. On le trouve à l'état naturel à plusieurs niveaux de l'atmosphère. À très haute altitude, il nous protège des rayons nocifs du soleil en absorbant une bonne partie du rayonnement UV. Près du sol, il peut être nuisible pour la santé et l'environnement lorsque les concentrations sont élevées. [50, 51] C'est alors un polluant issu de transformations chimiques dans l'air entre les oxydes d'azote et les composés organiques volatils (solvants...) [44]. Ces réactions sont fortement stimulées par le rayonnement solaire.

L'ozone a des effets sur la santé, les végétaux, les matériaux et le climat (c'est un gaz à effet de serre) [52].

1.5.1.2. Les polluants particuliers

1.5.1.2.1. Les métaux lourds :

Les métaux lourds désignent en général les métaux dont le poids atomique est supérieur à celui du fer. Ces métaux sont parfois également désignés par le terme de métaux traces ou d'éléments traces métalliques.

On considère en général les métaux lourds suivants : Arsenic, Cadmium, Chrome, Cuivre, Mercure, Nickel, Plomb, Sélénium, Zinc [53]. Ils sont généralement émis par la combustion de charbon, pétrole, ordures ménagères, procédés industrielles (production du cristal, métallurgie, fabrication de batteries électriques) et par le trafic automobile [45].

1.5.1.2.2. Les particules

Les particules regroupent également une variété importante de substances. Le terme de particules désigne en général la fraction des composants (liquides ou solides) en suspension dans le milieu gazeux. Souvent, les particules sont classées en fonction de leur granulométrie : Particules en suspension (TSP), masse totale de particules.

PM₁₀ : masse des particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 10 µm.

PM_{2.5} : masse des articles dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 2.5 µm appelées « particules fines ».

PM_{1.0} : masse des particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 1 µm appelées les « particules très fines ».

PM_{0.1} : particules dont le diamètre aérodynamique moyen est inférieur à 0.1 µm, appelées « Particules ultra fines ». Nanoparticules : particules de diamètre aérodynamique moyen inférieur à 0.05 ou 0.03 µm.

La composition chimique des particules est également un paramètre très important pour les études de pollutions atmosphériques [54]. Elles sont d'origine de combustions industrielles ou domestiques, de transport routier diesel ou d'origine naturelle (volcanisme, érosion) [45].

1.6. Effets de la pollution de l'air

1.6.1. Effets sur la santé

La pollution atmosphérique est l'une des principales causes de morbidité et de mortalité évitables dans le monde. Les experts du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) ont conclu, en octobre 2013, que la pollution atmosphérique était cancérigène pour l'homme, elle est de ce fait classée dans le groupe 1 (cancérogène avéré pour l'homme au même titre que la matière particulaire ou particule). Dans le monde, la pollution de l'air intérieur et extérieur serait responsable en moyenne de 7 millions de décès/an (étude de l'OMS, mars 2014). En septembre 2016, l'OMS évaluait à 92 % la population mondiale respirant un air ambiant trop pollué [55].

Des effets de la pollution de l'air sur la santé sont observés suite à :

- Une exposition de quelques heures à quelques jours (exposition aiguë, dite à court terme) à cette pollution : irritation oculaire ou des voies respiratoires, crises d'asthme, exacerbation de troubles cardio-vasculaires et respiratoires pouvant conduire à une hospitalisation et dans les cas les plus graves au décès ;
- Une exposition de plusieurs années (exposition chronique, dite à long terme) à la pollution de l'air. Les effets sur la santé peuvent dans ce cas être définis comme la contribution de cette exposition au développement ou à l'aggravation de maladies chroniques telles que les cancers, les pathologies cardiovasculaires et respiratoires, les troubles neurologiques, les troubles du développement, ...etc. [56].

Tableau 1.2 : Les effets de l'exposition de la pollution à long et moyen terme sur la santé [2,59-60]

Type de polluant	Risques à court terme	Risques à long terme
NO ₂ (dioxyde d'azote)	Irritation des bronches, aggrave les crises asthmatiques	Cancer du poumon
O ₃ (ozone)	Chaque augmentation minimale de la moyenne annuelle (de 5 µg/m ³) a une conséquence sur la pathologie cardio-vasculaire et pulmonaire du risque coronaire aigu Exacerbations aiguës d'asthme,	La mortalité pour cause cardiovasculaire et maladies respiratoires Développement des allergies respiratoires chez l'enfant Affaiblissement des fonctions

	décès de personnes fragiles	pulmonaires, apparition d'asthme
SO ₂ (dioxyde de soufre)	Inflammation des bronches, essoufflement, toux	Exacerbation de crises d'asthme, l'aggravation des insuffisances respiratoires chroniques et les décès pour pathologies cardio-vasculaires
Composés organiques volatils (COV)	Troubles respiratoires, irritation des yeux, du nez, de la gorge, réactions allergiques	Suspicion de toxicité pour la reproduction, suspicion de caractère cancérigène Formaldéhyde et benzène : cancérigènes avérés pour l'homme
CO (monoxyde de carbone)	Troubles respiratoires, maux de tête, vertiges, troubles digestifs, asphyxie, gaz mortel à forte dose	Angoisse, aggravation des maladies cardio-vasculaires
Particules fines (dont pollens, fibres et fumée de tabac)	Accroissement de la sensibilité aux allergènes, allergies, effet dépendant des polluants qu'elles transportent	Cancer du poumon Aggravation des maladies respiratoires et cardio-vasculaires, fibroses des poumons et de la plèvre, cancérigènes

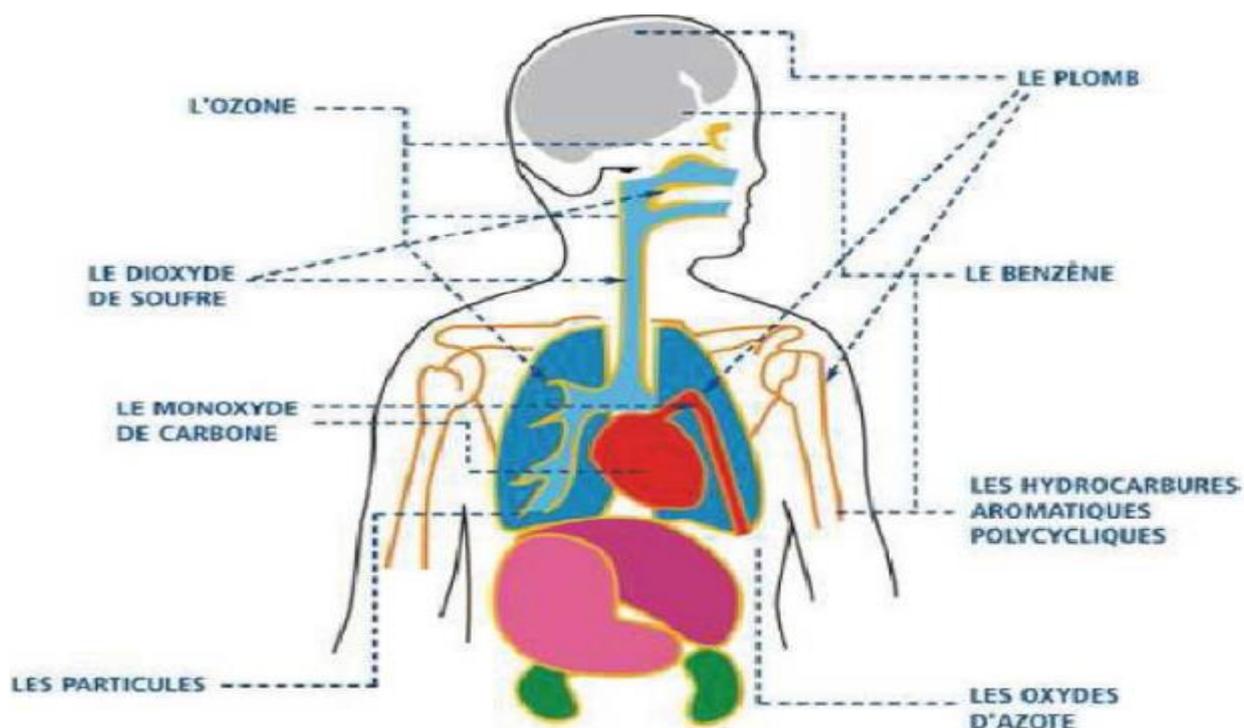


Figure 1.1 : Organes du corps humain sensibles aux polluants [60].

1.6.2. Effets sur l'environnement

Les êtres humains ne sont pas les seuls à être touchés par la pollution de l'air. Les plantes, les animaux et les bâtiments peuvent également subir les répercussions de la pollution atmosphérique. Les effets de la pollution atmosphérique sur l'environnement peuvent se ressentir à différentes échelles géographiques (locale, régionale, planétaire) [61].

1.6.2.1. Effets sur le cadre bâti

Les matériaux sont essentiellement affectés par la pollution acide qui entraîne une dégradation des bâtiments, monuments ou façades d'immeubles. La pollution atmosphérique met en danger notre patrimoine culturel et occasionne d'onéreux travaux de ravalement de façades ou de restauration des monuments [52].

1.6.2.2. Altérations des écosystèmes

De manière aiguë ou chronique, les polluants atmosphériques ont de lourds impacts sur les cultures et les écosystèmes. De manière ponctuelle, par exemple lors de fortes épisodes de pollution à l'ozone, des nécroses ou des tâches apparaissent sur les feuilles des arbres.

Sur une période d'exposition prolongée à l'ozone, un affaiblissement des organismes et un fort ralentissement de la croissance sont observés et à terme cela impacte le

rendement des cultures agricoles. Les polluants peuvent également parcourir des distances importantes et atteindre des écosystèmes sensibles. Sous l'effet des oxydes d'azote (NOx) et du dioxyde de soufre (SO₂), les pluies, neiges, brouillards deviennent plus acides et altèrent les sols et les cours d'eau (perte des éléments minéraux nutritifs). Ces apports engendrent un déséquilibre de l'écosystème. Cette transformation du milieu se traduit en général par un appauvrissement de la biodiversité puis par la perturbation du fonctionnement général des écosystèmes [61].

1.6.2.3. Effets sur les sols et l'eau

L'acidification des lacs et des cours d'eau entraîne une destruction parfois irréversible de la vie aquatique. La baisse du pH provoque la mise en solution de métaux contenus naturellement dans le sol, comme l'aluminium toxique à l'état dissout pour presque la totalité des organismes vivants [52].

1.6.2.4. Les effets de l'appauvrissement de la couche d'ozone

La diminution de la couche d'ozone représente un redoutable problème environnemental. L'amincissement de cette couche protectrice accroît, à la surface de la Terre, le rayonnement des ultraviolets causant les coups de soleil. Il a été prouvé que l'exposition à ces rayons ultraviolets a des effets importants sur notre environnement. Elle peut causer la détérioration de l'écosystème aquatique, réduire le rendement des cultures agricoles et être néfaste pour les forêts. L'exposition aux rayons UV est nuisible pour la santé humaine car elle endommage les yeux, diminue l'efficacité de notre système de défense immunitaire et peut provoquer l'apparition du cancer de la peau [52].

1.6.2.5. Le réchauffement ou dérèglement climatique

Le réchauffement ou dérèglement climatique est dû à l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre[61].

Le tableau 1.3 présenté ci-après donne l'impact des polluants sur l'environnement, la santé humaine et les recommandations de l'OMS.

Tableau 1. 3 : Effets des polluants sur la santé et l'environnement [58, 59].

Polluants	Impact sur l'environnement	Impact sur la santé	Recommandations OMS
Oxydes d'azote (NO _x)	<ul style="list-style-type: none"> -Rôle de précurseur dans la formation d'ozone dans la basse atmosphère. -Contribuent aux pluies acides qui affectent les végétaux et les sols -Contribuent à la concentration de nitrates dans les sols. 	<p>NO₂ : gaz irritant pour les bronches (augmente la fréquence et la gravité des crises chez les asthmatiques et favorise les infections pulmonaires infantiles)</p> <p>NO : non toxique pour l'homme aux concentrations environnementales.</p>	<p>40 µg/m³ (moyenne annuelle)</p> <p>200 µg/m³(moyenne horaire)</p>
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et composés organiques volatils (COV)	<ul style="list-style-type: none"> -Précurseur dans la formation de l'ozone. Précurseurs d'autres sous-produits à caractère oxydant (PAN, acide nitrique, aldéhydes...) 	<ul style="list-style-type: none"> -Effets divers selon les polluants dont irritations et diminution de la capacité respiratoire. -considérés pour certains comme cancérigènes pour l'homme (benzène-benzo-(a)pyrène). -nuisances olfactives fréquentes. 	
Ozone (O ₃)	<ul style="list-style-type: none"> -Perturbe la photosynthèse et conduit à une baisse de rendement des cultures. -Nécroses sur les feuilles et les aiguilles d'arbres forestiers. -Oxydation de matériaux (caoutchoucs, textiles...) -Contribue à l'effet de serre 	<ul style="list-style-type: none"> -Gaz irritant pour l'appareil respiratoire et les yeux. -Associé à une augmentation de la mortalité au moment des épisodes de pollution. 	<p>100 µg/m³(moyenne sur 8 heures).</p>
Particules ou poussières en suspension (PM)	<p>Contribuent aux salissures des bâtiments et monuments.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Irritation et altération de la fonction respiratoire chez les personnes sensibles. -Peuvent être combinées à des substances toxiques voire cancérigènes comme les métaux lourds et des hydrocarbures. -associées à une augmentation de la mortalité pour causes respiratoires ou cardiovasculaires 	<p>Pour les PM_{2.5} :</p> <p>10 µg/m³/ en moyenne par an et 25 µg/m³ en moyenne par jour</p> <p>Pour les PM₁₀ :</p> <p>20 µg/m³ en moyenne par an et 50 µg/m³ en moyenne par jour</p>
Dioxyde de soufre (SO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> -Contribue aux pluies acides qui affectent les végétaux et 	<p>Irritation des muqueuses de la peau et voies respiratoires supérieures (toux, gêne</p>	<p>20 µg/m³ (moyenne sur 24 heures)</p>

	les sols. -Dégrade la pierre (cristaux de gypse et croutes noires de micro particules cimentées)	respiratoire, troubles asthmatiques)	500 µg/m ³ (moyenne sur 10 minutes)
Monoxyde de carbone (CO)	-Particule aux mécanismes de fonction de l'ozone. -Se transforme en gaz carbonique CO ₂ et contribue ainsi à l'effet de serre.	Intoxication à fortes teneurs provoquant maux de tête et vertiges (voir le coma et la mort pour une exposition prolongée). Le CO se fixe à la place de l'oxygène sur l'hémoglobine du sang	10 mg/m ³ moyenne sur 8 heures 30 mg/m ³ moyenne horaire
Métaux lourds Plomb (Pb), mercure (Hg), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni)	-Contamination des sols et des aliments. -S'accumulent dans les organismes vivants dont ils perturbent l'équilibre biologique.	-S'accumulent dans l'organisme, effets toxiques à plus ou moins long terme. -affectent le système nerveux, les fonction rénales hépatiques, respiratoires..)	Pb 10 µg/L, Hg 1.0 µg/L, As 10 µg/L, Cd 3.0 µg/L,

1.7. Pollution par les métaux lourds

1.7.1. Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, ayant un éclat métallique, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques par sa dureté et sa malléabilité, se combinant avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. On appelle en général « Métaux Lourds » les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm³ [62,63]. La classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux ne sont pas particulièrement « lourds », c'est le cas du zinc. Certains éléments ne sont pas tous « des métaux », exemple de l'Arsecenic.

Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « Métaux Lourds », l'appellation « Éléments en Traces Métalliques » (ETM) ou par extension « Éléments Traces » ou encore « Métaux Traces » [64,65]. Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres, comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes [66].

En chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments traces métalliques" qui désignent des composés minéraux présents à très faible concentration [66].

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme [66].

Dans les sciences environnementales, les éléments traces métalliques, associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn [66].

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 1997) désigne sous le nom de métaux lourds l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'Homme. Certains sont indispensables au déroulement des processus biologiques des végétaux et des animaux à des quantités infinitésimales, ils sont alors nommés métaux lourds, métaux traces, éléments traces métalliques ou simplement « Oligoéléments » (tableau 1.4) [67].

En effet, sauf en cas de pollution très importante, les métaux toxiques sont présents en faible ou très faible concentration dans l'environnement. De manière générale, on qualifie d'éléments traces tout élément dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0.1% (ou 1000 ppm) [68, 69]. Par contre, on définit les éléments majeurs comme étant ceux dont la concentration est supérieure à 0.1%. Dans la nature, la majorité des éléments sont des éléments traces. On ne compte que 12 éléments majeurs représentant plus de 99% de la composition de la lithosphère illustrée dans la figure 1.2 [67,69].

La Figure 1.2 récapitule ces différentes définitions citées ci-dessus :

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Eléments majeurs
 Métaux lourds
 Non-métaux et métalloïdes associés

Eléments toxiques
 Eléments peu toxiques

Figure 1.2 : Classification des éléments et leurs Toxicité [48, 67].

1.7.2. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [70]. Nous pouvons cependant discerner quelques origines en distinguant toujours les sources naturelles des sources anthropiques qui sont présentées dans le tableau 1.4 ci-dessous.

Tableau 1.4 : Principales sources naturelles et anthropiques en éléments traces

Élément	Sources naturelles	Sources anthropiques	Références
Aluminium	Aérosols terrigènes	- Transport, Energie (charbon), Sidérurgie, Emballage	[31]
		- Fumées d'échappements de véhicules diesel	[71]
		- Pots catalytiques	[72]
		- Pigment peinture, Textiles, engrais	[73]
Fer	Aérosols terrigènes, Aérosols marins.	- Sidérurgie, Extraction, Energie (charbon)	[31]
		- Matériaux de construction	[74]

		<ul style="list-style-type: none"> - Feux de forêt - Trafic routier - Pigment peinture, textiles, raffinerie, carburants 	<p>[75]</p> <p>[76]</p> <p>[73]</p>
Chrome	Activités volcaniques, Aérosols terrigènes	<ul style="list-style-type: none"> - Sidérurgie, Industrie (verre, ciment et papier), - Transport, Agriculture, - Energie, Déchets - Pigment peinture, textiles 	<p>[31, 68]</p> <p>[68]</p> <p>[68]</p> <p>[73]</p>
Vanadium	Activités volcanique, Aérosols terrigènes, Aérosols marins	- Energie (transformation et pétrole), Transport, déchets, extraction (Cu et Zn)	[31]
		- Fumées d'échappements de véhicules diesel	[77]
		- Raffineries	[73]
Potassium	Feux de forêt	- Élément nutritif pour les lichens de l'atmosphère et aussi dans les leachates obtenus à partir de feuilles mortes.	<p>[74]</p> <p>[75]</p> <p>[76]</p>
		- Trafic routier (Le potassium se retrouve enrichi en lichens près du bord de la mer)	[78]
Zinc	Aérosols terrigènes, Activités volcanique, Aérosols marins, Végétation Feux de forêt	<ul style="list-style-type: none"> - Industrie métallurgie, Energie (charbon), Déchets, Transport, agriculture. - Echappements de véhicules - Usure des moteurs et usure des pneus. - Batterie et autres appareil électriques, pigments et peintures, alliages et soudures, Biocides, engrais et raffineries 	<p>[31,68]</p> <p>[68, 75]</p> <p>[68,79,80]</p> <p>[78]</p> <p>[79,81].</p> <p>[73]</p>
Manganèse	Aérosols terrigènes, Végétation. Feux de forêt	<ul style="list-style-type: none"> - Métallurgie, énergie (charbon) - Fumées d'échappements des véhicules à essence - Usure des freins des véhicules - Trafic routier - Batteries et autres appareils électriques, pigments et peintures, alliages et soudures, biocide, verre , engrais, raffineries, carburants 	<p>[31]</p> <p>[77]</p> <p>[71]</p> <p>[76,82]</p> <p>[75]</p> <p>[73]</p>
Cuivre	Aérosols terrigènes, Aérosols marins, Activités volcaniques, Végétation	<ul style="list-style-type: none"> - Transport, industrie, métallurgie, énergie, déchets, agriculture - Fumées d'échappements des véhicules - Usure des freins de véhicule 	<p>[31,68]</p> <p>[77]</p> <p>[68,83]</p> <p>[79,84]</p>

		- Pigment et peintures, alliages et soudures, biocides, agents de catalyse, engrais	[71] [68,73]
Strontium	Aérosols terrigènes	- Energie (pétrole, fioul et charbon), - Déchets	[31]
Chlore		- Proximité de la mer	[86]
Brome		- Incinération des déchets	[87]
Plomb	Aérosols terrigène, Aérosols marins, Activités volcaniques, Feux de forêt	- Industrie, - Energie (transformation), Transport, - Métallurgie, - Déchets - Batterie et autres appareils électriques, pigments et peinture, alliages et soudures, biocides, agent de catalyse, engrais, matière plastique, raffineries, carburant	[34, 68] [68, 74]
Phosphore	Aérosols terrigènes	- Utilisé dans l'industrie	[87]
Rubidium		- Incinération des déchets	[87]
Mercure	Volcan, embruns marins	- Biocides ,agent de catalyse, engrais, produits dentaires cosmétiques, carburant	[74, 86]
Nickel	Erosion de la croute terrestre	- Batteries et appareils électriques, alliages et soudures, engrais.	[74, 86]
Étain		-Pigments et peintures, Alliages et soudures, Biocides, Agents de catalyse, verre, matières plastiques,	[74]

1.7.3 Toxicologie des métaux lourds

1.7.3.1 Expositions

Les hommes sont exposés par inhalation aux polluants aériens, à la consommation d'eau contaminée et à l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme le mercure, l'étain et le plomb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou dans l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue en milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire). Les métaux lourds s'accumulent dans les

organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ...etc.[87].

1.7.3.2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont le mercure, le cadmium, le plomb, l'arsenic et le cuivre inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestant notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette bioaccumulation explique leur très forte toxicité [87].

1.7.3.3 Effets sur la santé

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols et dépendent également de l'état chimique de leur forme, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Quelques métaux lourds comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (tableau 1.5) [85,88].

Tableau 1.5 : Impact des métaux sur la santé humaine [58, 59, 85].

Eléments	Toxicité forme la plus toxique	Effets		Recommandations OMS
		Chroniques exposition peu intense de longue durée	Aigus exposition intense de courte durée	
Arsenic	Formes inorganiques	Cancérogène, lésions (moelle osseuse, sang, foie, système nerveux)	Irritation de muqueuses troubles digestives et circulatoires, lésions de la peau	10 µg/L
Cadmium	Formes inorganique	Potentiellement cancérogène ostéoporose,	Troubles digestifs, pulmonaires et rénaux	3,0 µg/L

		lésion du rein		
Chrome	Formes inorganiques	Effets cancérogènes (poumons), lésions du rein, troubles respiratoires et gastro-intestinaux	Irritation des muqueuses respiratoires	50 µg/L (chrome total)
Cuivre	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnelle		Lésion des muqueuses respiratoires et digestives (intestin et estomac)	2,0 mg/L
Fer	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnel (trichlorure de fer)		Troubles digestifs, lésions du rein, irritation (peau muqueuses)	
Mercure	Méthylmercure	Troubles neurologiques et du comportement, tremblement	Troubles neurologiques et digestifs, irritation des voies respiratoires, lésions du rein	1,0 µg/L (mercure total)
Nickel	Toxicité assez rare Forme organique (nickel tétra carbonyle)	Cancérogène, asthme, rhinites chroniques	Troubles respiratoires, digestifs, et cutané	20 µg/L
Plomb	Formes inorganiques	Potentiellement cancérigène, plombémie, convulsion	Troubles neurologiques (enfants plus sensibles) digestifs et rénaux	10 µg/L
Vanadium	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnelle (peroxyde de vanadium)	Bronchite chronique, Pneumonie, anémie, lésion du foie et de reins	Irritation (appareil respiratoire, peau, muqueuse)	
Zinc	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnelle (sels solubles, chlorure, phosphate et sulfate de zinc)		Irritation des muqueuses respiratoires, gastro-intestinales et cutanées, fatigue, frissons	

1.8. La bio surveillance

Les méthodes physico-chimiques de surveillance de la qualité des milieux mesurent les concentrations de composants présents dans l'environnement, permettant par la suite leur comparaison à des valeurs réglementaires. Cependant, ces techniques n'apportent pas d'informations directes des effets des polluants sur les organismes. Quelles que soient les évolutions technologiques des systèmes de métrologie, la bio surveillance (basée sur des modèles fongiques ou végétaux) demeurera toujours la seule approche capable d'évaluer des effets biologiques d'une altération de l'environnement [89].

L'idée d'observer les effets de la pollution atmosphérique sur le compartiment végétal remonte à plusieurs siècles, avec la description de dégâts foliaires en 1661 par J. Evelyn, suite à la contamination de l'air par la combustion de charbon [90]. Mais le véritable concept de la bio surveillance végétale et fongique de la qualité de l'air date de la fin du XIX^{ème} siècle où Nylander propose d'utiliser les lichens comme « hygiomètres » de la qualité de l'air, après avoir constaté la progressive disparition des colonies à l'approche des villes, comme à Paris [6,91]. Depuis, la bio surveillance est employée pour répondre à différents objectifs, que ce soit l'analyse des distributions spatiales et temporelles des impacts des polluants ou l'identification et le suivi de sources ponctuelles de contamination. Elle est également de plus en plus intégrée aux méthodologies d'évaluations des risques sanitaires et écologiques et constitue un outil d'information du grand public et d'aide à la décision dans les politiques publiques [9,92].

1.8.1 Définition de la Bio surveillance

La bio surveillance se définit comme "l'utilisation des réponses à tous les niveaux d'organisation biologique (moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique, tissulaire, morphologique, écologique) d'un organisme ou d'un ensemble d'organismes pour prévoir et/ou révéler une altération de l'environnement et pour en suivre l'évolution [13].

Ces approches consistent à observer et mesurer de façon globale la réponse des organismes aux contaminants et intègre les effets du mélange des composés présents dans l'environnement, mais aussi les caractéristiques écologiques et climatiques du territoire [93].

Récemment, le processus de normalisation a permis d'établir un consensus européen sur la définition de la bio surveillance : « La bio surveillance est l'utilisation de systèmes

biologiques (organismes et communautés d'organismes) pour suivre les changements de l'environnement dans l'espace et/ou dans le temps » [36].

Cette approche n'est donc pas substitutive des techniques physico-chimiques de surveillance, mais intervient en complément de celles-ci [94].

1.8.2 Approches et concepts de la bio surveillance

La bio surveillance s'appuie sur deux approches :

1.8.2.1. La bio surveillance in situ, également appelée approche intégrée ou passive. Cette approche est basée sur l'observation des organismes présents naturellement dans l'environnement étudié. Elle est principalement utilisée pour observer les impacts sur le long terme, en tenant compte des conditions écologiques et climatiques [9].

1.8.2.2. La bio surveillance active est une approche basée sur l'introduction dans le site d'étude des organismes cultivés dans des conditions contrôlées (sous serre par exemple) ou prélevés dans un site témoin (techniques de transplantation des lichens qui ne se cultivent pas par exemple). Une approche de laboratoire en conditions entièrement contrôlées en termes de développement et d'exposition est également possible. Elle est principalement utilisée pour observer les impacts à court terme dans des conditions d'exposition spécifiques [9].

La bio surveillance englobe quatre concepts comme illustrée dans la Figure 1.3.

- **La bio indication** se situe au niveau individuel et fournit des informations sur les impacts environnementaux. Elle se fonde sur l'observation des effets cliniques et visibles des pollutions sur un organisme, une partie d'un organisme ou une communauté d'organismes (biocénose). Ces effets sont observables au niveau morphologique, tissulaire ou physiologique. Il s'agit par exemple de l'apparition de nécroses foliaires [95] ou la modification de la croissance racinaire [96].

- **La bio intégration** permet d'évaluer les effets à long terme sur les communautés par l'étude de la densité et de la diversité spécifique de populations au sein d'écosystèmes. Les organismes sentinelles utilisés sont généralement les végétaux supérieurs, les bryophytes et les lichens [9, 97, 98].

- **La bio accumulation** est l'accumulation de contaminants dans les tissus des végétaux ou des champignons, qui servent alors de matrice pour le dosage de différents polluants. Ce phénomène d'accumulation en surface et/ou intérieurement intègre des

paramètres du milieu environnemental (disponibilité environnementale des polluants par exemple) ainsi que des composantes physiologiques et métaboliques de l'organisme (translocation par exemple) [9]. Les concentrations tissulaires sont dans ce cas le reflet de l'imprégnation de l'environnement et correspondent à la part bio disponible qui, in fine, reste dans l'organisme. Ces quantités ne sont donc pas directement celles du milieu environnant. C'est une méthode extrêmement utilisée actuellement qui permet d'étudier l'imprégnation de l'environnement par les polluants et d'en suivre l'évolution spatiale et temporelle [9, 99-101].

- **L'utilisation de bios marqueurs** permet de caractériser un « changement observable et/ou mesurable au niveau moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique qui révèle l'exposition présente ou passée d'un individu à au moins une substance chimique à caractère polluant » [9, 102].

Un bio marqueur caractérise un effet de stress précoce, non visible et spécifique au niveau infra-individuel. Concept le plus récent dans le domaine de la bio surveillance végétale et encore en développement important, l'utilisation de bio marqueurs repose par exemple sur le suivi de la fluorescence de la chlorophylle, de l'activité photosynthétique [9, 103, 104], des dosages d'enzymes [105], de l'intégrité membranaire ou de la génotoxicité. [9, 106].

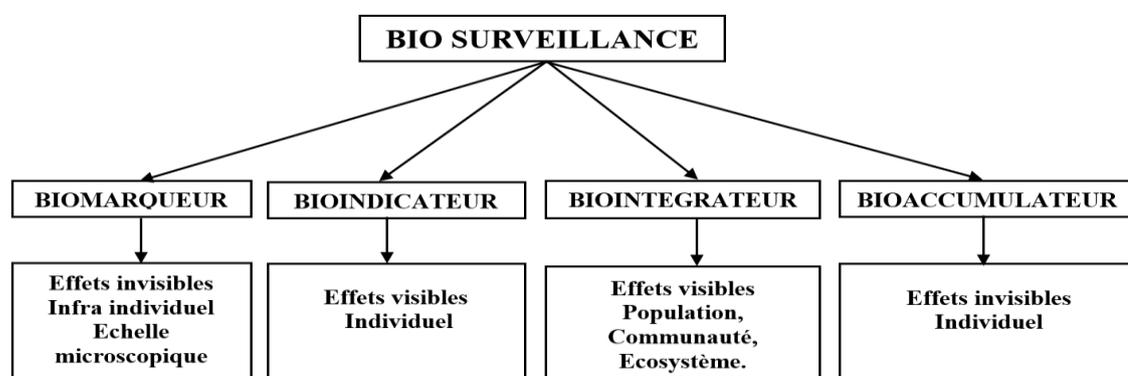


Figure 1.3 : Schéma récapitulatif de la biosurveillance (A P P A)

1.8.3. Avantages et limites de la bio surveillance

D'après Agnan, les principaux avantages qu'offre la bio surveillance sont [31] :

- Une approche globale : en étudiant la réponse biologique, l'ensemble des contaminants du milieu est pris en considération, en intégrant à la fois la dimension temporelle et la dimension spatiale, approche complémentaire aux capteurs physico-chimiques [107] ;

- Une simplification méthodologique : la bio surveillance passive ne nécessite pas d'anticipation particulière puisque seule une récolte ou une observation sur le terrain au moment souhaité, facilitant l'accessibilité des données [107].
En revanche, ces outils posent un certain nombre de questions à ce jour non résolues qu'il est impératif d'établir dans ce type d'étude pour une meilleure compréhension de la démarche et une meilleure interprétation :
 - L'absence de précision sur la représentativité spatiale : pollution locale ou pollution de fond ;
 - L'absence de précision sur la représentativité temporelle : quelle intégration ?
 - L'effet d'un polluant peut-être masqué par le polluant dominant et/ou le plus néfaste : rôle des apports azotés ;
 - L'impossibilité de remonter à la concentration en polluant dans l'air,
 - La difficulté de trouver du matériel biologique dans les zones les plus polluées (désert lichénique par exemple.) ;
 - Le manque de données sur les effets biologiques causés par les contaminants.[107].

1.8.4. Bio surveillance de la pollution atmosphérique par les lichens

Les lichens présentent une grande diversité, tant en nombre d'espèces qu'au niveau de leur morphologie. Les lichénologues estiment à 20.000 le nombre d'espèces de lichens présents dans le monde [108] dont près de 1085 ont été recensés en Algérie [109]. Ils sont capables de se coloniser dans des milieux très variés (sols, bois, roches, ...etc.), jusqu'à des conditions extrêmes (altitude, climat, stress hydrique), ils ont un rôle primordial pour les écosystèmes, parce qu'ils sont en contact avec l'atmosphère qui assure leur nutrition. Certaines caractéristiques biologiques des lichens rendent ces organismes sensibles aux polluants atmosphériques et permet leur utilisation en bio surveillance de la qualité de l'air. Contrairement aux plantes, ils n'ont ni cuticule, ni système racinaire, ni système d'excrétion et de régulation des échanges gazeux (stomates) et constituent des populations stables et pérennes. De plus leur longévité et leur activité biologique quasi-annuelle les transforment en organismes capables d'accumuler les contaminants atmosphériques et d'intégrer toutes les variations de la qualité de l'air, ce qui est plus difficile avec des plantes [107].

1.8.4.1. Définition des lichens

Un lichen est une structure autonome, le thalle lichénique, résultant de l'association symbiotique entre deux catégories de partenaires : Le partenaire fongique, hétérotrophe, appelé mycosymbiote, pratiquement toujours un champignon ascomycète, qui représente plus de 90 % de la biomasse lichénique, dont les hyphes microscopiques enchevêtrées emprisonnent le partenaire chlorophyllien, autotrophe, appelé photosymbiote, qui est une algue verte (phycosymbiote) ou une cyanobactérie (cyanosymbiote) [110].

1.8.4.2. Bio surveillance lichénique

Elle est utilisée depuis de nombreuses années par le Laboratoire des Sciences Végétales et Fongiques (LSVF), en collaboration avec l'Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique (APPA), pour caractériser et suivre l'évolution de la qualité de l'air dans l'espace et le temps [109, 111-115]. En effet, parmi les organismes utilisés pour la bio surveillance de la qualité de l'air, les lichens épiphytes sont les représentants du règne fongique les plus couramment employés. Leur appareil végétatif est un thalle (dépourvus de système racinaire, de tiges ou de feuilles), celui-ci supportant également les organes de reproduction sexuées (apothécie, périthèce) et végétatives (isidies, soralies..). En fonction de sa forme, on distingue différents types de thalles : crustacés, foliacés, lépreux, fruticuleux, squamuleux, composites, filamenteux ou encore gélatineux [109].

Les lichens se développent lentement (leur croissance varie entre moins d'un millimètre et un centimètre par an selon les espèces et le milieu de vie) et sont exclusivement dépendants de l'atmosphère pour leur nutrition [109,116]. De fait, l'apport de nutriments se réalise majoritairement à partir de l'atmosphère au travers de la surface du thalle (cortex supérieur) [78, 109]. Contrairement aux végétaux supérieurs, ils ne possèdent ni cuticule cireuse, ni stomate qui pourraient moduler leur exposition aux polluants atmosphériques.

Ils sont par conséquent très sensibles aux substances présentes dans l'air ambiant. Les polluants sont ainsi facilement absorbés par les lichens et perturbent profondément leur métabolisme [18, 109], entraînant parfois des effets morphologiques visibles. Les effets de la pollution atmosphérique peuvent aller jusqu'à modifier la composition des communautés lichéniques en fonction de la sensibilité différentielle des espèces. Ils constituent donc un matériel d'observation de choix dans l'évaluation spatio-temporelle des effets de la qualité de l'air sur le vivant [109, 117].

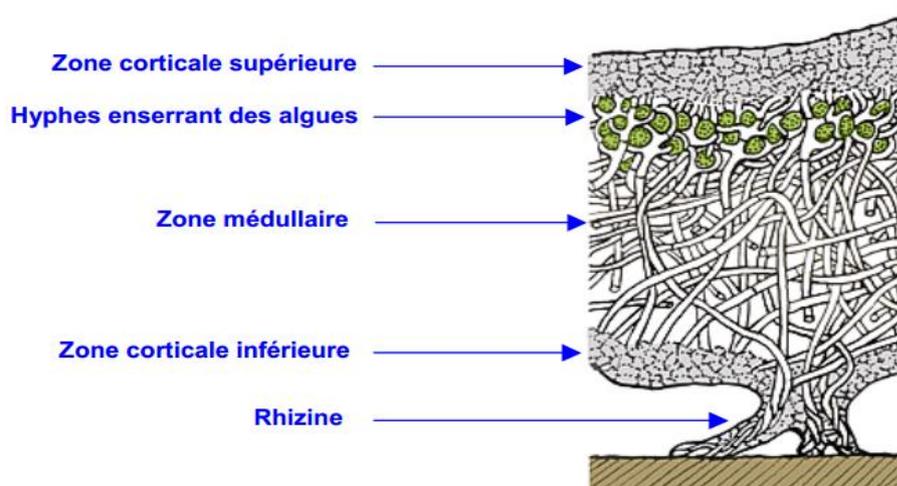


Figure 1.4 : Structure interne d'un thalle lichénique [118].

1.8.4.3. L'accumulation des polluants dans le thalle des lichens

Les métaux et autres éléments sont libérés dans l'atmosphère par des activités industrielles ou par la mise en circulation de particules du sol. Ils sont alors présents dans l'atmosphère sous différentes formes avant de se déposer sur les thalles des lichens puis d'y être incorporés, sous forme élémentaire ou associés à d'autres éléments pour former des molécules ayant plus ou moins d'affinités avec des tissus vivants (plus ou moins "biodisponibles") ; la granulométrie des particules est très variable (il peut aussi y avoir une adsorption sur d'autres particules en suspension dans l'atmosphère) et à chacune de ces formes correspond un comportement particulier dans l'environnement. Selon ce comportement, les éléments traces se déposent plus ou moins rapidement sur les lichens, suivant différents processus. La structure en réseau de nombreux lichens permet un piégeage des particules les plus grossières dans l'espace intercellulaire. A titre d'exemple, *Xanthoria parietina* a 20% d'espace libre [119,120].

Toutes ces caractéristiques ont fait que les lichens ont été l'objet de très nombreuses recherches concernant la pollution atmosphérique en général et la contamination par les ETM en particulier [117]. Bargagli [19] a dressé une liste des espèces lichéniques utilisables comme bio accumulateurs des ETM, en fonction de leur écologie et de leur tolérance à la pollution de l'air. Ainsi, *Hypogymnia physodes*, *Parmelia sulcata* ou encore *Xanthoria parietina* sont des lichens à large distribution assez résistants à la pollution de l'air, pouvant être récoltés en environnement urbain, au contraire d'espèces comme *Evernia prunastri* et *Pseudevernia furfuracea* qui sont plus sensibles [120].

CHAPITRE 2

BASES THÉORIQUES DES TECHNIQUES UTILISEES

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les bases théoriques des deux techniques utilisées dans notre étude, XRF pour l'analyse des éléments majeurs et des éléments traces et le MEB pour observer la morphologie des lichens.

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles [121].

Les bases théoriques de l'analyse par fluorescence X datent des travaux de Henry Moseley au début du 20ème siècle sur l'émission des rayons X [122,123]. Elle a été utilisée dès 1932 par Von Hevesy [124]. Mais, pour voir apparaître les premiers spectromètres commerciaux de fluorescence X, il a fallu attendre les années cinquante pour la mise au point des équations mathématiques (en 1955 par Sherman [125]) puis les années quatre-vingt pour que les algorithmes d'optimisation et le calcul informatique puissent atteindre la puissance requise. [126]. Cette dernière s'applique à des échantillons de différentes -natures avec une précision de l'ordre de 3%. Selon l'élément étudié, la limite de détection peut s'étendre de 0.1 à 106 ng/g [127]. A l'origine, la fluorescence X a été conçue pour l'analyse dans l'industrie chimique mais aujourd'hui on applique cette méthode dans des domaines très divers comme : industrie, minière et cimenterie, métallurgie, chimie et géologie, biologie et médecine, étude de pollution, ...etc. [128].

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil polyvalent qui permet d'observer toute sorte d'échantillon avec un fort grossissement et une grande profondeur de champ contrairement aux microscopes optiques [129]. Le premier appareil a été mis en évidence en 1938 par Manfred Von Adene mais qui ne ressemblait pas encore aux MEB modernes car il avait été créé pour étudier des échantillons très fins en transmission [130].

En 1942, le physicien et ingénieur russe Vladimir Zworykin, a publié les détails du premier microscope électronique à balayage pouvant analyser une surface opaque et pas seulement analyser un échantillon fin en transmission [130]. Les premiers modèles ont été commercialisés vers le milieu des années 60, la microscopie à balayage électronique est largement utilisée dans les laboratoires de recherche et industriels : médecine, biologie, métallurgie, physique, etc et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de séries équipée de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètre [129].

2.2. La fluorescence X

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes, exploitée couramment en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs et/ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges [128]

Le bombardement d'un matériau par un rayonnement γ ou X issu d'une source radioactive ou un tube à rayons X conduit à l'émission de rayonnements X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'excitation est produite principalement par effet photoélectrique (Figure 2.1). Le spectre de rayonnement X diffère de celui obtenu par excitation particulière par la forme du bruit de fond. [131, 132]

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire [128]. Les éléments sont identifiés par les longueurs d'onde du rayonnement de fluorescence (analyse qualitative), tandis que les concentrations des éléments présents dans l'échantillon sont déterminées par l'intensité de ces rayons X secondaires (analyse quantitative) [133].

2.2.1. Principe de la fluorescence XRF

Selon le modèle de Bohr, les électrons constituant le cortège électronique des atomes sont situés sur des niveaux d'énergie bien définis, correspondant aux différentes couches (K, L, M, N,...) et sous-couches. L'interaction des rayonnements électromagnétiques ou corpusculaires avec la matière, engendre l'excitation atomique des couches profondes K, L, M. Sous l'influence d'un rayonnement d'énergie suffisante, un électron du cortège électronique d'un atome, situé sur un niveau d'énergie profond (K, L, M), peut être arraché de la couche à laquelle il appartient ce qui crée une vacance et donc, un état excité instable. Un électron situé sur une orbitale plus externe peut alors combler

cette lacune, l'atome tend alors vers un état "moins instable". Lorsque l'électron de l'orbital externe se déplace dans l'orbite interne, il libère de l'énergie sous la forme d'un photon à rayons X secondaire (Figure 2.1). Cette sortie d'énergie est appelée fluorescence. Tous les éléments produisent une fluorescence "caractéristique" dont la fréquence ν est fonction de la différence d'énergie existant entre les deux niveaux concernés. La fluorescence de chaque atome est unique [131,132].

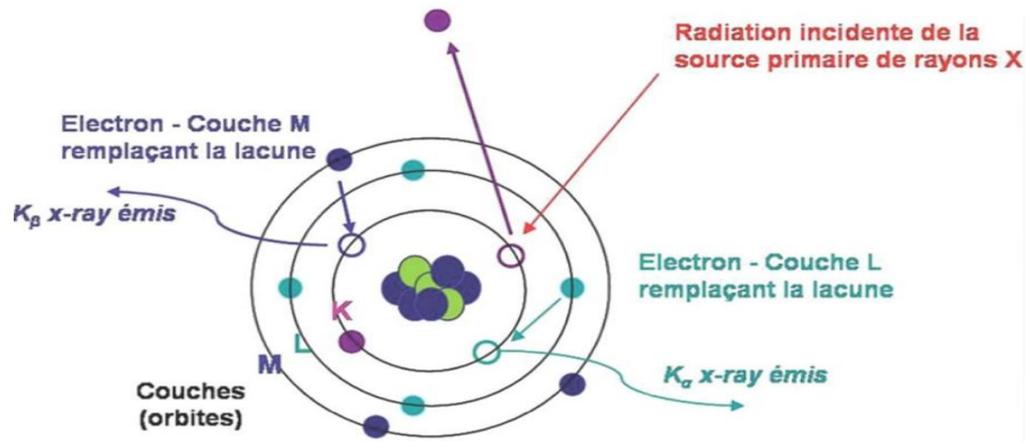


Figure 2.1 : Principe de l'interaction photoélectrique [132]

Si la transition a lieu par exemple entre les couches K et L, l'énergie du R -X émis est donnée par l'équation suivante :

$$E_x = E_K - E_L = h\nu \quad (2-1)$$

Avec :

h : la constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s

ν : la fréquence du rayon X.

Les transitions conduisant à l'émission de rayons X obéissent aux règles de sélection :

$\Delta n > 0$; $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ et sont représentées en Figure 2.2 [132].

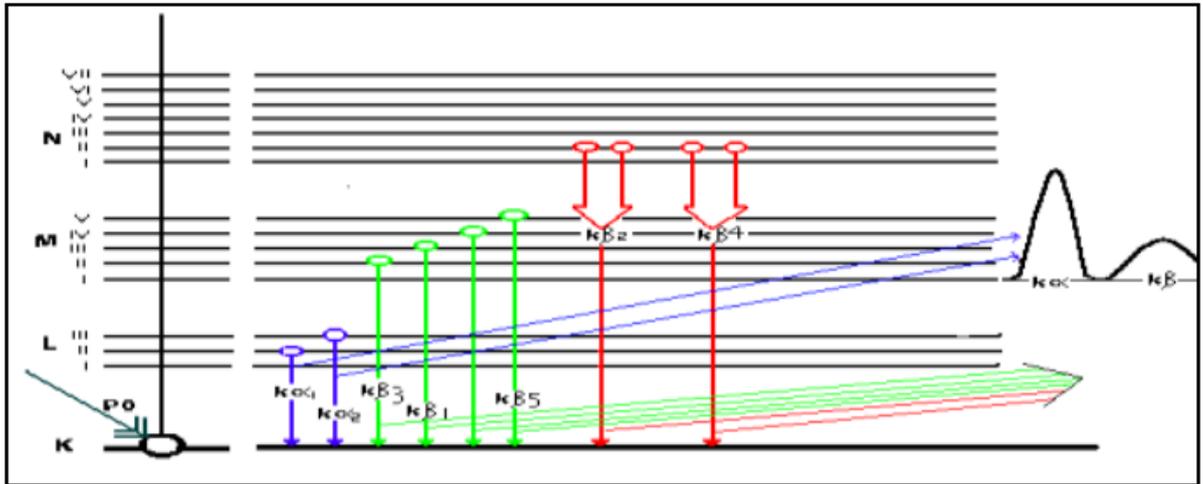


Figure 2.2. : Principales transitions permises des électrons des couches internes. [131,132]

2.2.2. Analyse qualitative

Les énergies des raies sont données par la loi de Moseley qui exprime la proportionnalité entre l'énergie du rayon X émis par l'élément et le carré de son numéro atomique, selon la relation suivante :

$$h\nu = Rhc(z - \sigma)^2 \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right] \quad (2-2)$$

Avec

σ : constante d'écran

c : vitesse de la lumière (m/s)

R : constante de Rydberg (m^{-1})

Z : numéro atomique

n, p : nombres quantiques correspondants au niveau d'énergie initial et final[131,132]

2.2.3. Analyse quantitative

Les concentrations des éléments détectés sont déterminées à partir des aires des raies X correspondantes. Le choix de la méthode de quantification dépend de l'épaisseur et de la nature de l'échantillon. La variation de l'intensité de la raie X relative à l'élément "i" à analyser en fonction de l'épaisseur de l'échantillon permet de distinguer 3 régions (Figure 2.3) [127].

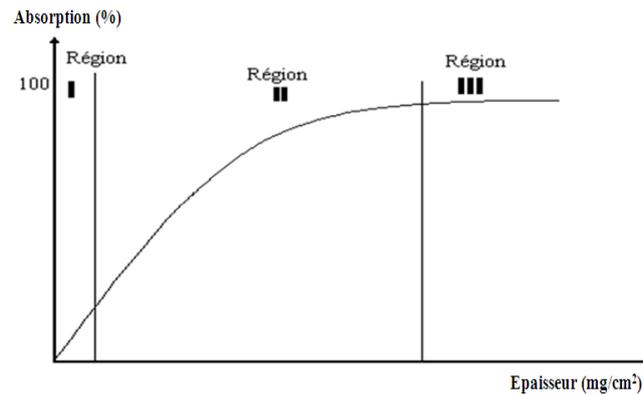


Figure 2.3 : Intensité relative à l'émission X en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. [127]

Région I: échantillon avec une épaisseur mince. Les effets de matrice sont négligeables et on obtient:

$$I_i = K \cdot C_i \quad (2-3)$$

Où: I_i : intensité mesurée de la raie relative à l'élément "i",
K: facteur de calibration, C_i : concentration de l'élément "i".

Région II: échantillon avec une épaisseur intermédiaire. On utilise la méthode d'émission-transmission.

Région III: échantillon avec une épaisseur épaisse. La correction sur l'intensité est maximale (les effets d'absorption primaire et secondaire ainsi que l'exaltation seront pris en considération):

$$I_i = K \cdot C_i \cdot A_i \cdot H_i \quad (2-4)$$

Où: A_i est le facteur d'absorption tandis que H_i est le facteur d'accroissement.

Cette intensité est susceptible d'être modifiée par les effets de matrice qui interviennent de trois façons:

1. Effets d'absorption primaire et secondaire
2. Effets d'accroissement du rayonnement mesuré
3. Effet de texture dû à l'inhomogénéité du matériau [127]

2.2.3.1. Méthodes relatives

Méthode du standard externe

Cette méthode consiste en l'utilisation d'un standard externe. La concentration d'un élément i est déterminée par la relation :

$$W_i = W_{std} \cdot \frac{I_{i,ech}}{I_{i,std}} \quad (2-5)$$

Où, w_i et w_{std} sont les concentrations de l'élément i respectivement dans l'échantillon et le standard. $I_{i,ech}$, $I_{i,std}$ sont les surfaces des raies X correspondant à l'élément i respectivement dans l'échantillon et dans le standard. Cette méthode ne peut être utilisée que si:

- La composition du standard externe est connue et de même matrice.
- Les compositions de l'échantillon et du standard sont similaires. [131,132]

Méthode du standard interne

Cette méthode consiste à ajouter à l'échantillon un élément en proportion connue de telle manière qu'il n'interfère pas avec les éléments d'intérêt. Les concentrations des éléments présents sont calculées à partir des aires des raies X en tenant compte des facteurs de sensibilité et d'absorption. De manière générale, la concentration d'un élément i est donnée par l'expression ci-dessous :

$$C_i = C_s \frac{I_i K_s A_s}{I_s K_i A_i} \quad (2-6)$$

Avec :

I_i : l'aire de la raie X de l'élément recherché ;

I_s : L'aire de la raie X du standard interne ;

K_i : Sensibilité de l'élément recherché ;

K_s : Sensibilité du standard interne. [131,132]

2.2.3.2. Méthodes de régression

D'autres méthodes simples sont basées sur une approche de régression. Notamment, celle qui consiste à utiliser un standard interne. Une quantité fixe d'un standard interne est ajoutée à plusieurs composés standards contenant des éléments connus. Pour chaque élément contenu dans les standards, une courbe de régression est déterminée :

$$C_i = a_i + b_i \cdot C_{stan_interne} \frac{I_i}{I_{stan_interne}} \quad (2-7)$$

Une autre méthode simple similaire à celle indiquée ci-dessus est basée sur l'ajout d'un standard interne (seulement dans l'échantillon) et l'utilisation de facteurs de calibration. Une troisième méthode de régression consiste à utiliser les intensités des pics cohérents et incohérents. Plusieurs standards sont analysés et des coefficients de régressions sont obtenus pour chaque élément donné : [131,132]

$$C_i = ai + bi \cdot \frac{I_i}{I_{coh}} \quad (2-8)$$

2.2.3.3. Méthode de l'émission-transmission

Dans le cas de l'émission-transmission, l'absorption de la radiation primaire et secondaire (raies caractéristiques) dans l'échantillon est mesurée expérimentalement. L'analyse d'un échantillon, consiste à irradier d'abord l'échantillon seul, ensuite la cible épaisse, et enfin l'ensemble de l'échantillon et de la cible en position juxtaposée l'un sur l'autre. Pour un échantillon d'épaisseur intermédiaire, la concentration d'un élément i est donnée par la relation 2-9 et 2-10 : [131,132]

$$M_i = I_i \frac{F_i}{S_i} \quad (2-9)$$

Où I_i est l'intensité nette de la raie caractéristique de l'élément i , S_i est son facteur de calibration et F_i est son facteur d'absorption qui est défini par:

$$F_i = \frac{\mu_i(E_0, E_{char})x_i}{1 - \exp(-\mu_i(E_0, E_{char})x_i)} = \frac{\log(I_i^T / (I_i^{T+S} - I_i))}{1 - I_i^T / (I_i^{T+S} - I_i)} = \frac{\log(A)}{1 - 1/A} \quad (2-10)$$

I^T et I^{T+S} sont respectivement les intensités nettes des raies caractéristiques de l'élément i , correspondant respectivement aux analyses de la cible épaisse seule et l'ensemble cible -échantillon. $\mu_i(E_0, E_{char})$ est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la radiation primaire et celle caractéristique de l'élément i , et x_s est l'épaisseur de l'échantillon. En ce qui concerne les éléments qui ne sont pas présents dans la cible épaisse, leurs facteurs d'absorption sont déterminés à partir d'une régression linéaire des autres facteurs mesurés. [131,132]

2.2.3.4. Méthode des paramètres fondamentaux

Pour un échantillon homogène, la relation entre la concentration (%) d'un élément i et l'intensité nette de sa raie caractéristique est donnée par les équations (2-11 et 2-12):

$$I_i = C_i(\%) \cdot G \cdot \epsilon(E_i) \cdot \sum I(E_n) \cdot [Q_i(E_n) \cdot A_i(E_n, E_{char_i}) + H_i(E_n)] \quad (2-11)$$

La sommation tient compte du caractère polychromatique de la radiation ; $I(E_n)$ est donné par la distribution de cette radiation sur les énergies. G est le facteur d'instrument moyen tenant compte de la géométrie de détection et d'excitation ; théoriquement il est donné par la relation :

$$G = \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi \cos \varphi_1} \quad (2-12)$$

où $d\Omega_1$ et $d\Omega_2$ sont respectivement l'angle solide d'excitation et de détection. Il est plus pratique de déterminer le facteur G expérimentalement par l'analyse des standards purs afin d'inclure dans ce facteur géométrique toute incertitude sur : l'efficacité du détecteur, l'angle de détection (Ω_2), l'angle d'excitation (Ω_1) et les distances entre la source et la cible d'une part et d'autre part entre le détecteur et la cible.

Il est plus pratique de déterminer le facteur G expérimentalement par l'analyse des standards purs afin d'inclure dans ce facteur géométrique toute incertitude sur : l'efficacité du détecteur, l'angle de détection (φ_2), l'angle d'excitation (φ_1) et les distances entre la source et la cible d'une part et d'autre part entre le détecteur et la cible.

$E_{char,i}$ est l'énergie caractéristique de l'élément i , E_n est l'énergie primaire. A est le facteur de correction de l'absorption de la radiation primaire et secondaire dans l'échantillon :

$$A(E_n, E_{char_i}) = \frac{1 - \exp(-x(E_n, E_{char_i}))}{c(E_n, E_{char_i})} = \frac{1}{F_i} \quad (2-13)$$

$C(E_n, E_{char_i})$ est le coefficient d'absorption massique pour la radiation primaire (E_n) et secondaire (E_{char})

$$c(E_n, E_{char_i}) = \frac{m_s(E_n)}{\cos \varphi_1} + \frac{\mu_s(E_{char_i})}{\cos \varphi_2} \quad (2-14)$$

m_s est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon qui est calculé par :

$$m_s(E) = \sum C_i(\%) \cdot m_i(E) \quad (2-15)$$

Où $m_i(E)$ est le coefficient d'absorption massique total de l'élément i , pour une énergie donnée E . Dans la gamme d'énergie (1-100 keV), le coefficient d'absorption massique regroupe la contribution des trois principaux types d'interactions rayonnement-matière [8]: photoélectrique (t), diffusion élastique (σ_{coh}) et diffusion inélastique (σ_{incoh})

$$m_i(E) = t_i(E) + \sigma_{coch,i}(E) + \sigma_{incoh,i}(E) \quad (2-16)$$

Section efficace de production X (Q_i)

La section efficace de production de la raie caractéristique d'un élément i par des photons d'énergie E_n est donnée par :

$$Q_i(E_n) = \begin{cases} w_i P_i \frac{r_k - 1}{r_k} t_{i,totale}(E_n), & E_n > E_{liaison} \\ 0, & E_n < E_{liaison} \end{cases} \quad (2-17)$$

Où w_i est le rendement de fluorescence, P_i est la probabilité de transition correspondant à l'énergie caractéristique utilisée et r_k est l'amplitude du seuil d'absorption. [131,132]

Facteur d'accroissement (Hj)

Les rayons X émis par les éléments lourds excitent les éléments légers. Il s'en suit une émission de rayons X secondaires par ces éléments. Il existe un effet d'accroissement (absorption négative) dû à des réactions secondaires. Les raies caractéristiques deviennent une source d'excitation par les éléments avec des électrons des couches profondes ayant une énergie de liaison légèrement inférieure à celle des raies caractéristiques.

L'efficacité du détecteur

L'efficacité du détecteur dépend des propriétés spécifiques du détecteur (l'épaisseur de la couche sensible, de l'électrode d'or, de la couche morte et de la fenêtre béryllium). Les coefficients d'absorption massique sont utilisés dans le calcul de l'efficacité du détecteur.

Théoriquement, l'efficacité est donnée par la relation ci-dessous tenant compte de l'atténuation des rayons X dans les fenêtres (Be, électrode d'or, zone active et zone morte du détecteur).[132]

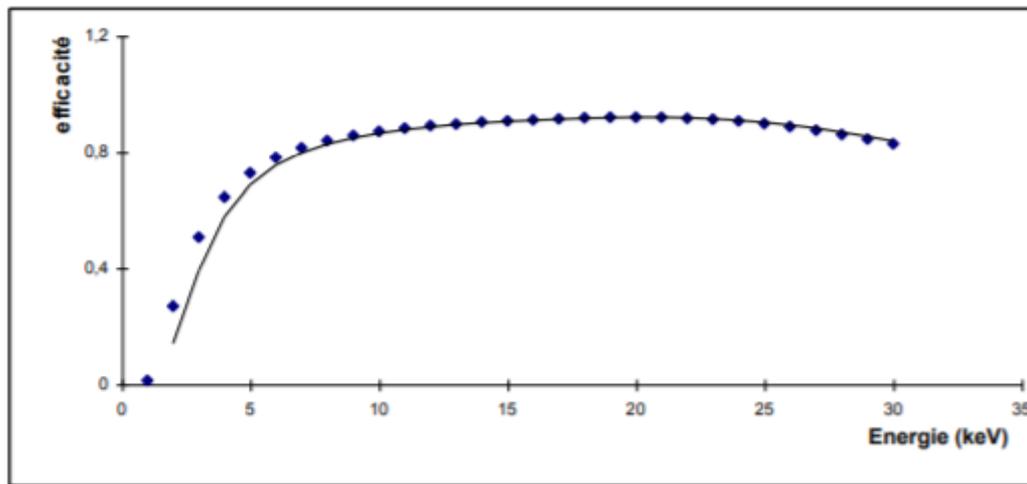


Figure 2.4 : Courbe d'efficacité du détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie [131,132]

$$\epsilon(E) = G \exp[(-\mu_{Be}(E) \cdot t_{Be})(-\mu_{Au}(E) \cdot t_{Au})] \exp[-\mu_{Si}(E) \cdot t_{Si}] \quad (2-18)$$

Où G est un facteur géométrique, t_{Be} l'épaisseur de la fenêtre de béryllium, t_{Au} l'épaisseur de l'électrode Or, t_{dl} l'épaisseur de la couche morte (dead layer thickness), t_{Si} l'épaisseur de la zone active et μ_{Be} , μ_{Au} , μ_{dl} , μ_{Si} les coefficients respectifs d'atténuation massique de la fenêtre en béryllium, de l'électrode en Au, de la couche active du détecteur,

en cm².g-2. L'efficacité est déduite à partir des coefficients d'absorption ajustés entre 1et 30 keV (Figure 2.4) au moyen du programme SEDRX [131,132]

Pics de diffusion : La radiation diffusée (Compton ou Rayleigh) est utilisée dans la méthode à paramètres fondamentaux comme source d'information pour l'estimation de la composition de la matrice irradiée. Elle permet également d'estimer l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas d'une excitation monochromatique, on a :

$$I_{\text{coh}} = G_{\text{coh}} \cdot \epsilon(E_{\text{coh}}) \cdot I(E_{\text{coh}}) A_i(E_{\text{coh}}, E_{\text{coh}}) [\sum_{\text{detected}} C_i(\%) \sigma_{\text{coh},i} + \sum_{\text{dark}} C_i(\%) \sigma_{\text{coh},i}] \quad (2-19)$$

$$I_{\text{incoh}} = G_{\text{incoh}} \cdot \epsilon(E_{\text{incoh}}) \cdot I(E_{\text{coh}}) A_i(E_{\text{coh}}, E_{\text{incoh}}) [\sum_{\text{detected}} C_i(\%) \sigma_{\text{incoh},i} + \sum_{\text{dark}} C_i(\%) \sigma_{\text{incoh},i}] \quad (2-20)$$

Où

$$E_{\text{incoh}} = E_{\text{coh}} / (1 + (E_{\text{coh}}/511(1 - \cos(\varphi_1 + \varphi_2)))) \quad (2-21)$$

$$G_{\text{coh}} = G_{\text{incoh}} = 4 \pi G \quad (2-22)$$

La première sommation ($\sum_{\text{detected}} C_i(\%) \sigma_i$) tient compte des éléments ayant des raies caractéristiques détectées, alors que la deuxième sommation ($\sum_{\text{dark}} C_i(\%) \sigma_i$) tient compte des éléments ayant des éléments constituant de la matrice "dark". A partir des équations (19, 20), nous obtenons les relations suivantes :

$$\sum_{\text{dark}} C_i(\%) \sigma_{\text{coh},i} = \frac{I_{\text{coh}}}{G_{\text{coh}} \epsilon(E_{\text{coh}}) I(E_{\text{coh}}) A_i(E_{\text{coh}}, E_{\text{coh}})} - \sum_{\text{detected}} C_i(\%) \sigma_{\text{coh},i} \quad (2-23)$$

$$\sum_{\text{dark}} C_i(\%) \sigma_{\text{incoh},i} = \frac{I_{\text{incoh}}}{G_{\text{incoh}} \epsilon(E_{\text{incoh}}) I(E_{\text{incoh}}) A_i(E_{\text{coh}}, E_{\text{incoh}})} - \sum_{\text{detected}} C_i(\%) \sigma_{\text{incoh},i} \quad (2-24)$$

$$\sigma_{\text{coh},z} / \sigma_{\text{incoh},z} < \sum_{\text{dark}} C_i(\%) \sigma_{\text{coh},i} / \sum_{\text{dark}} C_i(\%) \sigma_{\text{incoh},i} < \sigma_{\text{incoh},i} < \sigma_{\text{coh},z+1} / \sigma_{\text{incoh},z+1} \quad (2-25)$$

Sachant que le rapport $\sigma_{\text{coh},i} / \sigma_{\text{incoh},i}$ d'un élément i est une fonction croissante du numéro atomique, nous pouvons donc tirer le numéro atomique effectif de la matrice selon le critère suivant:

$$\sigma_{\text{coh},z} / \sigma_{\text{incoh},z} < \sum_{\text{dark}} C_i(\%) \sigma_{\text{coh},i} / \sum_{\text{dark}} C_i(\%) \sigma_{\text{incoh},i} < \sigma_{\text{coh},z+1} / \sigma_{\text{incoh},z+1} \quad (2-26)$$

Algorithme : Les concentrations des éléments d'intérêt sont déterminées de manière itérative selon l'algorithme suivant : 1) Initier les concentrations ; 2) Calculer les intensités théoriques ; 3)

Estimer le Z effectif de la matrice et l'épaisseur de l'échantillon à partir des pics de diffusion ; 4) Obtenir de nouvelles estimations de concentrations pour chaque itération k selon l'expression suivante :

$$C_i^k = \frac{I_i^{\text{expérimental}} - I_i^{\text{théorique}}}{G\epsilon(E_i)\sum I(E_n)[Q_i(E_n)A(E_n, E_{\text{char}_i}) + H_i(E_n)]} + C_i^{k-1} \quad (2-27)$$

et 5) Tester la convergence, sinon aller vers l'étape 2. [131, 132]

2.2.4. Caractéristiques de la technique

La technique de fluorescence X est une méthode d'analyse rapide et non destructive. Néanmoins, elle présente certains inconvénients qui affectent sa sensibilité et la précision des mesures. On peut citer la présence d'un bruit de fond et l'atténuation des rayons X dans la matrice. [127]

2.2.5. Bruit de fond et effet de matrice

Le bruit de fond du signal provient essentiellement de deux phénomènes :

- **La diffusion Rayleigh** du rayonnement du tube par l'échantillon : l'échantillon se comporte comme une sorte de miroir qui renvoie le signal du tube vers le détecteur, sans modification d'énergie ; [134]
- **L'effet Compton** : le rayonnement du tube est diffusé par l'échantillon avec une perte d'énergie. [134]

La diffusion Rayleigh est plus importante pour les échantillons « lourds » (c'est-à-dire comportant majoritairement des atomes de numéro atomique élevé), la diffusion Compton est plus importante pour des échantillons « légers » (c'est-à-dire comportant majoritairement des atomes de Z faible) [135].

Il peut également y avoir les phénomènes suivants :

- Si l'échantillon est cristallisé ou partiellement cristallisé, il va y avoir un phénomène de diffraction de rayons X qui va essentiellement perturber la mesure des raies d'éléments légers [136];
- Les électrons éjectés par effet photoélectrique et par effet Compton peuvent générer un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) interne à l'échantillon [136].

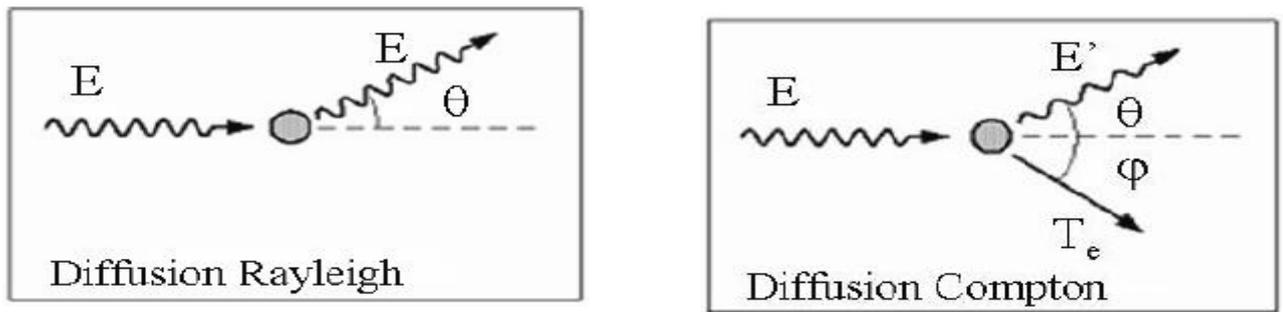


Figure 2.5 : Différents processus d'interaction photon-matière. [127]

2.2.6. Effets de matrice :

En fluorescence X, l'intensité d'une raie n'est pas proportionnelle à la concentration de l'élément : les autres atomes constituant l'échantillon modifient le signal, c'est ce que l'on appelle les "effets de matrice" [137].

Les effets de matrice comprennent deux phénomènes :

- L'absorption des rayons X : les rayons X émis par le tube sont absorbés par l'échantillon avant d'atteindre l'atome cible, c'est l'absorption primaire ; les rayons X fluorescents sont absorbés par l'échantillon en ressortant, c'est l'absorption secondaire [135];
- La fluorescence secondaire, ou surexcitation : les rayons X fluorescents émis par un atome peuvent exciter un atome voisin ; les atomes reçoivent donc des rayons X venant du tube et des rayons X venant d'autres atomes [135].

2.2.7. Limite de détection

La limite de détection dépend de la source d'excitation employée et des conditions expérimentales dans lesquelles s'effectue l'analyse. Elle est de l'ordre de 10 ppm pour les éléments tels que (Zn, Cu, Pb) et peut atteindre 100 ppm, voire 500 ppm pour les éléments légers. [127]

2.2.8. Méthodes d'estimation des éléments légers :

Les éléments légers (numéro atomique Z faible) sont très difficilement mesurables en fluorescence X : [135 ; 127]

- Le rendement de fluorescence est très mauvais, ils produisent plutôt des électrons Auger ;
- L'énergie des raies est faible, les photons sont donc facilement absorbés et génèrent donc un faible signal ;

-Les raies des éléments sont proches, il est difficile de les distinguer les unes des autres.

Sous vide avec un appareil dispersif en longueur d'onde, on peut mesurer jusqu'au bore ($Z = 5$), mais il faut un cristal analyseur spécial pour le bore, un pour le carbone et un pour l'azote. Si l'on utilise un gaz (en général l'Hélium) pour maintenir une pression sur l'échantillon, on ne peut mesurer que jusqu'au Sodium ($Z = 11$). En général, même sous vide, on estime que pour les éléments plus légers que le sodium, la mesure est très difficile [138, 139].

2.3. Microscopie Electronique à Balayage :

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique microscopique permettant de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière basée sur un faisceau très fin d'électrons permettant d'atteindre des agrandissements encore plus importants pouvant atteindre un million de fois (pour apprécier des détails mille fois plus petits, de l'ordre du nanomètre) [129]

2.3.1. Interaction électron-matière

Lorsqu'un faisceau d'électrons incidents interagit sur un échantillon, il y a plusieurs types d'interactions électron-matière qui se produisent : [140]

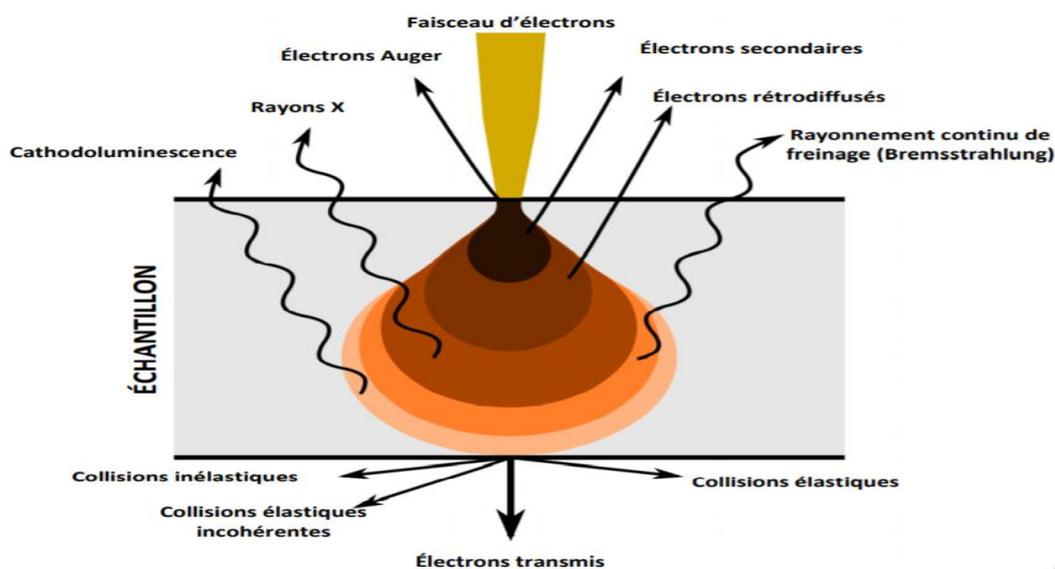


Figure 2.6 : Interaction électron-matière [140].

- **Les électrons Auger** : sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome de l'échantillon. Ces électrons permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon. [129, 140]
- **Les rayons X** : caractéristiques des atomes de l'échantillon et qui résultent des transitions électroniques dans l'échantillon dues au bombardement par les électrons. Les rayons X sont utilisés pour l'analyse EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon (microanalyse X).[129,140]
- **La cathodoluminescence** : est l'émission de la lumière visible suite au bombardement par le faisceau électronique. Ce rayonnement est particulièrement utilisé en géologie et donne des informations sur les niveaux électroniques de l'échantillon. [140]
- **Les électrons secondaires** : produits par ionisation (interaction inélastique électron- électron) et permettent d'obtenir des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon. [140]
- **Les électrons rétrodiffusés** : sont produits par interaction élastique, c'est-à-dire interaction ou collision des électrons du faisceau incident avec le noyau des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir un contraste chimique de la surface. [140]
- **Le rayonnement continu de freinage (Bremsstrahlung)** : est un rayonnement électromagnétique créé par un ralentissement des charges électriques. [140]
- **Les collisions inélastiques** : utilisées en EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire complémentaire de l'EDX et permet l'analyse des éléments légers. [140]
- **Les collisions élastiques incohérentes.**
- **Les électrons transmis** : sont utilisés en microscopie électronique en transmission (MET) pour faire de l'imagerie.
- **Les collisions élastiques** : permettent d'obtenir des informations sur la cristallographie de l'échantillon par la diffraction des électrons [140].

Le MEB utilise deux types d'électrons :

- 1) Électrons secondaires (Figure 2.7) : « Secondary Electrons » (SE) Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Quand il interagit avec les électrons d'un atome, il ressort avec perte d'énergie. Un électron secondaire est émis, l'atome est ionisé. C'est le processus d'interaction ou diffusion inélastique.

La détection de ces électrons fournit une information sur la topographie de l'échantillon sur une profondeur de 10 nm. L'analyse de ces électrons permet d'obtenir une image caractéristique de la surface. Ces électrons représentent un bon outil pour l'observation des contours, de la morphologie de l'échantillon [141].

2) Électrons rétrodiffusés (Figure 2.8) : Les « Backscattered Electrons » (BSE) Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Il ressort sans perte d'énergie, en gardant son énergie cinétique et sa quantité de mouvement. Il n'a pas échangé d'énergie avec les atomes de l'échantillon. Il a subi une interaction coulombienne avec les atomes "diffuseurs". C'est le processus d'interaction ou diffusion élastique. L'électron incident est rétrodiffusé élastiquement [141].

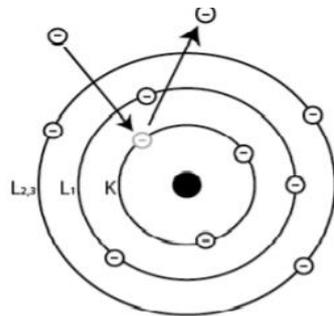


Figure 2.7 : Electron secondaire [140]

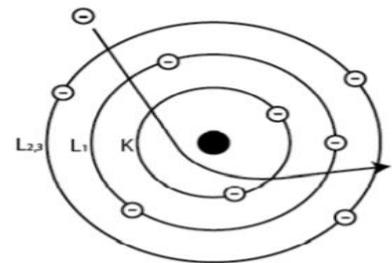


Figure 2.8 : Electron rétrodiffusé [140]

Les SE ont une énergie de 10 à 50 eV (Figure 2.9) et le nombre d'électrons secondaires produit est supérieur au nombre d'électrons incident sur l'échantillon. [140]

Plus le numéro atomique de l'atome est élevé, plus le signal est intense et plus la zone de l'image est claire. C'est le contraste de phase. L'image obtenue est donc fonction de la composition chimique de l'échantillon [141].

Le nombre d'électrons secondaires émis dépend largement de la topographie de la surface. Lorsque l'on fait de l'imagerie en SE, le contraste est influencé par l'état de la surface. Sur une surface plane, le nombre d'électrons secondaires récupéré par le détecteur est beaucoup plus faible que sur une surface non-plane (Figure 2.9). Ainsi, cette dernière apparaît avec plus de brillance, ce qui permet de reproduire une image de la topographie de la surface. [140]

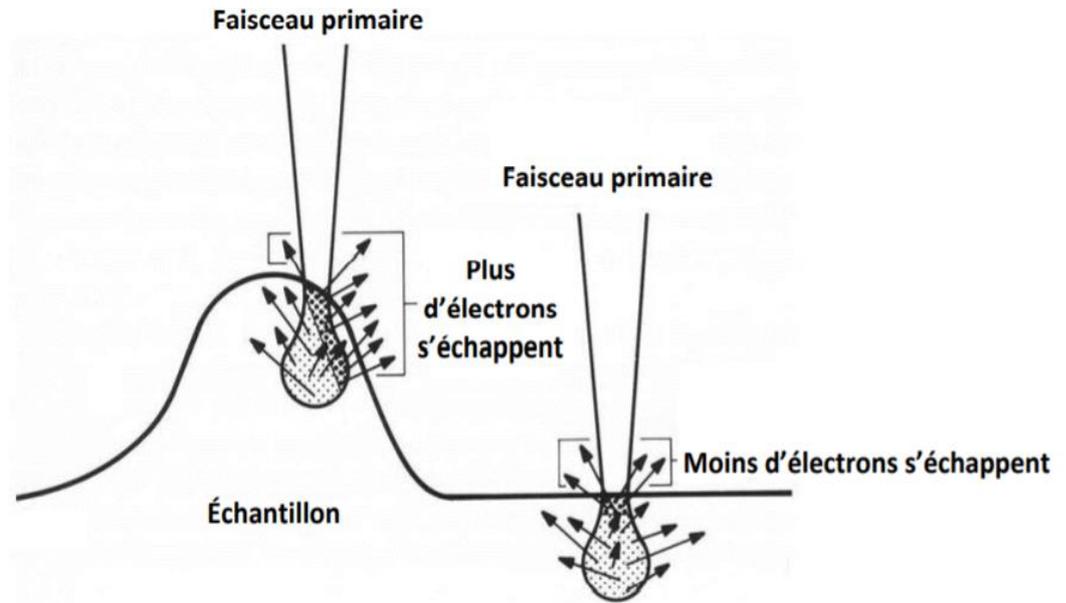


Figure 2.9 : topographie en électron secondaire [140]

Le deuxième type d'électrons utilisés en MEB, les électrons rétrodiffusés, sont beaucoup plus énergétiques que les électrons secondaires (Figure 2.9).

Contrairement aux SE, les électrons rétrodiffusés sont peu influencés par la topographie du fait de leur forte énergie et permettent d'obtenir une image en contraste chimique. [140]. L'imagerie en électrons rétrodiffusés utilise le contraste pour donner une information concernant la composition élémentaire de l'échantillon. Plus le numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon est grand, plus le nombre d'électrons produits par des collisions élastiques est grand.

Le principe de fonctionnement du microscope à balayage électronique est donné en annexe 1.

CHAPITRE 3

MATERIEL ET METHODES

3.1.introduction

Pour assurer dans l'étude la surveillance de la qualité de l'air, il a été retenu comme méthode l'identification des concentrations de cinq éléments majeurs (Al, Cl, Fe, K et P) et neuf éléments traces (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) en utilisant les lichens comme bio-indicateur et en ayant recours au matériel et aux techniques d'analyse XRF et le MEB.

Dans cette étude, la bio surveillance de la pollution atmosphérique dans la Wilaya de Blida a été réalisée en procédant au prélèvement de 42 échantillons de lichen cosmopolite *Xanthoria parietina* sur des arbres situés dans différents sites des 15 communes environnantes de la wilaya de Blida jugées intéressantes pour les besoins de l'étude durant la période du mois de mai à juillet 2015. Le dosage des éléments majeurs et traces a été effectué par la matrice biologique lichen *Xanthoria parietina* par l'utilisation de la technique de microanalyse à savoir: la technique de fluorescence X (XRF), ainsi que le MEB pour observer la morphologie du lichen pour mieux comprendre l'accumulation des polluants au sein du lichen, au niveau du laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (FUNDAPL) de l'Université de Blida.

La procédure d'Assurance Qualité et Contrôle de Qualité (AQ/CQ) a été mise en œuvre afin d'évaluer la qualité des résultats obtenus, cette méthode repose sur l'utilisation statistique axée sur les trois paramètres les plus utilisés que sont le Z-score, l'Uscore et le Biais relatif (RB, %), prenant en compte aussi bien les incertitudes de mesures que l'incertitudes de la valeur trouvée permettant de constater que les résultats des éléments analysés sont en accord avec la valeur recommandée de lichen épiphyte AIEA-336 et que l'évaluation statistique obtenue montre une excellente qualité des résultats obtenus.

Dans ce chapitre, il a été présenté le mode de prélèvement et de préparation des échantillons de lichens ainsi que les conditions expérimentales des techniques nucléaires de microanalyse utilisées (XRF) et le MEB. Qui se résume dans la Figure 3.1 ci-après :

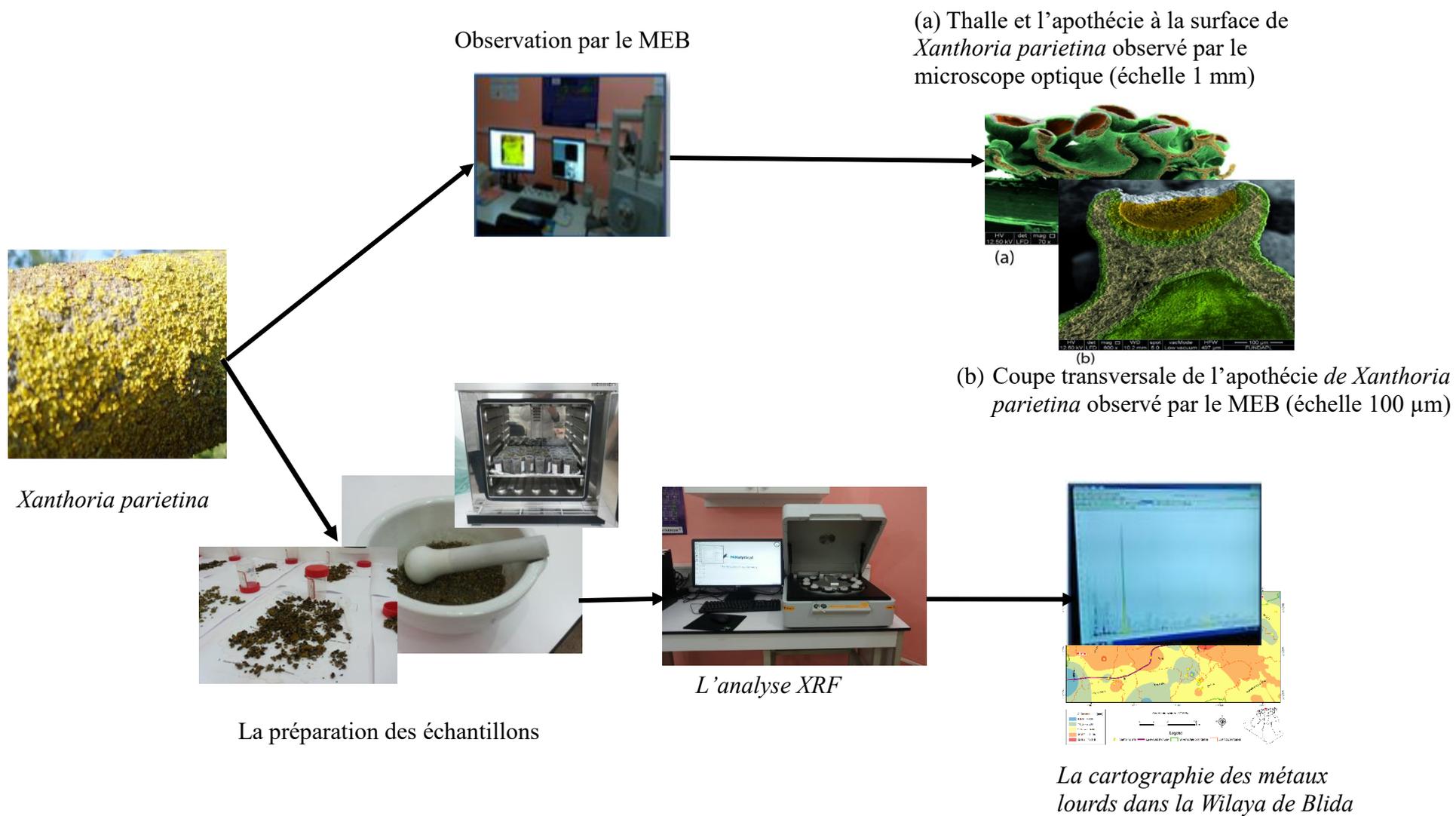


Figure 3.1 : Résumé graphique de la méthodologie de l'étude

3.2. Matériels et méthodes

3.2.1 Présentation de l'espèce *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. (1860).

Le choix s'est porté sur cette espèce de lichens *Xanthoria Parietina* car elle est la plus disponible des espèces lichénique et la plus facile à identifier (Figure 3.2).

Xanthoria parietina ou *Xanthorée* est un lichen foliacé, assez abondant dans plusieurs régions dans le monde. Son indice de toxitolérance est de 07, ce qui le qualifie d'espèce moyennement tolérante à la pollution atmosphérique [142]. L'avantage de cette espèce est dans la facilité de son identification et également de sa disponibilité pour des prélèvements en quantité. Elle est présente dans des milieux variés et supporte un certain degré de pollution. Les endroits de prélèvements ont été choisis dans des secteurs avec différents niveaux de pollution :



Xanthoria parietina sur l'île de Suomenlinna (Finlande) dans un environnement non pollué, le 1er septembre 2016.



Xanthoria parietina dans un environnement légèrement pollué à Chiffa (Blida), Algérie, 24 octobre 2016



Xanthoria parietina dans un environnement modérément pollué à Oued Alleug (Blida), Algérie, 24 octobre 2016

Figure 3.2 : Photos montrant la présence de *Xanthoria parietina* dans différents milieux

3.2.2. La méthode d'identification de *Xanthoria Parietina*

3.2.2.1. La méthode visuelle :

La méthode visuelle consiste à vaporiser le lichen avec de l'eau distillée qui modifiera la couleur jaune du lichen vers le verdâtre, comme indiquée sur la Figure 3.3



Figure 3.3 : Photos montrant la méthode visuelle d'identification du lichen *Xanthoria parietina*

3.2.2.2. Identification chimique

L'identification chimique consiste à appliquer le cation K^+ sur les thalles jaunes du lichen pour obtenir la couleur rouge, comme présenté sur la Figure 3.4



Figure 3.4 : photos montrant la méthode chimique d'identification du lichen *Xanthoria parietina*

3.2.3 Présentation de la région de l'étude

Le choix de la région de Blida pour l'étude de la pollution atmosphérique par les métaux lourds est motivé par les raisons suivantes :

- Cette étude est la première du genre pour la région utilisant le lichen comme bio indicateur ;
- La région était à vocation agricole et forestière qui a connu un fort développement artisanal et industriel induisant par conséquent une forte croissance démographique ;
- Nécessité de connaître et mesurer la pollution subie par la région pour donner des orientations aux décideurs pour la prise en charge de cette pollution.

3.2.3.1 Localisations de la région de Blida

Blida est située à 50 km au sud de la capitale Alger. La zone d'étude (Figure 3.5) inclut les parties centrale et occidentale de la zone. Cette zone est située entre les latitudes $36^{\circ} 23,818'$ et $36^{\circ} 37,137'$ nord et les longitudes $2^{\circ} 36,360'$ et $3^{\circ} 02,685'$ Est. L'altitude varie entre 63 m du niveau de la mer et 1639 m (point le plus élevé) situé dans le Parc

national de Chr ea. Sur le plan administratif, la région de Blida est découpée en 25 communes, dont les 15 suivantes ont été prospectées: Ain Romana, Benkhelil, Beni Tamou, Blida, Bouarfa, Boufarik, Bouinan, Chebli, Chiffa, Chr ea, El-Affroun, Guerrouaou, Mouzaia, Oued El Alleug, et Soumaa (Figure 3.5).

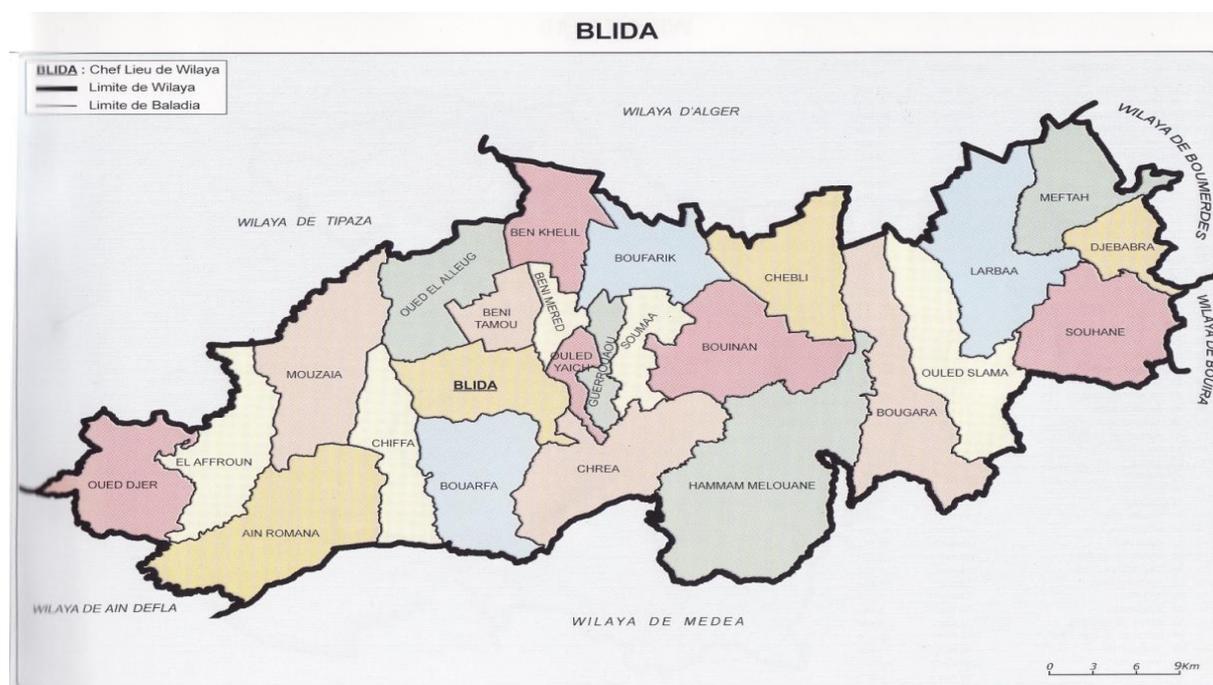


Figure 3.5 : Carte administrative de la Wilaya de Blida [INCT]

3.2.3.2 Répartition de l'industrie et des décharges dans la région de Blida :

Des Industries :

Bien que la Wilaya de Blida soit à vocation essentiellement agricole elle a atteint un développement industriel important, élargissant ainsi son tissu industriel par la mise en place progressive de plusieurs unités industrielles opérant dans des domaines variés. Le potentiel industriel comprend 4 258 unités de production dont la répartition entre les différentes industries est présentée dans le tableau 3.1 (voir la Figure 3.6).

Tableau 3.1 : Aperçu du tissu industriel de la Wilaya de Blida (donnée DIMB)

Branche d'activit�	Activit� principale	Nombre d'unit�s de production	%
Agroalimentaires	Fromagerie-Semoulerie-Minoterie Boissons-Boulangeries industrielles Confiserie-Biscuiteries-Laiteries	1 768	43
Industries M�tallurgiques	Appareils �lectriques-Fabrication industrielle- charpente m�tallique et Fonderie	383	9

et Electriques			
Chimie et Plastique	Produits chimiques et cosmétiques Emballage en plastiques- Transformation plastique- Produits d'entretien	294	7
Textiles, Chaussures et Cuirs	Confection de vêtement-chaussettes Tissus-sacs en cuir-matelas	356	8
Matériaux de Construction et Verres	Parpaings-Carrelages-Cimenterie Miroiterie-Vitrierie-Céramique- Produits sanitaires	182	4
Imprimerie Papeterie Bois et Tabac	Menuiserie-Fabrication de meubles Emballage en bois et cartons-cahiers Transformation de papiers	134	3
Services	Services fournis aux entreprises Services non marchands fournis à la collectivité-Services et travaux pétroliers- Services marchands fournis aux ménages	1 141	27
Total		4 258	100

Répartition des décharges :

Il apparaît à travers le recensement exhaustif des décharges des communes de la Wilaya de Blida que le type des décharges le plus dominant reste les décharges brutes, exception faite pour les communes qui déversent leurs déchets ménagers au niveau de la station de compostage de Beni Mered, à savoir : Blida, Ouled Yaich, Beni Mered, Guerrouaou et Chréa.

Il est important de relever que la majorité de ces décharges non contrôlées et sans aucun aménagement préalable pour recevoir des déchets se situe en grande majorité sur la plaine de la Mitidja et le long des oueds dont notamment : Oued El Harrach, Oued Chiffa, Oued Bou Roumi, Oued Djemaa et Oued El Had (Direction de l'Environnement de la wilaya de Blida).

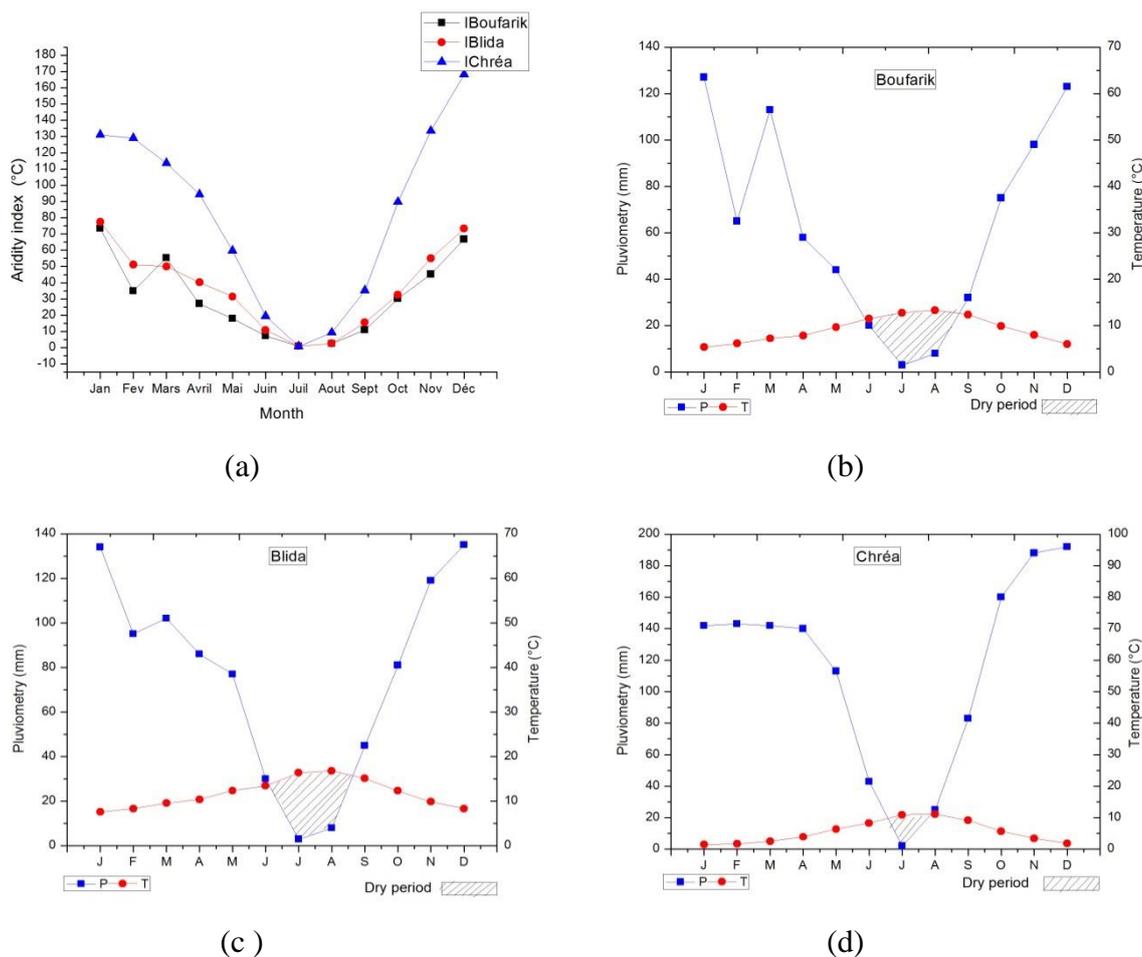


Figure 3.7 : Indice d'aridité et diagrammes ombrothermiques des stations de Boufarik, Blida et Chréa.

(a) : Indice d'aridité des 3 stations, (b) : diagramme ombrothermique de Boufarik, (c) : diagramme ombrothermique Blida, (d) : diagramme ombrothermique Chréa [144]

Les digrammes ombrothermiques donné ci-dessus des 3 stations de Boufarik, Blida et Chréa distinguent les deux périodes essentielles (figure 3.7) suivantes :

- La première période allant de novembre à mai : fraiche, causée par les pluies essentiellement hivernales et durant laquelle les températures sont les plus basses.
- Et la seconde de mai à octobre : plutôt sèche avec un pic en juillet et en août, même pour la station de Chréa qui est à plus de 1500 m d'altitude.

Cette période sèche a coïncidé avec la période de collecte des échantillons de lichens pour notre étude.

3.2.4. Localisation des lieux des prélèvements

Les échantillons ont été prélevés uniquement sur les arbres et non sur les toits des maisons ou autres installations. Les sites d'échantillonnage provenaient de milieux naturels tels que des forêts, les champs cultivés ou les arbres en bordure de route. L'objectif était de

couvrir des zones de différents niveaux de pollution. Les échantillons ont été prélevés à proximité d'activités industrielles et de zones urbaines, tandis que d'autres ont été prélevés à proximité de routes exposées à différentes intensités de circulation. Certains échantillons ont également été prélevés en milieu forestier dans le Parc national de Chr ea.

Quarante-deux (42)  chantillons ont été recueillis au cours de la période allant de mai à juillet 2015 en ciblant des emplacements situés à proximité des industries, des routes et des décharges (Figure 3.8). Les lichens ont été prélevés sur des troncs verticaux d'arbres, à hauteur entre 70 cm et 3 mètres. Dans la mesure du possible, les thalles ont été pris sur 3 à 6 arbres différents par station. Ils ont été décollés avec un couteau en plastique après avoir été imbibés d'eau distillée. Cette procédure permet de les débarrasser des débris d'écorce sur place. Ils ont été ensuite séchés à température ambiante sur un tamis de plastique puis conditionnés dans des enveloppes en papier. Pour chaque échantillon recueilli, nous avons enregistré les aspects suivants des données : heure d'échantillonnage, date, nom, coordonnées GPS (longitude et latitude) et altitude du lieu. Les échantillons de lichen ont été codifiés et stockés dans des enveloppes en papier le même jour comme présenté dans le Tableau 3.2 ci-dessous.

Tableau 3.2 : Localisation des prélèvements

N� D'�chantillon	Date de pr�l�vement	Commune	Localisation
B1	03/06/2015 � 14h30	El Afrounn	36�26.763'N, 002�37.099'E
B2	08/06/2015 � 09h22	Boufarik	36�36.637'N, 002�55.905'E
B3	08/06/2015 � 10h00	Benkhelil	36�35.795'N, 002�53.151'E
B4	08/06/2015 � 10h35	Oued Alleug	36�35.525'N, 002�46.801'E
B5	08/06/2015 � 12h00	Oued Alleug	36�32.879'N, 002�47.065'E
B6	08/06/2015 � 13h00	Mouzaia	36�31.889'N, 002�45.148'E
B7	08/06/2015 � 13h30	Mouzaia	36�33.413'N, 002�42.862'E
B8	08/06/2015 � 14h00	Mouzaia	36�27.854'N, 002�43.579'E
B9	08/06/2015 � 15h30	Chiffa	36�37.137'N, 003�02.685'E
B10	10/06/2015 � 08h30	Chebli	36�36.444'N, 003�02.563'E
B11	10/06/2015 � 9h30	Chebli	36�34.563'N, 003�01.525'E
B12	10/06/2015 � 10h00	Chebli	36�32.785'N, 003�02.223'E
B13	10/06/2015 � 10h40	Chebli	36�31.940'N, 003�01.095'E
B14	10/06/2015 � 11h00	Chebli	36�31.915'N, 002�58.747'E
B15	10/06/2015 � 12h45	Bouinan	36�32.410'N, 002�59.473'E
B16	10/06/2015 � 13h30	Bouinan	36�31.818'N, 002�55.682'E
B17	10/06/2015 � 14h30	Soumaa	36�31.225'N, 002�53.217'E
B18	10/06/2015 � 15h20	Guerrouaou	36�34.695'N, 002�56.685'E
B19	10/06/2015 � 16h00	Boufarik	36�34.572'N, 002�58.691'E
B20	10/06/2015 � 18h00	Chebli	36�34.680'N, 002�57.481'E

B21	10/06/2015 à 18h45	Boufarik	36°34.229'N, 002°55.357'E
B22	11/06/2015 à 12h50	Boufarik	36°33.084'N, 002°53.194'E
B23	11/06/2015 à 15h30	Boufarik	36°32.367'N, 002°49.711'E
B24	11/06/2015 à 17h00	Benitamou	36°35.577'N, 002°54.054'E
B25	11/06/2015 à 18h00	Boufarik	36°23.818'N, 002°45.814'E
B26	20/06/2015 à 12h00	Bouarfa	36°29.271'N, 002°46.957'E
B27	21/06/2015 à 11h30	Blida	36°30.124'N, 002°36.360'E
B28	24/06/2015 à 10h30	El Afroun	36°26.673'N, 002°42.072'E
B29	24/06/2015 à 12h52	Mouzaia	36°26.236'N, 002°42.686'E
B30	24/06/2015 à 14h00	Ain Romana	36°26.539'N, 002°52.745'E
B31	14/05/2015 à 14h30	Chr�ea	36°26.608'N, 002°52.784'E
B32	14/05/2015 à 15h00	Chr�ea	36°27.964'N, 002°51.317'E
B33	05/07/2015 à 11h00	Chr�ea	36°27.181'N, 002°51.133'E
B34	05/07/2015 à 12h40	Chr�ea	36°27.306'N, 002°51.767'E
B35	05/07/2015 à 13h20	Chr�ea	36°26.549'N, 002°52.494'E
B36	05/07/2015 à 13h35	Chr�ea	36°25.763'N, 002°53.018'E
B37	05/07/2015 à 14h10	Chr�ea	36°25.609'N, 002°52.660'E
B38	05/07/2015 à 14h40	Chr�ea	36°25.572'N, 002°52.599'E
B40	05/07/2015 à 15h20	Chr�ea	36°26.255'N, 002°52.671'E
B41	05/07/2015 à 15h58	Chr�ea	36°26.240'N, 002°52.593'E
B42	05/07/2015 à 16h20	Chr�ea	36°26.656'N, 002°52.441'E

La collecte de lichen *Xanthoria parietina* a été effectuée dans les arbres de 15 communes situées dans la Wilaya de Blida (Figure 3.8) au cours de la période de trois mois: mai, juin et juillet 2015. Cette période a été caractérisée par des conditions climatiques chaudes et sèches, comme illustrée à la Figure 3.7

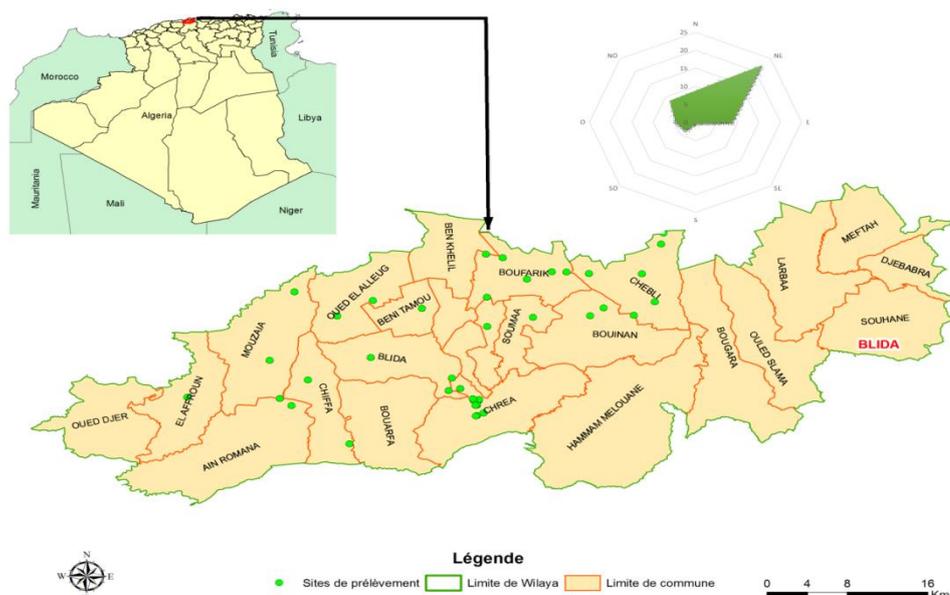


Figure 3.8 : Positionnement des sites de prélèvements à Blida et ses environs sur la carte de découpage administratif des communes de la Wilaya de Blida (INTC).

3.2.5. La préparation des échantillons

Les thalles de lichen ont été lavées trois fois avec de l'eau distillée pour éliminer tout résidu de la surface du lichen. Après cela, les échantillons ont été soigneusement séchés dans un four à 60 ° C pendant 2 heures, pour éliminer toute humidité existante comme indiqué dans la Figure 3.9, en suivant la méthode du protocole développée par [145].

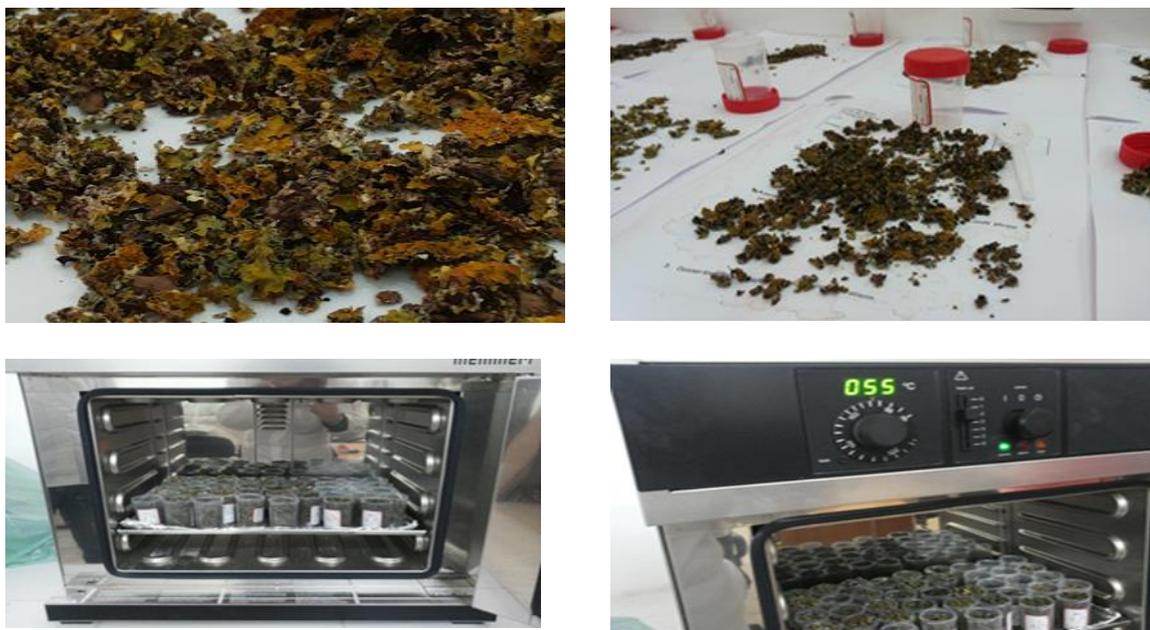


Figure 3.9 : Photos montrant le lavage et séchage des thalles de lichens.

Après cette étape de séchage, les thalles de lichen ont été broyés dans un mortier en céramique puis tamisés afin d'obtenir une poudre plus ou moins homogène de granulométrie inférieure à 63 μm représenté à la Figure 3.10.



Figure 3.10 : Photos montrant le broyage des thalles de lichens

Des échantillons de lichen en poudre ont été mis dans des boîtes en plastique stériles et irradiés au Centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) par une source de Cobalt (Co60) avec une dose de 25 kGy afin d'éviter toute fermentation et les préserver et dont le processus est expliqué ci-après :

3.2.6. Source de rayonnement

Irradiateur pilote :

Pour ce travail d'irradiation, l'irradiateur pilote du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) composé de trois sources cylindriques de ^{60}Co de type COP4 fabriquées par ORIS (France), disposées verticalement dans une porte-source en acier inoxydable, a été retenu tant que source de rayonnement Gamma ^{60}Co .

Conditions d'irradiation

Les sources de dimension 384mm de hauteur et de 26,6mm de diamètre ainsi disposées forment une hauteur active de 1152mm. Pour des raisons pratiques une cale de 85mm a été déposée sous la source du bas.

En position d'irradiation, la partie inférieure de cette source se trouve à 350mm au-dessus de la platine. L'activité initiale au 08.10.2002 date d'installation de la source, était de $13,32 \cdot 10^{14}$ Bq soit 35990 Ci. L'activité de la source était de 6411Ci au mois de juillet 2015, le jour de l'irradiation. Le schéma de l'irradiateur pilote de CRNA est donné en Figure 3.11.

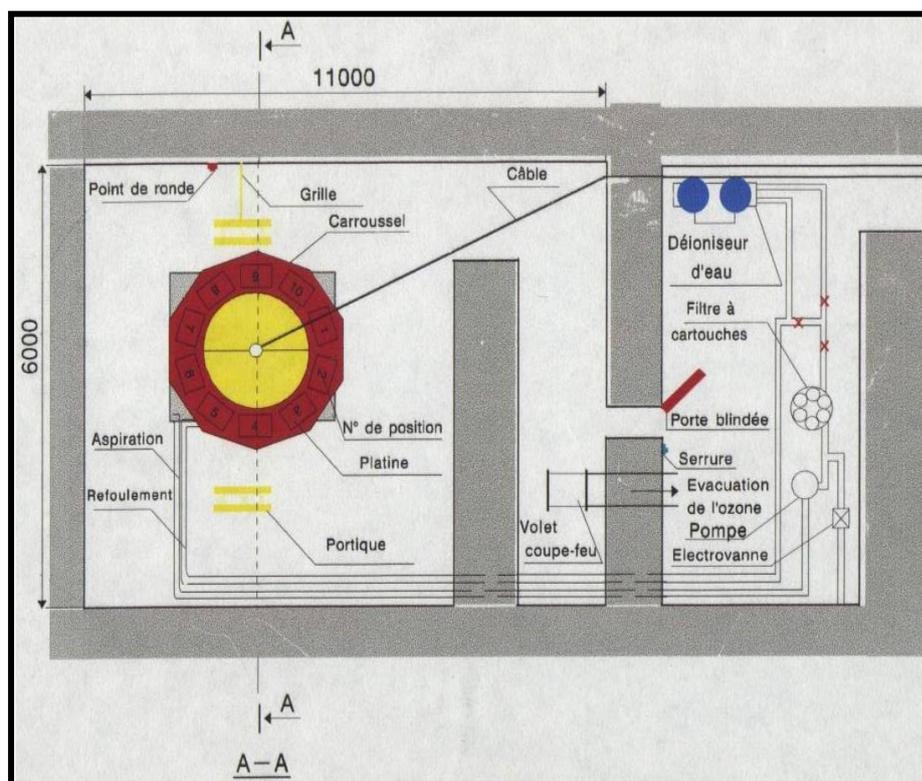


Figure 3.11 : Schéma de l'irradiateur pilote de CRNA

Le standard de lichen IAEA 336 a été pris auprès du Centre de recherche de Ain Oussara, d'une quantité de 0.8542g.

Il a été procédé au pesage des 42 échantillons de la même quantité de 0.8542g que le standard.

Les échantillons traités et le standard IAEA-336 lichen ont subi le même traitement et ont été placés dans des capsules en plastique sur un support en mylar de 4 μm d'épaisseur.

3.2.7. Analyse XRF

Le dispositif de l'analyse XRF est donné à l'annexe 2 ci-après.

3.2.8. Analyse qualitative et quantitative

3.2.8.1. Méthode de mesure des concentrations.

L'analyse des concentrations est effectuée par la méthode des paramètres fondamentaux après la calibration du dispositif en utilisant le logiciel Epsilon 3XL [(Epsilon 3) XL software, version 1.3.A.(8.24) produced by PANalytical B.V., Netherlands, 2014. (license number: 583558513064337558).], destiné à l'analyse quantitative directe.

3.2.8.2. Mesure des concentrations des éléments majeurs et traces :

Les mesures des concentrations des éléments (Al, P, Cl, K, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr et Pb) sont effectuées à l'aide de la fluorescence X (XRF) avec des détecteurs de dérive de silicium (SDD) avec effet Peltier, résolution 132,6 keV pour rayons X $K\alpha$ -Mn et excitation du tube à rayons X (PANalytical, cible primaire Ag, 50 kV).

Les rayons X caractéristiques sont identifiés à l'aide du logiciel Epsilon 3XL. Les rendements des pics caractéristiques des rayons X ($K\alpha$ -Al, $K\alpha$ -P, $K\alpha$ -Cl, $K\alpha$ -K, $K\alpha$ -V, $K\alpha$ -Cr, $K\alpha$ -Mn, $K\alpha$ -Fe, $K\alpha$ -Cu, $K\alpha$ -Zn, $K\alpha$ -Br, $K\alpha$ -Rb, $K\alpha$ -Sr, $L\alpha$ -Pb) sont mesurés après l'ajustement et la soustraction du fond.

Les concentrations des éléments sont déterminées par l'utilisation de la procédure Omnian avec plusieurs filtres (Ti, Al-50, Al-200 et Ag, Cu 300) pour trois exemplaires d'échantillons de Lichen.

Les éléments ont été analysés dans un environnement d'air à l'exception de l'Aluminium, qui a été analysé dans une atmosphère d'Hélium, pour réduire les effets d'absorption.

3.2.9. Procédures d'assurance qualité et de contrôle qualité (QA / QC)

Dans la procédure d'analyse et pour le rapport AQ/QC de la technique XRF, la matrice biologique épiphyte Lichen AIEA-336 a été utilisée comme standard de référence. L'objectif étant d'évaluer la qualité des résultats obtenus, l'évaluation statistique a été effectuée pour déterminer la performance des analyses et la signification des résultats.

Trois paramètres statistiques : Z-score, U-score et le Biais relatif (RB, %) sont les plus souvent utilisés [146]. L'évaluation à l'aide d'U-score inclut les incertitudes des mesures et l'incertitude de la valeur trouvée.

Dans l'étude, les équations suivantes ont été utilisées dans les calculs :

$$U_{score} = \frac{|X_{Lab} - X_{Ref}|}{\sqrt{\mu_{Lab}^2 + \mu_{Ref}^2}} \quad (3-28)$$

Où :

X_{Lab} , μ_{Lab} , X_{Ref} and μ_{Ref} sont les résultats des mesures au laboratoire, globaux/incertitudes standard combiné, les valeurs attribuées et les incertitudes standard, sont respectivement.

$$Z_{score} = \frac{|X_{Lab} - X_{Ref}|}{\mu_{Ref}} \quad (3-29)$$

Où la performance du matériel de laboratoire est jugée satisfaisante si $Z_{score} \leq 2$, discutable pour $2 < Z_{score} < 3$ et non satisfaisante pour $Z_{score} \geq 3$.

$$RB = \frac{X_{Lab} - X_{Ref}}{X_{Ref}} \cdot 100 \% \quad (3.30)$$

L'évaluation de la qualité de travail a été faite par les résultats du biais relatif, Z-score et U-score.

La comparaison des données mesurées avec la valeur recommandée est présentée dans le Tableau 3.3 ci-après :

Tableau 3.3 : Concentrations ($\mu\text{g/g}$) des 14 éléments dans les échantillons de référence (lichen épiphyte IAEA-336)

Eléments	Valeurs mesurées $\pm s^*$ (**)	Valeurs Certifiées	RB (%)	Z-score	U-score
Al	580,82 \pm 18.16 (5)	680 \pm 126.12(15)	-14.59	0.79	0.77
Cl	2026,85 \pm 11.89 (14)	1900 \pm 377.41(13)	6.68	0.34	0,34
Fe	407,71 \pm 1.91 (14)	430 \pm 35.02(35)	-5.18	0.64	0.64
K	1949,84 \pm 4.8 (14)	1840 \pm 172.57(24)	5.97	0,64	0.64
P	516,48 \pm 27.95 (12)	610 \pm 159.27(12)	-15.33	0.59	0.58
Br	11,89 \pm 0.21 (14)	12.9 \pm 1.74(18)	-7.86	0.58	0.58
Cr	1,09 \pm 0.19 (14)	1.06 \pm 0.15(22)	3.10	0.22	0.18
Cu	4,10 \pm 0.08 (7)	3.6 \pm 0.47(21)	13.89	1.06	1.05
Mn	60,31 \pm 0.37 (14)	63 \pm 5.42 (29)	-4.27	0.50	0.5
Pb	4,37 \pm 0.20 (6)	4.9 \pm 0.53(23)	-10.88	1.01	0.93
Rb	1,55 \pm 0.19 (13)	1.76 \pm 0.24(16)	-11.71	0.86	0.77
Sr	8,59 \pm 0.23 (14)	9.3 \pm 1.09(19)	-7.60	0.65	0.64
V	1,49 \pm 0.25 (10)	1.47 \pm 0.39 (8)	1.36	0.05	0.05
Zn	27,97 \pm 0.31 (5)	30.4 \pm 2.26(38)	-8.88	1.18	1.18

* s: Déviation standard (SD) ** (Nombre de tests d'analyse)

Les résultats des éléments analysés sont en accord avec la valeur recommandée de lichen épiphyte AIEA-336. Les résultats de biais relatif (%), Z-score et U-score sont satisfaisants. Les résultats ont été comparés à travers l'évaluation statistique où le RB, Z-score et U-score sont acceptés ou rejetés selon les conditions précédentes. Cette évaluation montre que la qualité des résultats obtenus dans l'étude est excellente.

3.2.10. Les techniques de cartographie

Dans l'étude, la méthode de modélisation de Kriging [147, 148] a été utilisée pour tracer la cartographie des éléments majeurs et des éléments traces dans la région de Blida.

Pour mettre en évidence la distribution spatiale de la concentration de ces métaux, ils ont été moyennés avec le logiciel ArcGIS 10.4 basé sur la méthode de Kriging et réalisé sur des cartes de localisation pour chaque élément mesuré.

3.2.11. L'observation par le microscope électronique :

L'observation par le microscope à balayage électronique est donnée en annexe 3.

3.2.12. Traitement statistique des résultats :

L'analyse statistique utilisée vise à étudier les relations existantes entre les teneurs en éléments majeurs et éléments traces métalliques. Pour cela, nous avons utilisé les corrélations linéaires simples basées sur le calcul du coefficient de Pearson. Cette méthode statistique permet d'étudier l'intensité de la liaison qui peut exister entre deux variables qui est représentée graphiquement sous forme de droite suite à un ajustement linéaire et seules les corrélations significatives ont été retenues.

La deuxième analyse statistique utilisée est la classification ascendante hiérarchique (CAH) des éléments majeurs et éléments traces qui permet de regrouper itérativement les éléments, en commençant par le bas (les deux plus proches) et en construisant progressivement un arbre, ou dendrogramme, regroupant finalement tous les éléments en une seule classe.

La troisième analyse statistique utilisée Test ANOVA unidirectionnel vise de comparer des moyennes sur plusieurs échantillons.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Introduction

Dans ce chapitre les différents résultats des concentrations des cinq éléments majeurs (Al, Cl., Fe, K et P.) et les neuf éléments traces métalliques (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) de l'analyse des échantillons de thalles de lichen *Xanthoria parietina* obtenus par les techniques XRF et ainsi que l'exploration anatomique à l'aide du MEB sont présentés dans des tableaux et illustrés par des cartographies réalisés par le système d'information géographique (SIG) et dendrogrammes selon les paramètres étudiés. Ces résultats sont discutés et comparés avec d'autres résultats réalisés dans le monde.

4.2. Structure anatomique de *Xanthoria parietina* :

Dans le but de montrer comment est faite la structure de *Xanthoria parietina* et pour savoir comment elle arrive à accumuler des aérosols, nous avons procédé à des explorations anatomiques à l'aide du MEB. Qui révélant la présence du thalle foliacé avec des lobes et riche en apothécies.

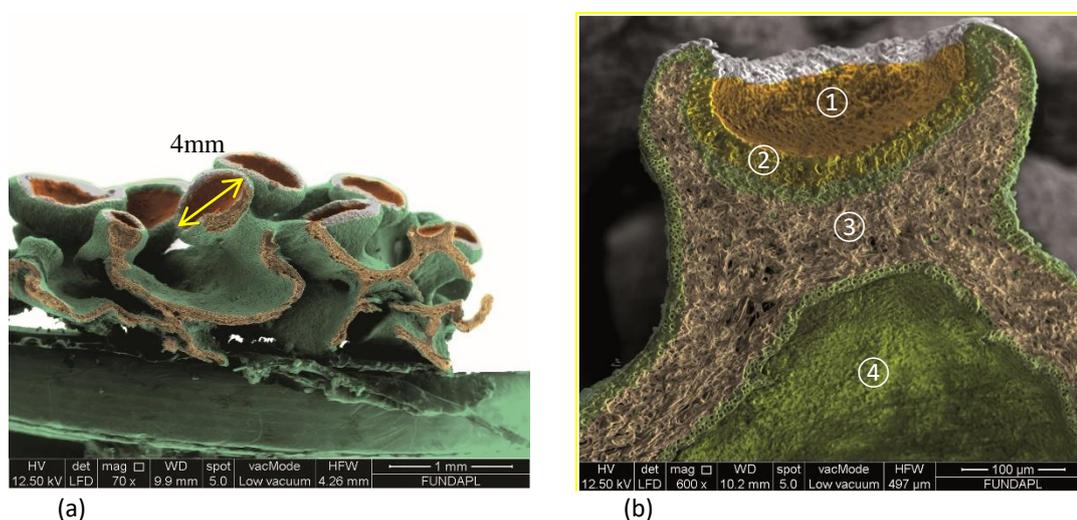


Figure 4.1 : Coupe transversale du lichen *Xanthoria parietina* observée au microscope à balayage électronique MEB de type QUANTA 650 FUNDAPL.

(a) : Thalle et l'apothécie à la surface de *Xanthoria parietina* (échelle 1mm);

(b) : Coupe verticale de l'apothécie de *Xanthoria parietina* (échelle 100 µm). ① Epithecium, ② Thecium (paraphyse + spores), ③ Medulla, ④ Couche inférieure.

L'examen approfondi au MEB (Figure 4.1.b), permet d'explorer l'anatomie des couches supérieures et inférieures du thalle et également l'aspect des apothecia (pl. d'apothécia) (apothécie et thalle), la forme et la dimension des asques, les spores, la forme

des hyphes et leur disposition cloisonnée. On constate que l'épithécium a une structure fissurée sur laquelle peuvent être déposées des particules d'origine tellurique ou en suspension dans l'air et qui peuvent par le biais de l'humidité ou de la pluie pénétrer dans les cavités du thecium et du reste du thalle et ensuite passer dans les cavités de la médulla.

La structure poreuse permet de piéger des particules solubles et même solides en suspension dans l'atmosphère. Le lichen est ainsi différent des feuilles des plantes généralement couvertes de cuticule. Il est possible de distinguer l'existence de particules solides en suspension dans l'atmosphère agglutinées sur la surface du thalle ou dans ses cavités.

4.3. Répartition des concentrations des éléments majeurs et traces métalliques

Tableau 4.1 : Valeurs de concentrations des éléments majeurs (Al, Cl, Fe, K, P.) en $\mu\text{g/g}$ dans le lichen *Xanthoria parietina* à Blida et ses environnements.

Sites	Communes	Al	Cl	Fe	K	P
B1	El-Afroun	5905	231	2397	2068	681
B28	El-Afroun	10977	243	4162	3567	794
B4	OuedAlleug	5324	380	2579	3837	984
B5	OuedAlleug	11644	233	5100	2877	607
B6	OuedAlleug	10145	319	4048	2658	697
B3	Benkhelil	8777	613	3672	2990	935
B24	BeniTamou	6718	287	3534	3126	853
B7	Mouzaia	12136	316	4594	2886	754
B8	Mouzaia	12318	563	4155	4188	897
B29	Mouzaia	8885	264	3244	3252	694
B30	Ain Romana	10989	271	3787	3822	1126
B9	Chiffa	10351	353	4556	3736	690
B26	Bouarfa	7353	437	3439	4049	768
B27	Blida	11868	296	4340	3159	712
B33	Blida	8915	226	3779	3786	762
B34	Blida	9772	162	4176	3634	827
B35	Blida	5685	315	2677	4437	815

B18	Guerrouaou	15616	227	5188	3022	581
B19	Boufarik	11807	317	4982	3236	741
B21	Boufarik	8900	416	2756	2528	615
B22	Boufarik	7942	398	2895	3120	771
B23	Boufarik	7870	415	3781	3259	798
B2	Boufarik	4351	701	2586	3795	1192
B25	Boufarik	10354	318	3808	2994	658
B17	Soumaa	12411	460	4422	3781	1486
B15	Bouinan	14514	228	5493	2902	692
B16	Bouinan	5795	556	2813	2874	885
B10	Chebli	10632	331	4843	3842	1017
B11	Chebli	5744	491	3556	3483	884
B12	Chebli	10356	256	4001	3136	1059
B13	Chebli	10883	389	5471	3008	751
B14	Chebli	9079	363	4742	3158	744
B20	Chebli	11288	324	4556	3123	658
B31	Chr��a	10935	119	5225	2679	709
B32	Chr��a	11440	198	4090	3385	647
B36	Chr��a	9186	221	4053	2893	602
B37	Chr��a	9716	299	3684	3672	720
B38	Chr��a	9850	285	4193	3921	716
B39	Chr��a	12399	217	4461	2984	519
B40	Chr��a	9633	376	3710	3475	682
B41	Chr��a	8177	236	2935	3567	714
B42	Chr��a	11195	294	3526	2202	658
Min		4351	119	2397	2068	519
Mean		9710	332	3953	3288	788
Max		15616	701	5493	4437	1486

Tableau 4.2 : Valeurs de concentrations des éléments traces métalliques (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) en $\mu\text{g/g}$ dans le lichen *Xanthoria parietina* à Blida et ses environs.

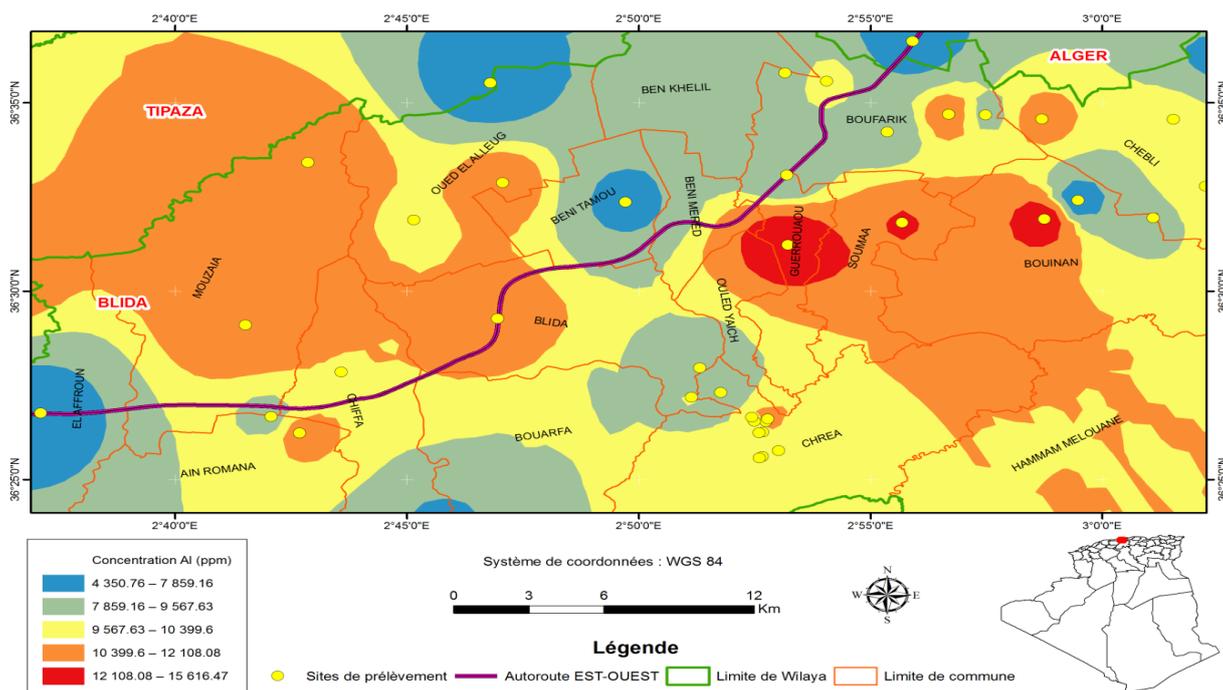
Station	communes	Br	Cr	Cu	Mn	Pb	Rb	Sr	V	Zn
B1	El-Afroun	17	4	6	24	13	12	16	8	31
B28	Al-Afroun	32	8	28	47	25	33	87	14	57
B4	OuedAlleug	16	5	8	33	51	23	53	9	37
B5	OuedAlleug	49	9	18	76	244	43	103	13	63
B6	OuedAlleug	25	7	10	41	40	31	54	14	45
B2	Boufarik	22	5	10	34	88	13	28	8	53
B3	Benkhelil	57	6	13	43	52	29	51	13	56
B24	BeniTamou	11	6	10	46	26	14	46	10	289
B7	Mouzaia	31	8	11	58	61	33	45	15	49
B8	Mouzaia	22	7	80	56	55	31	30	14	91
B29	Mouzaia	17	6	30	47	24	31	41	12	42
B30	Ain Romana	43	7	10	48	64	40	43	14	49
B9	Chiffa	29	8	13	50	69	28	30	15	48
B26	Bouarfa	61	6	15	36	70	39	53	14	55
B27	Blida	34	8	16	54	74	29	43	15	64
B33	Blida	43	7	8	49	80	42	33	14	41
B34	Blida	29	7	8	51	30	35	32	15	41
B35	Blida	22	5	8	161	33	26	15	9	30
B18	Guerrouaou	34	10	13	59	82	46	59	18	78
B19	Boufarik	36	9	16	63	108	43	61	15	79
B21	Boufarik	20	5	21	32	32	21	39	10	416
B22	Boufarik	31	5	9	29	30	22	56	9	101
B23	Boufarik	35	9	31	52	228	30	74	10	90
B25	Boufarik	25	7	12	42	47	31	79	13	91
B17	Soumaa	21	9	11	44	65	48	51	16	57
B15	Bouinan	34	10	61	78	56	60	44	19	68
B16	Bouinan	12	5	20	39	27	24	41	9	152
B10	Chebli	29	9	10	50	34	31	42	16	60

B11	Chebli	19	6	10	42	21	16	32	12	51
B12	Chebli	22	7	8	55	23	27	40	14	53
B13	Chebli	32	9	18	65	47	38	101	16	64
B14	Chebli	16	9	10	76	75	31	73	15	48
B20	Chebli	33	8	11	54	60	34	41	16	56
B31	Chr�ea	29	8	8	140	21	44	32	17	33
B32	Chr�ea	33	7	8	50	24	37	32	15	45
B36	Chr�ea	44	7	7	55	40	35	30	14	32
B37	Chr�ea	31	6	7	47	20	32	26	12	51
B38	Chr�ea	38	8	8	59	29	33	34	14	55
B39	Chr�ea	39	8	12	81	32	35	40	17	255
B40	Chr�ea	45	6	7	65	35	39	25	13	34
B41	Chr�ea	31	5	6	51	16	31	18	9	26
B42	Chr�ea	47	6	7	52	34	30	38	13	35
Min		11	4	6	24	13	12	15	8	26
Mean		31	7	15	56	54	32	46	13	76
Max		61	10	80	161	244	60	103	19	416

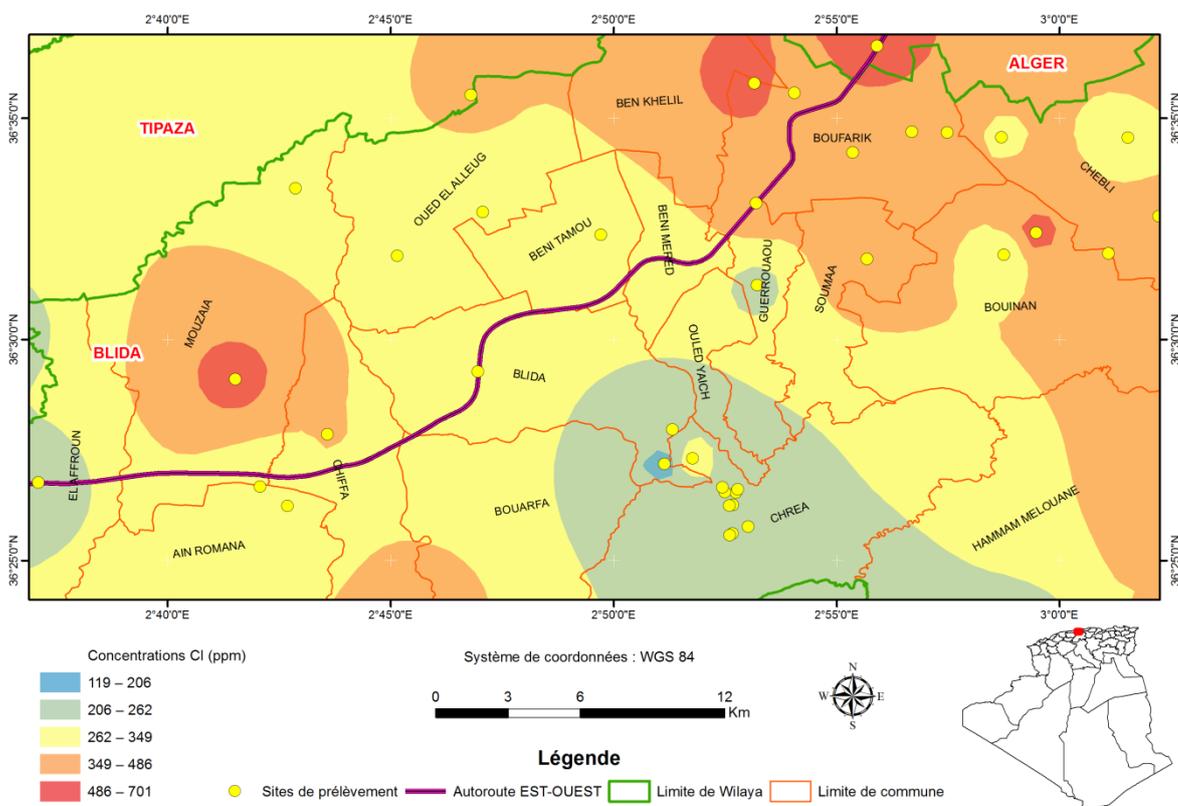
4.4. La cartographie des répartitions des éléments majeurs et traces métalliques dans la Wilaya de Blida.

Les cartes de répartition des éléments majeurs et traces métalliques sont données dans les Figures 4.2

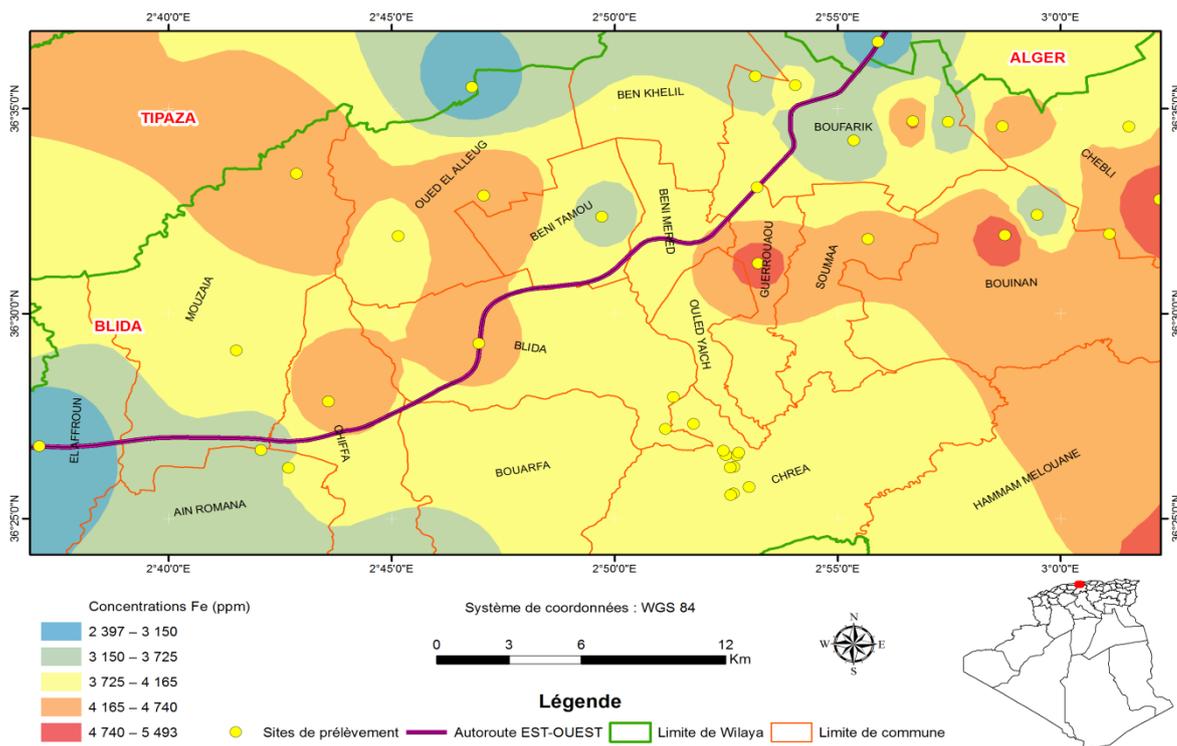
Alluminium



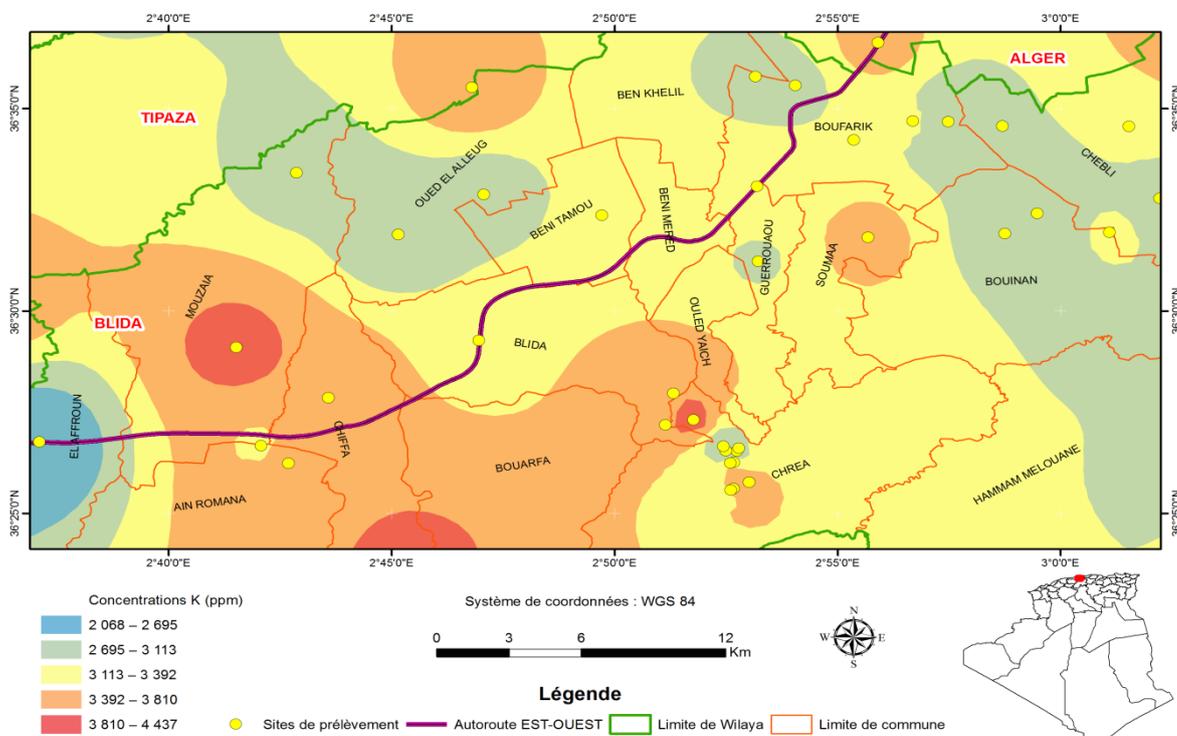
Chlore



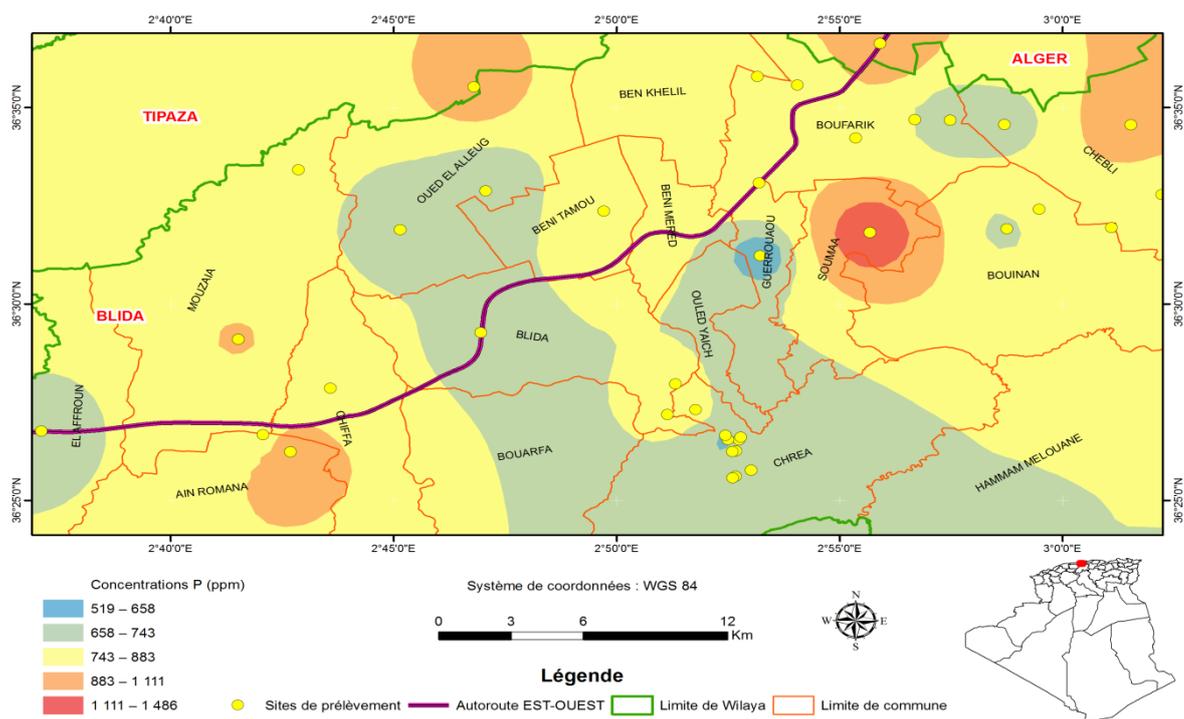
Fer



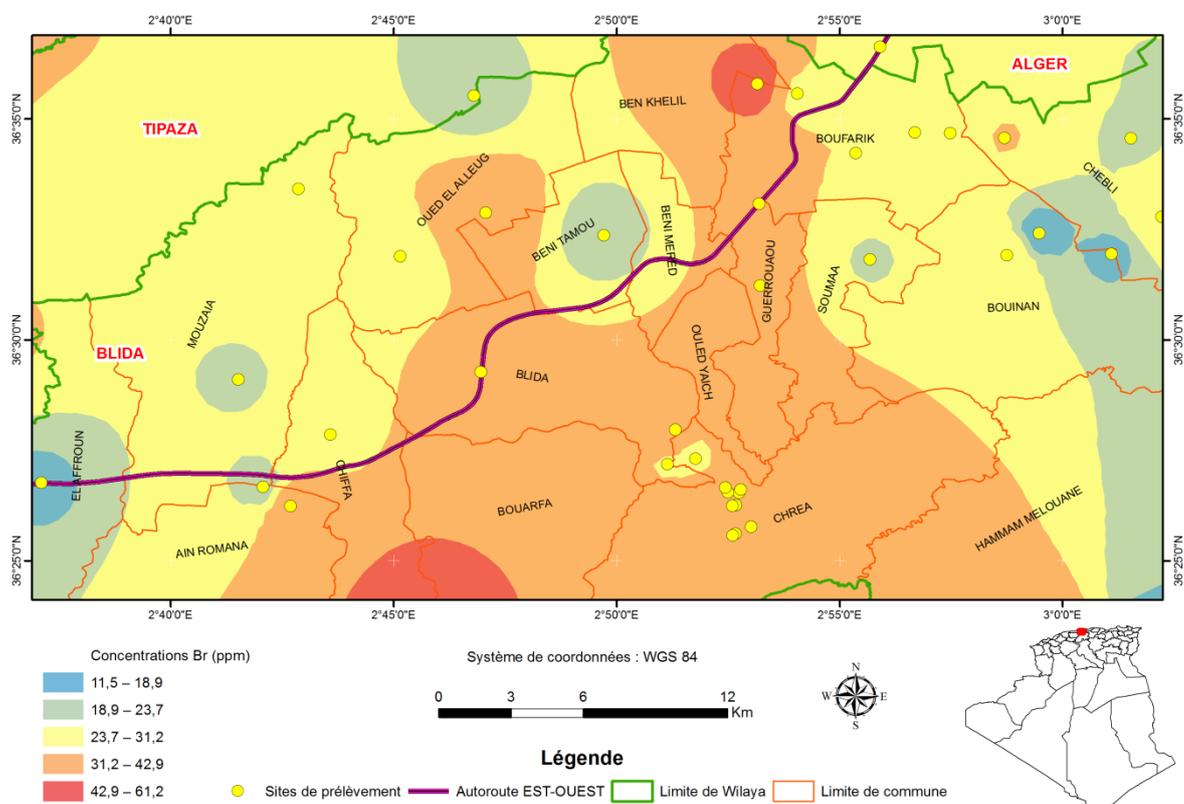
Potassium



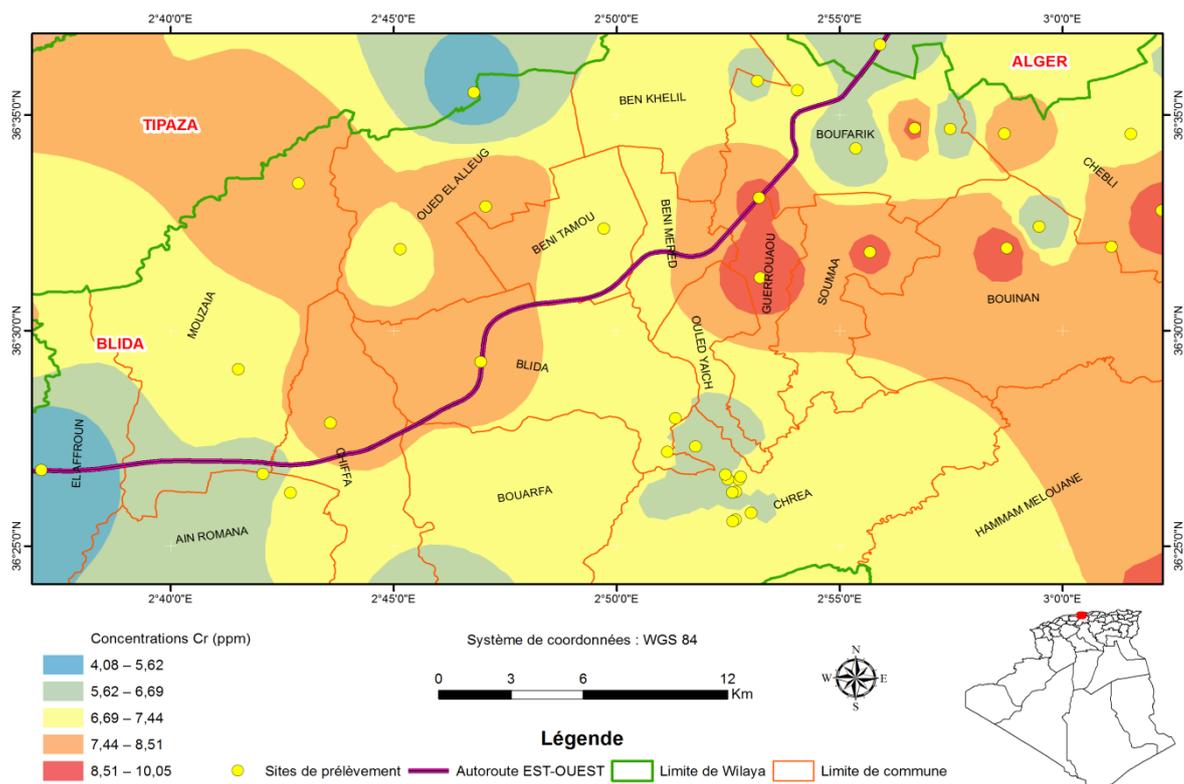
Phosphore



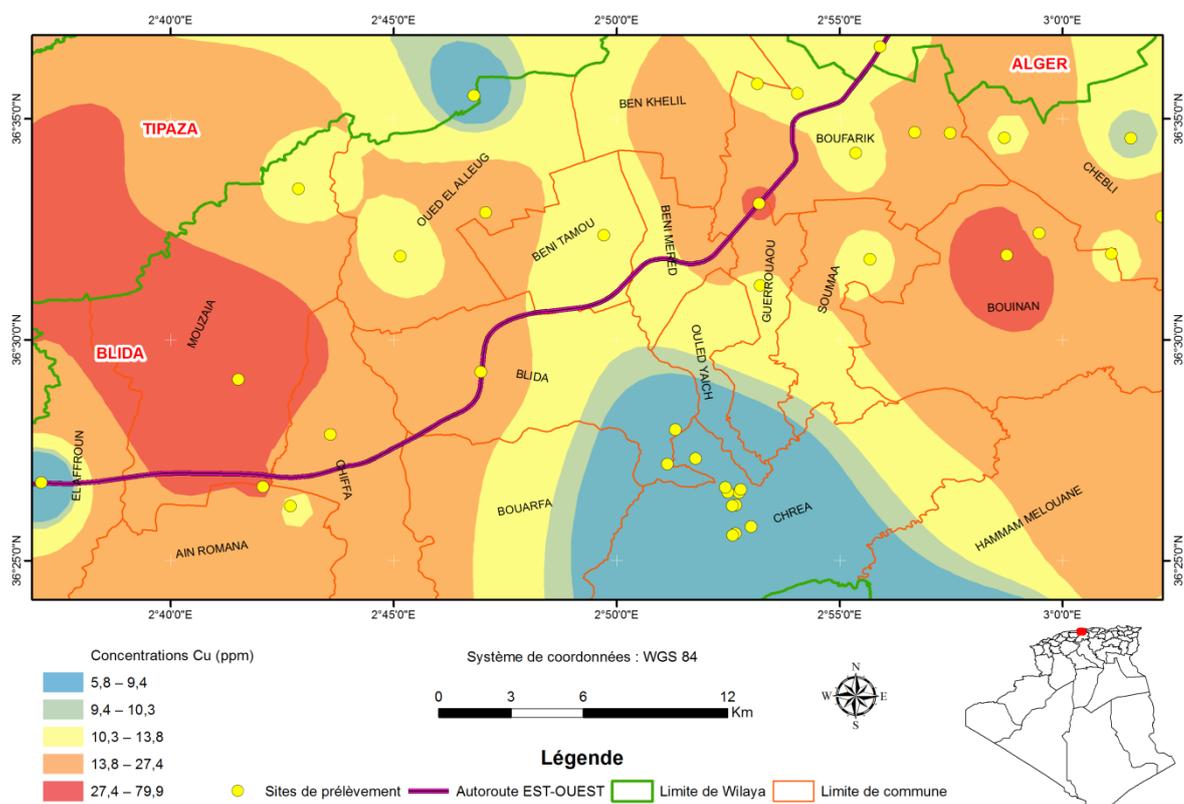
Brome



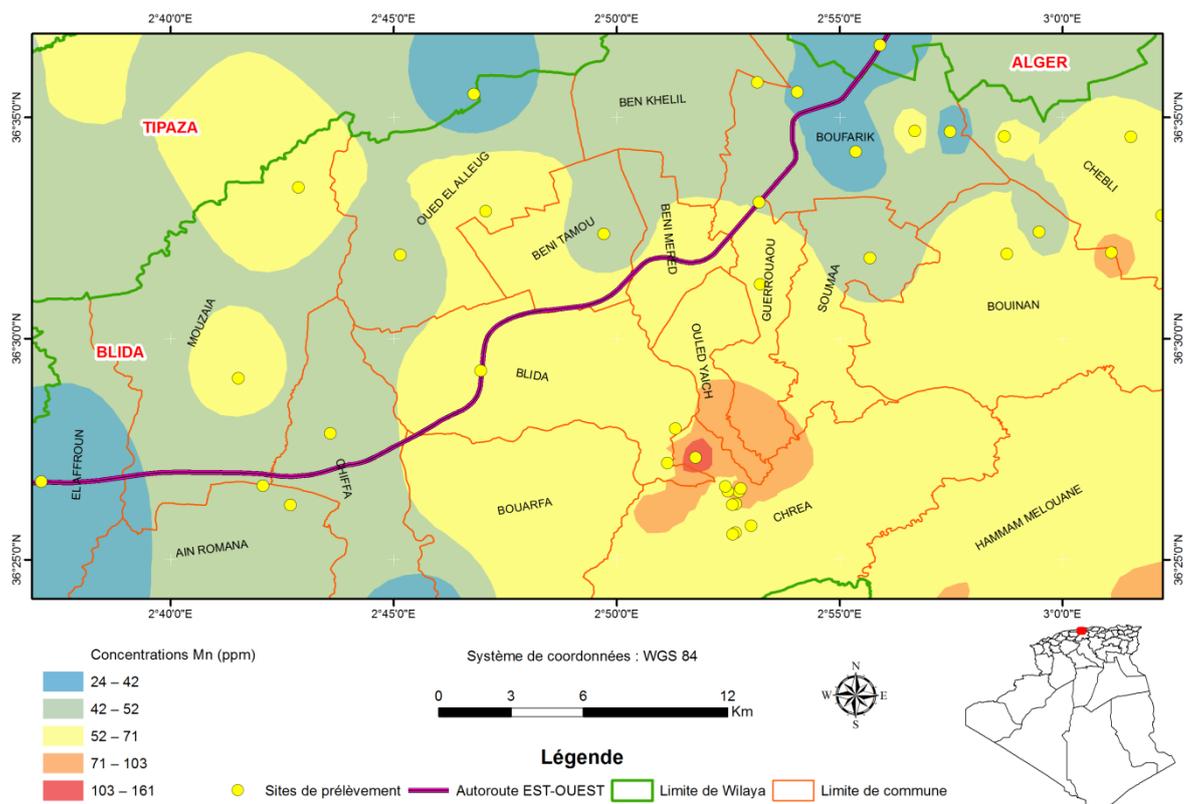
Chrome



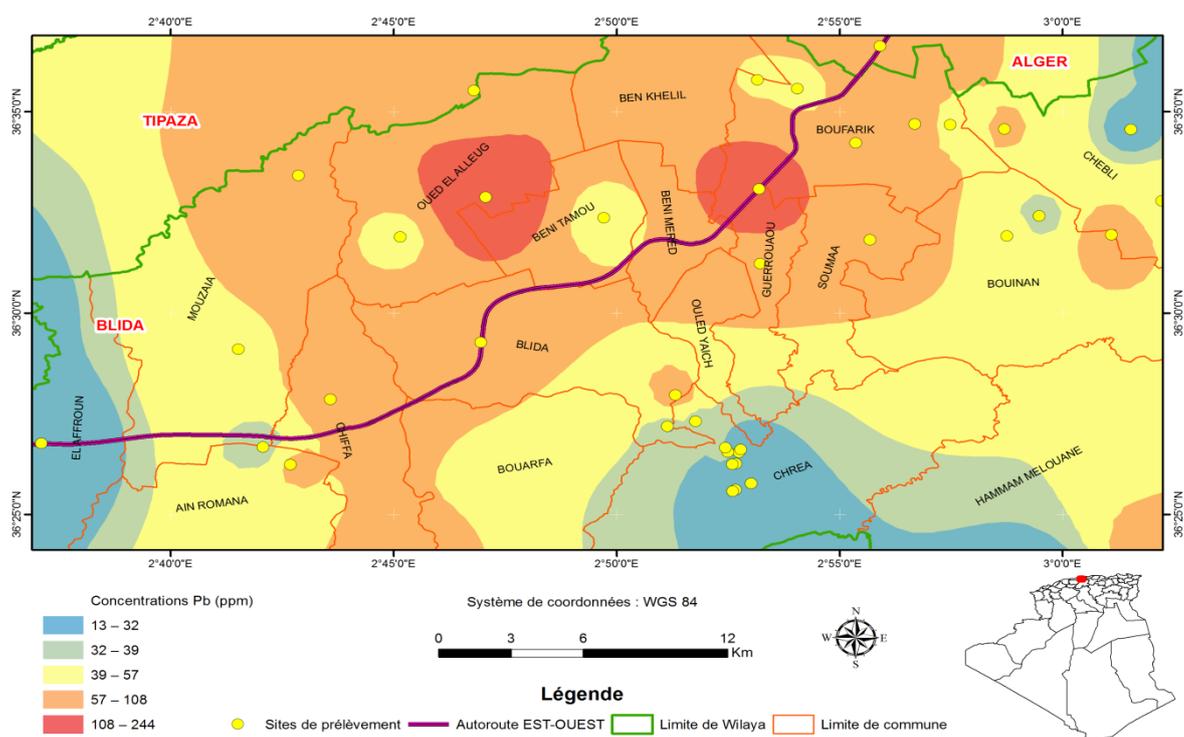
Cuivre



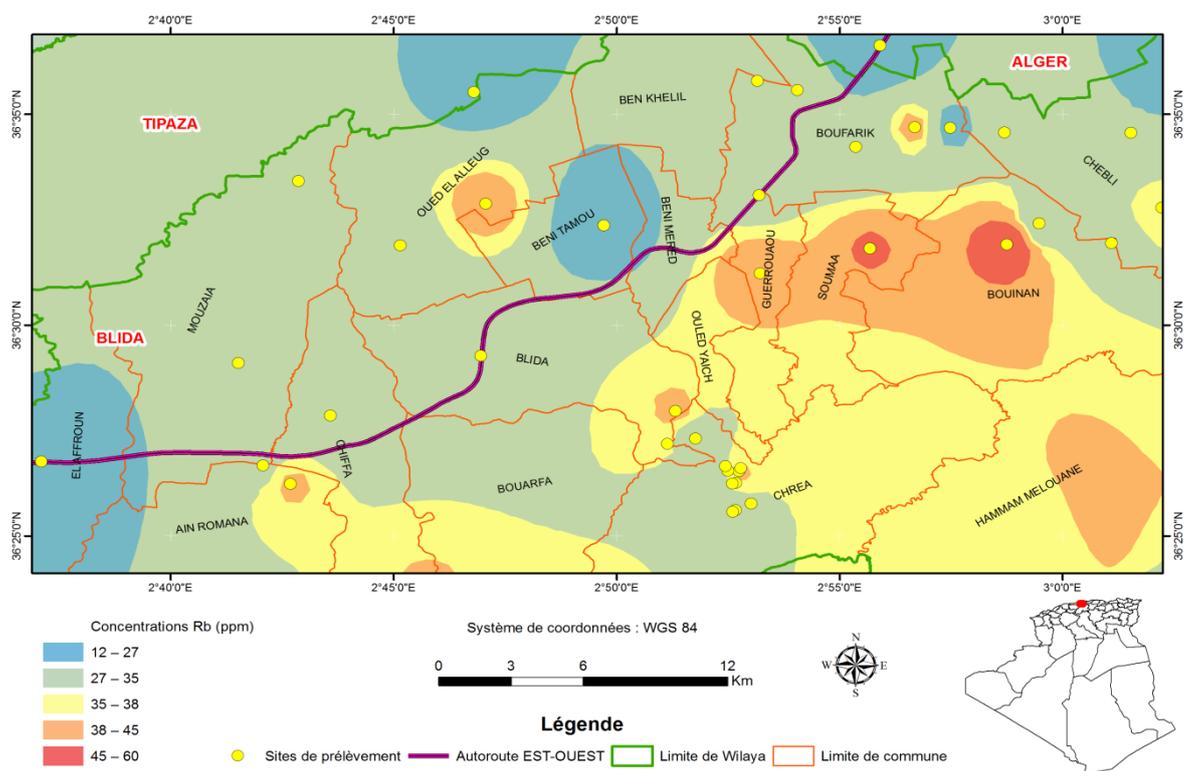
Manganèse



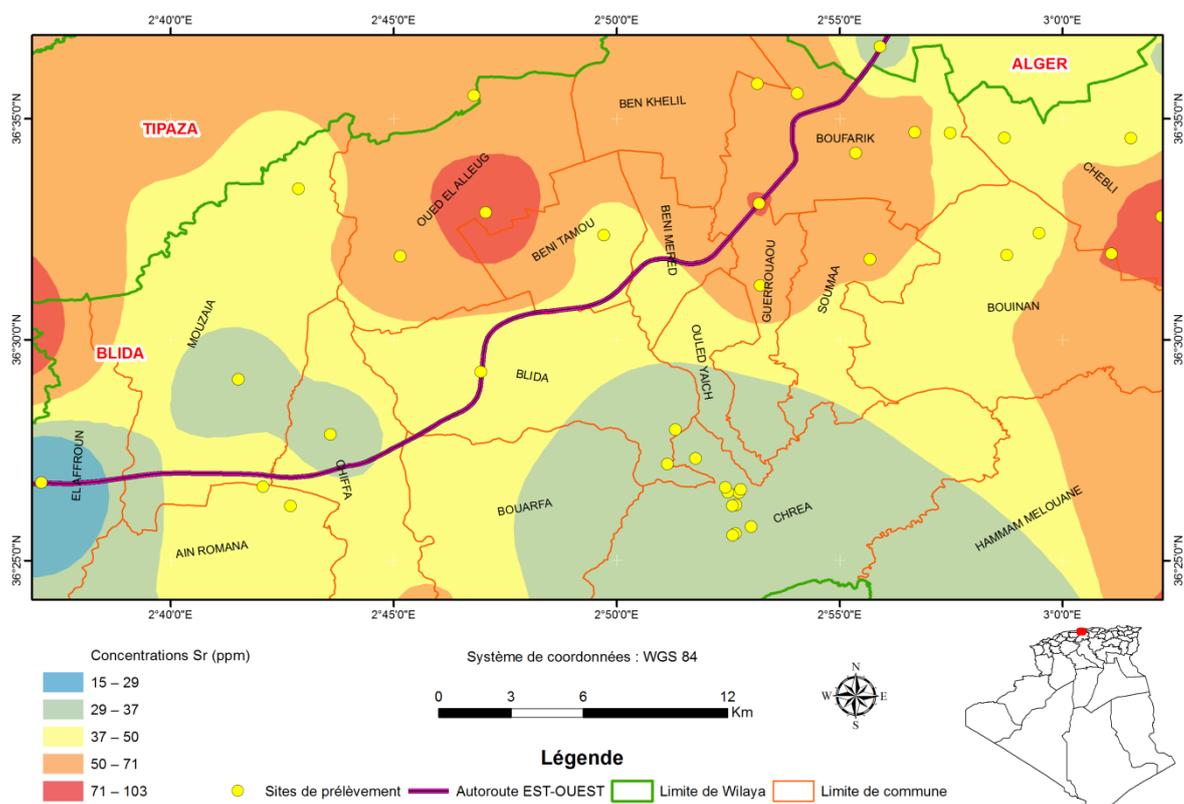
Plomb



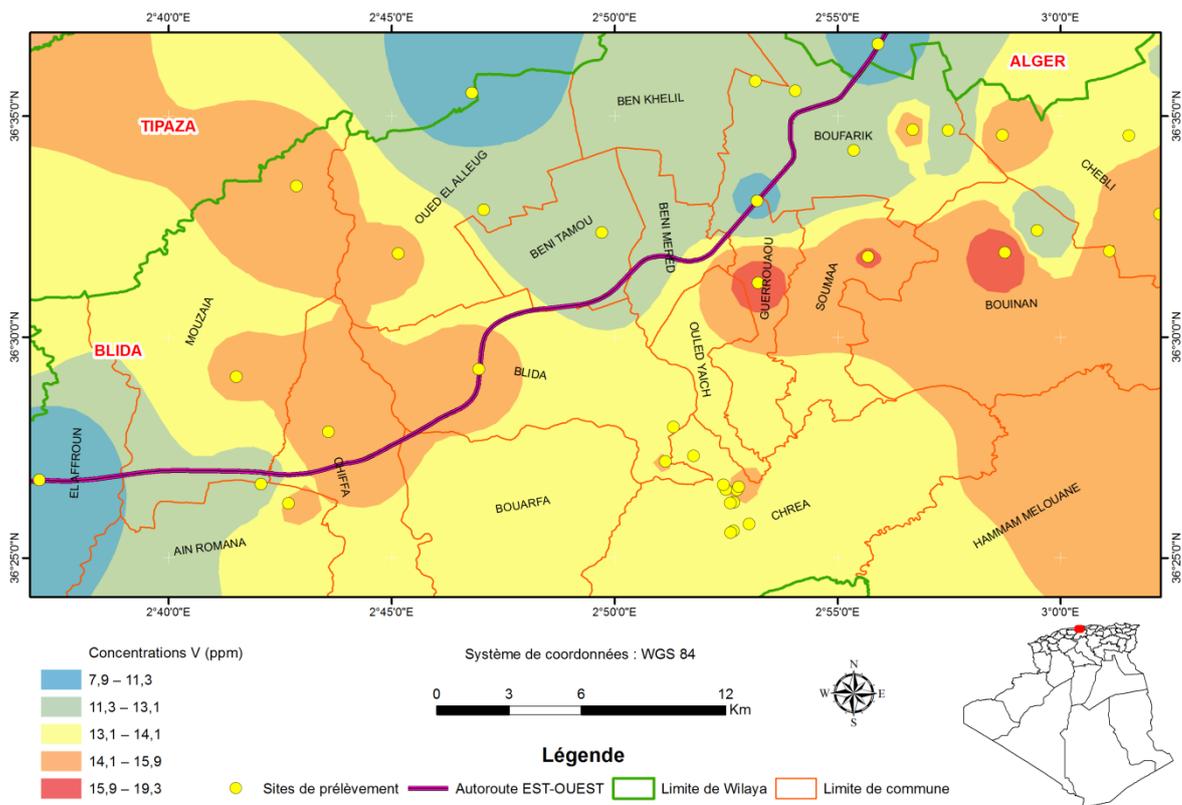
Rubidium



Strontium



Vanadium



Zinc

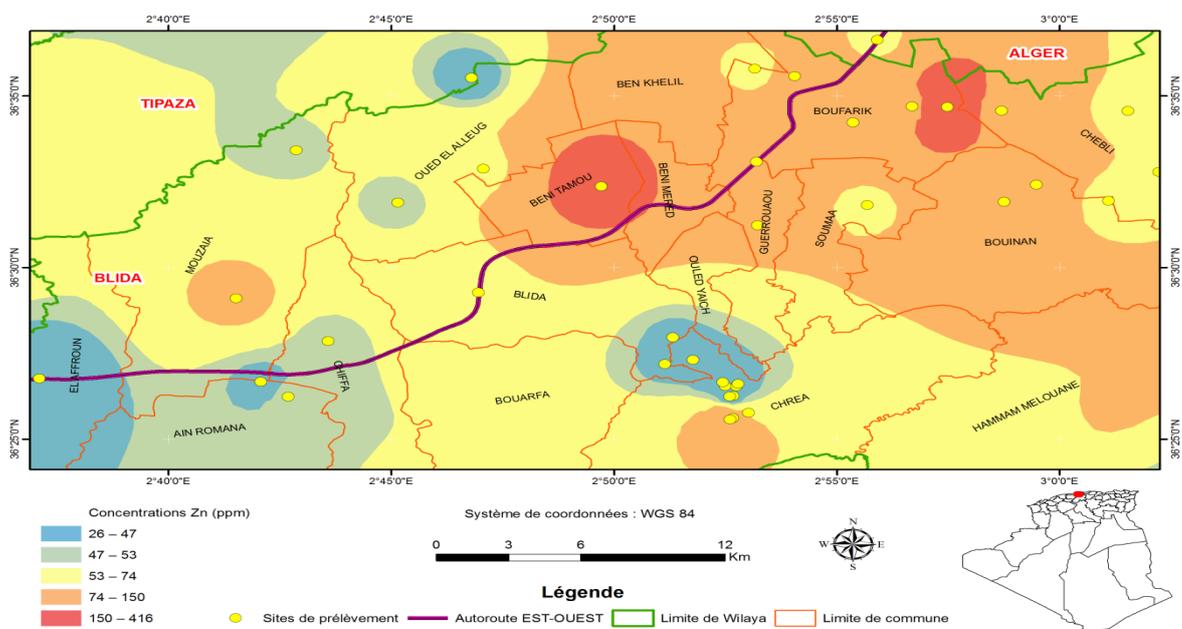


Figure 4.2 : Répartition géographique des éléments majeurs (Al, Cl, Fe, K et P) et les éléments traces (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) dans la région de Blida et ses environs.

4.5. Analyse de la répartition des métaux lourds à Blida et ses environs :

Fer et Aluminium :

Les valeurs de concentration en fer accumulées par *Xanthoria parietina* sont entre 2 397 µg/g et 5 493 µg/g avec une moyenne de 3 953 µg/g. Les valeurs de concentration en aluminium accumulées par *Xanthoria parietina* sont entre 4 351 µg/g et 15 616 µg/g avec une moyenne de 9 710 µg/g. Ces deux éléments sont vraisemblablement dus aux origines telluriques mais peuvent être également dues aux rejets d'activités industrielles en particulier les matériaux de construction ou encore la combustion du diesel des véhicules et d'autres moyens de transport.

Les concentrations les plus élevées en fer et en aluminium sont localisées au niveau de la partie orientale de Blida (Guerrouaou, Bouinan) à l'exception pour le fer où on enregistre une concentration plus élevée à Chebli, tandis que les faibles concentrations se situent dans la partie nord et la partie Ouest (El Affroun, Boufarik et Oued El-Alleug).

Les fortes concentrations en fer et en aluminium au niveau de la station B15 s'expliquent par le trafic routier très important reliant les agglomérations par la RN 29. Le site de prélèvement est à une distance de 90 m à l'Est et à 240 m au sud d'une activité métallurgique et à 260 m au nord d'une entreprise de distribution de matériaux de construction et à 2 Km à l'Ouest d'une industrie chimique.

S'agissant de la station B18, la concentration élevée en fer et en aluminium est due origine à sa proximité de la zone d'activité de Beni Mered à (1,5 Km) où sont implantés des sites industriels opérant dans les domaines des industries métalliques et chimiques. Ce site de prélèvement se trouve aussi à 1,2 Km à l'Est de la décharge de Soumaa et 1,8 Km à l'Ouest du Centre d'enfouissement Technique (CET) et de la station d'épuration des eaux usées à Beni Mered.

Les fortes concentrations en fer au niveau du site B13 sont dues à sa proximité des sites opérant dans les domaines des industries métallurgiques et chimiques.

Selon Nimis (2001)[149], la concentration élevée en fer et en aluminium dans le lichen *xanthoria parietina* pourrait être liée aux facteurs locaux. Pour notre cas, l'origine tellurique et la proximité des rejets générés par les activités industrielles sont les facteurs les plus indiqués.

Chlore : Les concentrations en chlore accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* enregistrent des valeurs comprises entre 119 µg/g et 701 µg/g avec une moyenne de 332 µg/g. Les valeurs les plus élevées en chlore sont localisées au nord et à l'ouest de la

région étudiée au niveau de Mouzaia (B8), Benkhelil (B3) et Boufarik (B2), tandis que les plus faibles concentrations se trouvent à l'Est Guerrouaou (B18) et Chréa (B34). Les fortes concentrations en Chlore au niveau des sites B8, B3 et B2 qui s'expliquent par la proximité des points de prélèvement des sites d'activités relevant de l'industrie chimique, sont situés à une quinzaine de kilomètres de la mer.

Potassium : Les valeurs de concentration en potassium accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* sont entre 2 068 µg/g et 4 437 µg/g avec une moyenne de 3 288 µg/g.

Ces valeurs sont relativement basses de moitié par rapport à celle de la Turquie et du Portugal. Les valeurs les plus élevées en potassium sont localisées au niveau de la partie orientale, sud et occidentale à Mouzaia (B8), Chiffa (B26) et également à Chréa (B35), tandis que les plus faibles concentrations se trouvent dans la partie nord et occidentale à El Affroun.

La forte concentration en potassium à B8 (Mouzaia) est due à sa situation à l'intérieur d'une zone agricole connue pour des apports de fertilisant chimique et également sa proximité des feux de forêt. La concentration élevée enregistrée dans le site B26 (Chiffa) est liée à son rapprochement de l'autoroute Est-Ouest, située à 8 m seulement et aussi à proximité d'une zone agricole. Le site B35 se trouve dans la forêt de Chréa, objet de flux de faits fréquents, proche d'une décharge et située à seulement 8 km de la route reliant Chréa à la ville de Blida qui connaît un trafic intense en particulier les weekends.

Phosphore : Les valeurs de concentration en phosphore accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* sont entre 519 µg/g et 1486 µg/g avec une moyenne de 788 µg/g. Les concentrations les plus élevées en phosphore sont à Soumaa (B17), tandis que les faibles concentrations se trouvent dans la partie orientale à Guerrouaou (B18). Ce qui explique l'influence des activités locales. Le point de prélèvement B17 à Soummaa est au milieu des champs agricoles et peut être dû aux amendements en engrais.

Brome : Les valeurs de concentration en brome accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* sont entre 11 µg/g et 61 µg/g avec une moyenne de 31 µg/g. Ces valeurs sont trois fois supérieures à celles enregistrées en Slovaquie et six fois celles du Brésil. Les concentrations les plus élevées en brome sont localisées au Nord à Benkhelil (B3) et au Sud à Bouarfa (B26), tandis que les concentrations les plus faibles se trouvent à l'Ouest et à l'Est à El Affroun (B1), et entre Chebli (B14) et Bouinan (B16). Les fortes concentrations en brome au niveau de B3 et B26 s'expliquent par la présence d'une activité dans le domaine de l'industrie chimique dans la zone de localisation.

Chrome : Les valeurs de concentration en chrome accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* sont entre 4 µg/g et 10 µg/g avec une moyenne de 7 µg/g. Les valeurs les plus élevées en Chrome sont localisées au niveau de la partie orientale Guerrouaou, Bouinan, Chebli et Soumaa, tandis que les concentrations faibles se trouvent dans la partie nord et occidentale El-Afroun et Oued Alleug). Les fortes concentrations en Chrome au niveau de ces sites comme celui de Blida (B18) s'expliquent par le trafic routier important reliant les agglomérations à l'ouest situé à 80 m, à l'est et au nord à 70 m de l'autoroute Est-Ouest reliant la capitale aux différentes parties du pays. Le site de prélèvement est également à 540 m de la zone d'activité industrielle de Beni Mered regroupant des industries métallurgiques conséquentes, une industrie chimique (emballage du papier et plastique). Une entreprise de préparation du béton et aussi la proximité du site de prélèvement d'un champ agricole à l'ouest et d'un autre champ à 44 m à l'Est, Sa position est seulement à 1.2 Km à l'Est de la décharge de Soumaa, à 1.8 Km à l'Ouest du Centre d'enfouissement Technique (CET) et de la station d'épuration des eaux usées à Béni Mered.

La valeur élevée de la station B15 trouve son origine dans sa proximité du site de prélèvement situé à 40 m des champs agricoles, à 260 m d'une entreprise de distribution de matériaux de construction et aussi la présence des zones d'activité industrielles regroupant des industries métalliques et chimiques. La concentration élevée en chrome enregistrée au niveau de la station B13 est due aux industries métallique et chimique avoisinantes. S'agissant de la station B17, le site de prélèvement se trouve au milieu des champs agricoles à l'entrée du chef-lieu de la commune de Guerrouaou la forte concentration peut être générée par le trafic urbain.

Cuivre : Les valeurs de concentration en cuivre accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* sont entre 6 µg/g et 80 µg/g avec une moyenne de 15 µg/g. Ces valeurs sont similaires à celles existant en Turquie et moins que celles connus au Portugal. Les valeurs les plus élevées en Cuivre sont localisées au Sud et à l'Ouest de la région étudiée, Mouzaia (B8), et au Nord-Est à Bouinan (B15) et à Guerrouaou (B23), tandis que les plus faibles concentrations se trouvent à El Affroun (B1), Oued Alleug B4 et à Chréa (B35).

La forte concentration en cuivre au niveau de la station B8 à Mouzaia est due à la position du site de prélèvement se trouvant au milieu d'une zone agricole et à proximité de la décharge de Chiffa. La valeur élevée du site B15 à Bouinan trouve son origine dans la

proximité du site de prélèvement d'une Zone industrielle regroupant des industries activités relevant du domaine métalliques et chimiques et la présence d'un champ agricole à 40 m. Celle de B23 à Guerrouaou s'explique par le trafic routier très important de l'autoroute Est-Ouest reliant la capitale aux différentes parties du pays et par les rejets des réacteurs d'avions de l'aéroport militaire distant seulement de 450 m du site du prélèvement et par le carburant des véhicules provenant d'une station de service.

Manganèse : Les concentrations en manganèse accumulées dans les échantillons du lichen *Xanthoria parietina* sont de l'ordre de 24 µg/g et 161 µg/g avec une moyenne de 56 µg/g. Les valeurs les plus élevées sont au niveau de Chréa (B35), tandis que les plus faibles concentrations se trouvent dans la partie nord, à l'Ouest et à l'Est ; à El Affroun ((B1), à Oued Alleug (B4) et à Boufarik (B21, B22).

La forte concentration en manganèse au niveau du site B35 s'explique par sa localisation dans la forêt de Chréa et son emplacement à 18 m seulement de la route reliant l'agglomération de la ville de Blida à Chréa. Ainsi que par les aérosols et les feux de forêt dans cette zone.

Plomb : Les concentrations en plomb accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* sont entre 13 µg/g et 244 µg/g avec une moyenne de 54 µg/g. Cette moyenne est supérieure à celle retrouvée à Alger et au Maroc et également à toutes les moyennes citées dans le tableau 4.2 excepté en Turquie. Les valeurs les plus élevées en Plomb sont localisées au nord entre Boufarik et Béni Mered (B23) et à l'Ouest à Oued Alleug (B5) tandis que les plus faibles concentrations se trouvent au nord à Chebli (B11) et à l'Ouest à El Affroun (B1) et à l'Est à Blida (B28) et Chréa (B35).

Les fortes concentrations en plomb s'expliquent par le trafic routier très important sur l'autoroute Est-Ouest et par les rejets des réacteurs d'avions au niveau de l'aéroport militaire, ainsi que par le carburant des véhicules provenant d'une station de service, ainsi que par les activités relevant du domaine des industries métallurgique et chimique longeant l'autoroute au sud du site du prélèvement et coïncidant avec la direction prédominante du vent Nord-Est.

Pour le site B5, la concentration élevée du plomb semble provenir du trafic de la RN 4 reliant les agglomérations à l'ouest (distante de 250 m), à l'est (de 140 m) et au nord (de 310 m) par rapport au site de prélèvement, ainsi que de la présence des deux stations de services et l'existence d'un incinérateur au sud de ce point de prélèvement.

Les valeurs enregistrées au niveau des sites B23 et B5 à Oued Alleug et entre Boufarik et Béni Mered dépassent les 200 µg/g, seuil établi par la SIVERT[150] indiquant une situation très inquiétante par rapport à la pollution par le Plomb.

Rubidium : Les valeurs de concentration en rubidium accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* sont entre 12 µg/g et 60 µg/g avec une moyenne de 32 µg/g. Ces valeurs sont similaires à celles enregistrées en Slovénie mais plus élevées que celles du Brésil. Les concentrations les plus élevées en Rubidium sont localisées à l'Est à Soumaa (B17) et à Bouinan (B15), deux communes voisines tandis que les plus faibles concentrations se trouvent au nord de Boufarik (B2) et à l'Ouest à Oued El Alleug (B4) et à Beni Tamou (B24). Les fortes concentrations en rubidium au niveau des zones prospectées (Soumaa, B17 et Bouinan, B15) s'expliquent par la présence des décharges contrôlées et non-contrôlées et par une activité dans le domaine de l'industrie métallurgique.

Strontium : Les concentrations en strontium accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* sont entre 15 µg/g et 103 µg/g avec une moyenne de 46 µg/g. La moyenne est trois fois supérieure aux valeurs enregistrées en France.

Les valeurs les plus élevées en strontium sont localisées à l'Est, au nord et Nord-Ouest à Oued Alleug (B5), Chebli (B14) et à Blida (B28). Les concentrations les plus faibles se trouvent à l'Est à Chréa (B35, B41) et à l'Ouest à El Affroun (B1). Les concentrations élevées en Strontium au niveau de B5, B14 et B28 s'expliquent par la proximité de la RN 29 ou sont dues aux aérosols telluriques.

Vanadium : Les concentrations en vanadium accumulées dans les échantillons du lichen *Xanthoria parietina* oscillent entre 8 µg/g et 19 µg/g avec une moyenne de 13 µg/g. Ces valeurs sont presque similaires à celles enregistrées en Turquie et plus faibles que celles connues en zone urbaine ou portuaire de Dunkerque en France. Les concentrations les plus élevées en vanadium sont localisées au niveau de la partie orientale de la région de Blida à Guerrouaou, Bouinan et Soumaa, tandis que les concentrations les faibles se trouvent dans la partie nord et occidentale (El Affroun, Boufarik, Oued Alleug et entre Boufarik et Beni Mered). Cette forte concentration en Vanadium au niveau de Guerrouaou B18 s'explique par le trafic routier très important reliant les agglomérations à l'ouest, à l'est et au nord sur l'autoroute Est-Ouest. Ce site de prélèvement est éloigné de 540 m d'une zone industrielle regroupant des activités dans le domaine de l'industrie chimique (emballage du papier et plastique) et également par l'existence de plusieurs décharges. La valeur élevée à Bouinan B15 trouve son explication dans la proximité du site de prélèvement d'une zone

industrielle regroupant des activités relevant du domaine des industries métallique et chimique. Le site de prélèvement B17 à Soumaa se trouve à proximité d'une décharge non contrôlée.

Zinc : Les valeurs de concentration en zinc accumulées par le lichen *Xanthoria parietina* sont entre 26 µg/g et 416 µg/g avec une moyenne de 76 µg/g. La valeur maximale enregistrée à Blida est double de celles réalisées pour Alger et Sétif en Algérie.

Les concentrations les plus élevées en zinc sont localisées à l'Est et au nord de Blida, à Beni Tamou (B24) et Boufarik (B21), tandis que les plus faibles concentrations se trouvent au nord à Oued Alleug (B4), et à l'Ouest à El Affroun (B1) et Ain Romana (B29).

Cette forte concentration en zinc au niveau Beni Tamou, trouve son explication dans la proximité du point de prélèvement situé à 300 m de la route qui mène vers les agglomérations et à 250 m de l'autoroute Est-Ouest assurant un trafic conséquent, ainsi que sans l'existence des activités dans le domaine de l'industrie métallurgique et d'une émission dégagée par l'habitat urbain (chauffage domestique) sans négliger la présence des décharges ou le tout coïncidant avec la direction prédominante du vent Nord-Est. En ce qui concerne le site B21 dans la commune de Boufarik, la concentration élevée en zinc s'explique par l'emplacement du site au milieu d'un champ agricole, la proximité de la RN 61 (436 m) sans négliger la présence des décharges contrôlées et non-contrôlées et enfin avec la direction prédominante du vent Nord-Est. Les valeurs enregistrées au niveau de ces deux stations dépassent 189 µg/g, seuil établi par la Sivert[150] indiquant une situation à éviter par rapport à la pollution par le zinc.

4.6. L'analyse statistique

4.6.1 La corrélation inter-éléments

L'étude des corrélations linéaires inter-éléments par l'utilisation du coefficient de Pearson avec un risque $\alpha = 0,01$ révèle deux groupes de corrélation. Le premier a des coefficients de corrélation supérieurs à 0,3932, ce qui correspond plus exactement à un ddl = 41, contrairement au deuxième groupe, où ils sont inférieurs à 0,3932. Les valeurs des coefficients de corrélation pour les éléments majeurs et les éléments traces, sont présentées dans les Tableaux 4.3 et 4.4 et les figures 4.3, 4.4 et 4.5.

Tableau 4.3 : Matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments majeurs (R)

Variabes	Al	Cl	Fe	K	P
Al	1	-0,4211	0,8117	-0,1719	-0,2356
Cl	-0,4211	1	-0,3558	0,2320	0,4985
Fe	0,8117	-0,3558	1	-0,1027	-0,1828
K	-0,1719	0,2320	-0,1027	1	0,4502
P	-0,2356	0,4985	-0,1828	0,4502	1

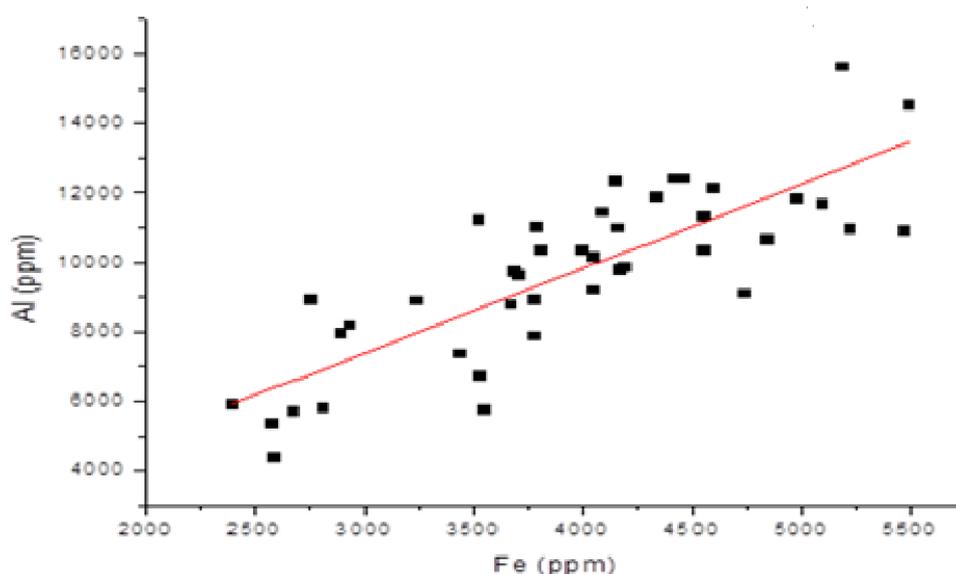


Figure 4.3 : Corrélation inter-éléments Al-Fe

Une forte corrélation est observée pour les éléments Al-Fe ($r = 0,8117$) représentée dans la Figure 4.16 , et une corrélation modérée pour P-Cl ($r = 0,4985$) et K-P ($r = 0,4502$). La présence d'une corrélation linéaire entre le Fer et l'Aluminium est due au fait qu'ils partagent la même origine de l'enrichissement en air, ce qui peut être fortement lié au sol. La deuxième corrélation entre le Chlore et le Phosphore peut s'expliquer par les remontées de côtes marines contenant du Chlore [158]. La troisième corrélation enregistrée entre le Phosphore et le Potassium est probablement due à leur addition au sol agricole et aux activités industrielles.

Tableau 4.4. Matrice de corrélation inter-éléments pour les éléments traces métalliques (R).

Variabes	Br	Cr	Cu	Mn	Pb	Rb	Sr	V	Zn
Br	1	0,2269	-0,0829	0,0490	0,3147	0,4975	0,1493	0,3482	-0,2444
Cr	0,2269	1	0,2569	0,2700	0,4525	0,7065	0,5171	0,8243	-0,1230
Cu	-0,0829	0,2569	1	0,0253	0,1869	0,2503	0,1396	0,1855	0,1317
Mn	0,0490	0,2700	0,0253	1	0,0472	0,3498	-0,0793	0,2775	-0,1451
Pb	0,3147	0,4525	0,1869	0,0472	1	0,2543	0,5415	0,0325	-0,0585
Rb	0,4975	0,7065	0,2503	0,3498	0,2543	1	0,2585	0,7712	-0,2618
Sr	0,1493	0,5171	0,1396	-0,0793	0,5415	0,2585	1	0,2180	0,0635
V	0,3482	0,8243	0,1855	0,2775	0,0325	0,7712	0,2180	1	-0,1571
Zn	-0,2444	-0,1230	0,1317	-0,1451	-0,0585	-0,2618	0,0635	-0,1571	1

De manière significative, le coefficient de Pearson est montré entre les couples V-Cr ($r = 0,8243$), Rb-Cr ($r = 0,7065$) une remarquable corrélation représentée respectivement dans les Figures 4.17 et 4.18, le Strontium est modérément lié au Plomb Sr-Pb ($r = 0,5415$) ainsi que le Chrome et le Strontium Cr-Sr ($r = 0,5171$).

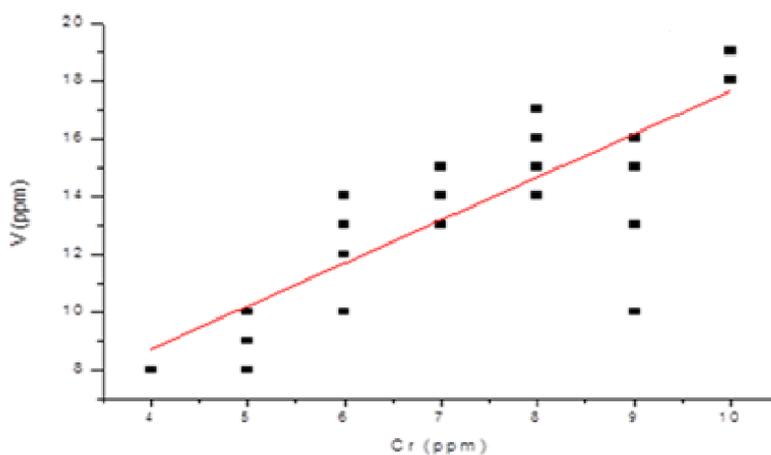


Figure 4.4 : Corrélation inter-élément V-Cr

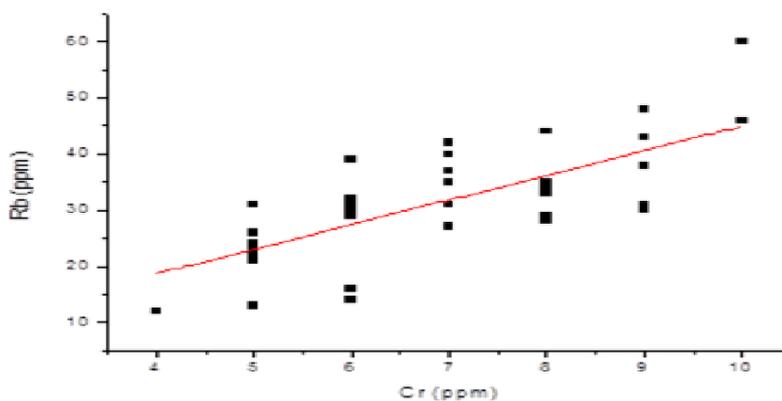


Figure 4.5 : Corrélation inter-élément Rb-Cr

4.6.2 Analyse statistique de la concentration dans la région de Blida

Le dendrogramme de relation basé sur les éléments majeurs est présenté dans la Figure 4.6 et constitue les deux groupes principaux. Le premier groupe (GM1), qui comprend B15 (Bouinan) et B18 (Guerouaou), est caractérisé par les valeurs les plus élevées en concentration d'Aluminium et de Fer.

Le deuxième groupe (GM2) comprend deux sous-groupes qui se présentent comme suit :

Le sous-groupe (GM2a), composé de B1 (El-Affroun), B2 (Boufarik), B11 (Chebli), B16 (Bouinan), B24 (BeniTamou) et B35 (Blida), est caractérisé par des valeurs faibles en aluminium et fer. Le site B35 (Blida), situé près de 8 m de la route menant au centre de Blida, se distingue par la concentration la plus élevée en potassium par rapport aux autres sites du sous-groupe. Au contraire, les concentrations les plus faibles en potassium se trouvent dans les parties ouest et nord, près de B1 (El-Affroun). D'autres facteurs tels que la circulation dense les week-ends, les décharges et les feux de forêt fréquents peuvent être des causes potentielles de l'augmentation des concentrations en potassium.

Les valeurs de Chlore les plus élevées se situent au nord de la zone d'étude, à Boufarik (B2), et s'expliquent par la proximité des points de prélèvement avec une usine chimique industrielle. Ces points sont également situés à une quinzaine de kilomètres de la

mer, augmentant leurs risques d'exposition au chlore. La concentration de phosphore la plus élevée est enregistrée sur le site B2 (Boufarik), lié à sa proximité avec l'autoroute Est-Ouest (environ 8 m) et une zone agricole. Ces deux éléments sont fortement corrélés ($R^2 = 0.81$). La tendance dans cet événement est liée à la nature du sol de cette région.

Le sous-groupe (GM2b) est constitué de deux populations. La première population se compose des points B31-B32-B39 et B42 (Chréa), B7-B8 (Mouzaia), B17 (Soumaa), B9 (Chiffa), B10-B13-B20 (Chebli), B30 (Ain Romana), B28 (El-Affroun), B5 (Oued Alleug), B19 (Boufarik), et B27 (Blida). Il se caractérise également par des valeurs élevées en aluminium et fer, mais par une faible concentration de chlore. Ces zones sont probablement moins exposées aux influences marines. L'augmentation de la concentration de potassium dans le B8 (Mouzaia) s'explique par le fait qu'il est situé au milieu d'une zone agricole, réputée pour son utilisation intensive d'engrais chimiques, sa proximité avec des forêts et les risques d'incendies. Les concentrations de phosphore les plus élevées se trouvent à Soumaa (B17) ; ceci s'explique par l'influence des activités locales. Le point d'échantillonnage B17   Soumaa se trouve au milieu de champs agricoles et la concentration élevée de phosphore pourrait être due aux engrais.

La deuxième population est composée d'une part, des points d'échantillonnage B21-B23 (Boufarik), B26 (Bouarfa) et B41 (Chrea) dont les valeurs sont modérées en éléments aluminium, chlore, fer et phosphore. Et d'autre part, les points d'échantillonnage situés en B12 (Chebli), B6 (Oued Alleug), B25 (Boufarik), qui présentent des niveaux modérés en aluminium; et B37-B38 et B40 (Chréa) et B34 (Blida), qui sont riches en fer, potassium et phosphore, et B14 (Chebli), B36 (Chréa), B33 (Blida), B29 (Mouzaia) et B3 (Benkhelil), qui ont des valeurs modérées en aluminium et fer en raison de la nature du sol environnant, mais avec une concentration cumulative élevée en phosphore et en potassium.

L'augmentation des concentrations de potassium et de phosphore dans la région est influencée par les activités agricoles et l'effet du chlore de la mer, justifiant la ségrégation des deux groupes.

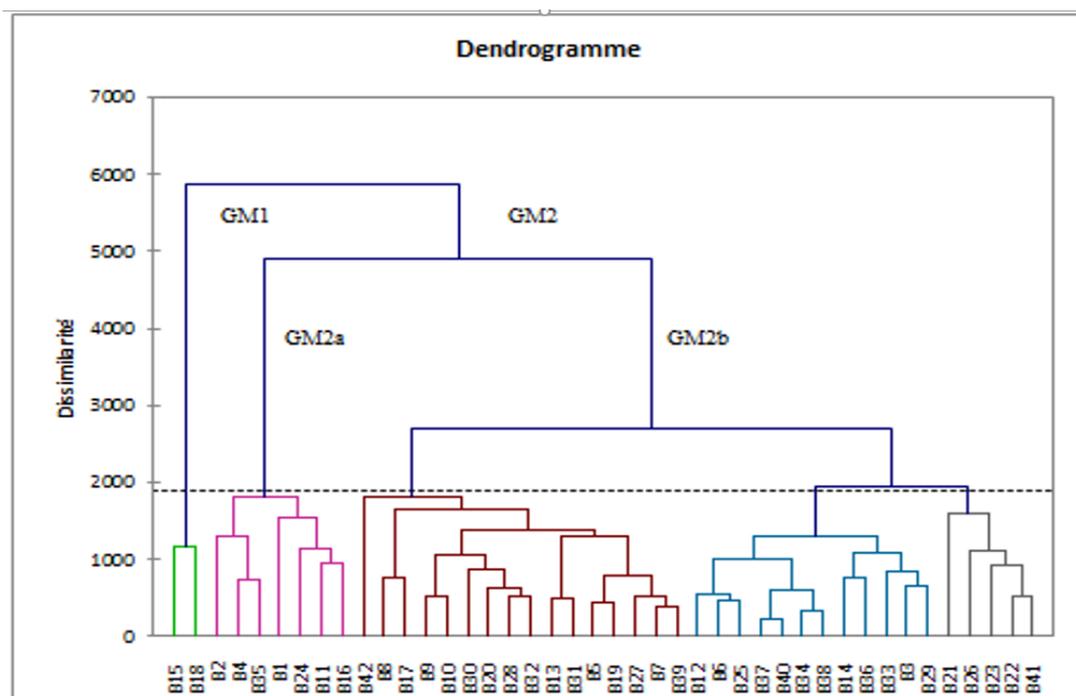


Figure 4.6 : Relations de dendrogramme des communes en fonction d'éléments majeurs dans la wilaya de Blida.

Les relations de dendrogramme basées sur les éléments trace sont constituées de deux groupes principaux et présentées à la Figure 4.7.

Le premier groupe (GT1), constitué de B21 (Boufarik), B24 (BeniTamou) et B39 (Chr ea), se caractérise par une concentration élevée en zinc. Cette forte concentration de zinc provient de la proximité du point de prélèvement situé à 300 m de la route menant aux agglomérations et à 250 m de la route est-ouest, qui connaît un trafic important.

La concentration est également affectée par l'existence d'une activité dans le domaine de l'industrie métallurgique à proximité et par les émissions émises par le secteur résidant (chauffage domestique) sans négliger la présence de décharges et le tout coïncidant avec la direction prédominante du vent du nord-est. Les sites les plus pollués sont probablement affectés par les émissions locales.

Le deuxième groupe (GT2) constitué de deux sous-groupes se présentent comme suit :

Le sous-groupe (GT2a) : Le Plomb à forte concentration caractérise deux sites ; B5 (Oued El-Alleug) et B23 (Boufarik). Ces deux sites les plus pollués par le plomb présentent également des valeurs élevées en strontium. Pour les valeurs du site B23 à Boufarik, la situation peut s'expliquer par le très fort trafic routier sur l'autoroute Est-Ouest et les suies rejetées par les réacteurs de l'aéroport militaire, ainsi que par le carburant des véhicules venant d'une gare, en plus des effets induits par les activités relevant du

domaine des industries métallurgiques et chimiques situées le long de la route au sud du site d'échantillonnage le tout coïncidant avec la direction prédominante du vent du nord-est.

Pour le site B5 à Oued el-Alleug, la forte concentration de plomb semble provenir du trafic de la RN 4 reliant les agglomérations à l'ouest (distance de 250 m), à l'est (à partir de 140 m) et au nord (à partir de m), en plus des deux stations-service et de l'existence d'un incinérateur au sud de ce point de prélèvement.

Le sous-groupe (GT2b): B31 (Chréa) et B35 (Blida) dans la partie de haute altitude de Blida se distinguent de l'autre sous-groupe par les concentrations élevées de manganèse, probablement influencées par les incendies de forêt. B16 (Bouinan) est également isolé du reste en raison de sa concentration élevée en zinc. Situés à proximité d'une zone d'activité industrielle abritant des activités relevant du domaine des industries chimiques et métalliques et un site d'enfouissement non contrôlé, B8 (Mouzaia) et B15 (Bouinan) sont les deux sites les plus touchés par une forte concentration de cuivre

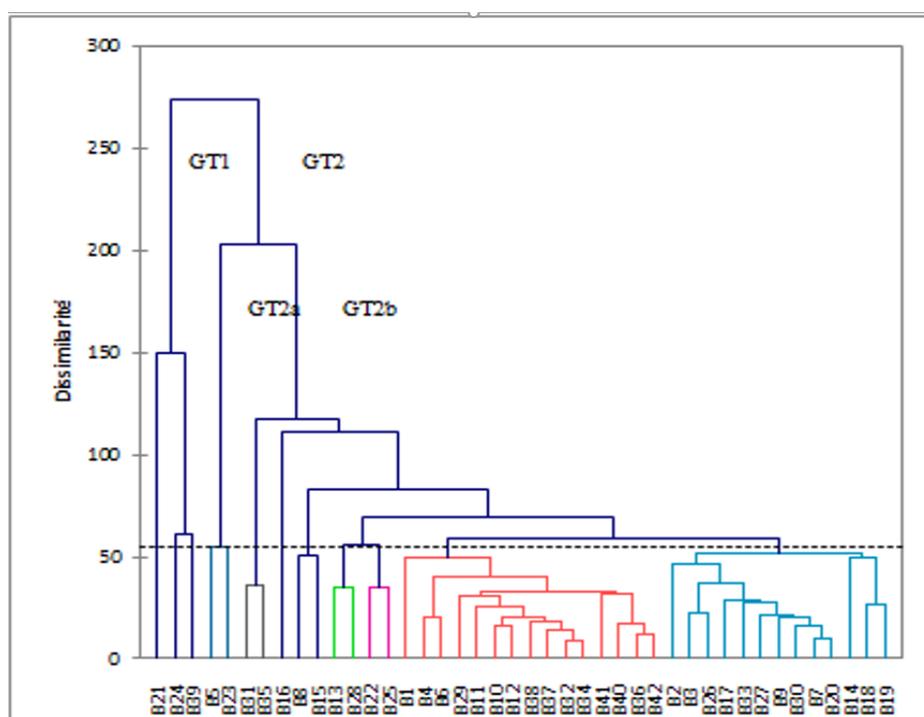


Figure 4.7 : Relations de dendrogrammes des communes en fonction d'éléments traces dans la Wilaya de Blida.

La présence de fortes concentrations de manganèse a caractérisé B31 (Chréa) et B35 dans la partie de haute altitude de Blida qui ne sont pas si éloignés les uns des autres et qui sont probablement affectées par des incendies de forêt. B16 (Bouinan) est également isolé

du reste en raison de sa concentration élevée en zinc. B8 (Mouzaia) et B15 (Bouinan) sont les deux sites les plus touchés par les niveaux élevés de cuivre.

Le strontium présente les valeurs les plus élevées B13 (Chebli), B25 (Boufarik) et B28 (El-Afroun)) peut être attribué à la consommation de carburant, à la combustion du charbon et à la mauvaise gestion des déchets dans ces régions.

Ce qui reste est divisé en deux populations. La première partie constitue des sites avec des valeurs modérées de plomb, avec une concentration de plus de 50 $\mu\text{g} / \text{g}$ en raison du trafic important dans la région et probablement plus de déchets. Les sites connexes sont B2-B19 (Boufarik), B3 (Benkhelil), B26 (Bouarfa), B17 (Soumaa), B27- B33 (Blida), B9 (Chiffa), B30 (Ain Romana), B7 (Mouzaia), B20 (Chebli), B14 (Chebli), B18 (Gueroaou). À eux deux, B3 (Benkhelil) et B26 (Bouarfa) sont les deux sites les plus touchés par le brome. La deuxième partie comprend 15 sites: B1 (Al-Afroun), B4, B6 (Ouedalleug), B10, B11-B12 (Chebli), B29 (Mouzaia), B34 (Blida), B32-B36-B37-B38-B40-B41-B42 (Chréa). Ils ont les concentrations les plus faibles en plomb, qui ne dépassent pas 50 $\mu\text{g} / \text{g}$. Ce sont les zones les moins touchées par les éléments traces.

Les sites B15 (Bouinan) et B18 (Gueroaou) présentent les valeurs les plus élevées en chrome, rubidium et vanadium, comme au site B39 (Chrea). Ces éléments sont fortement corrélés mais ne montrent pas la formulation du même groupe dans le dendrogramme, qui est dominé par l'effet isolant des valeurs élevées du zinc, du plomb, du manganèse et du strontium.

4.7. Analyse statistique des concentrations pour le Parc naturel de Chréa

Les valeurs moyennes, min, max et DS des concentrations obtenues pour les éléments majeurs (Al, Cl, Fe, K et P) et en éléments traces (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) figurent au Tableau 4.5 pour les trente-trois (33) sites échantillonnés dans les zones urbaines entourant la commune de Blida et les neuf sites des zones de forêt naturelle, y compris le parc national de Chréa, pour référence. La technique ANOVA One-Way a été appliquée pour les deux populations de zones urbaines et de référence pour chaque élément analysé et indique que Cl, P, Sr sont significatifs.

Le rapport de chlore montre la proximité des sites d'échantillonnage urbains à la mer.

Les rapports phosphore et strontium sont probablement influencés par les déchets de charbon de cette zone urbaine.

Tableau 4.5 : Test unidirectionnel min, moyen, max, DS et ANOVA sur les valeurs de concentration des éléments majeurs (Al, Cl, Fe, K et P) et éléments traces (Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) en $\mu\text{g/g}$ obtenus à partir du lichen *Xanthoria parietina* dans les communes urbaines de Blida par rapport à la superficie forestière représentée par le Parc National de Chréa

Région	Al	Cl	Fe	K	P	Br	Cr	Cu	Mn	Pb	Rb	Sr	V	Zn
Blida (33 sites)														
Min	4351	162	2397	2068	581	11	4	6	24	13	12	15	8	30
Moyenne	9554,7	354,5	3943,4	3313,1	822,1	29,1	7,2	17,1	52,5	61,6	31,3	49,6	13,2	78,9
Max	15616	701	5493	4437	1486	61	10	80	161	244	60	103	19	416
SD	2700	124	877	511	190	12	2	15	23	50	11	21	3	76
Médiane	10145	319	4001	3159	768	29	7	11	49	52	31	44	14	56
Chréa (9 Sites)														
Min	8177	119	2935	2202	519	29	5	6	47	16	30	18	9	26
Moyenne	10281,2	249,4	3986,3	3197,6	663,0	37,4	6,8	7,8	66,7	27,9	35,1	30,6	13,8	62,9
Max	12399	376	5225	3921	720	47	8	12	140	40	44	40	17	255
SD	1305,9	73,7	642,5	547,2	67,0	6,8	1,1	1,7	29,4	8,1	4,4	6,8	2,5	72,7
Médiane	9850,0	236,0	4053,0	3385,0	682,0	38,0	7,0	7,0	55,0	29,0	35,0	32,0	14,0	35,0
Sites urbains/sites naturels	0,9	1,4	1,0	1,0	1,2	0,8	1,1	2,2	0,8	2,2	0,9	1,6	1,0	1,3
ANOVA Test	NS	S	NS	NS	S	NS	NS	NS	NS	NS	NS	S	NS	NS

NS: Non-significative S: Significative

Le rapport pour le cuivre (Cu) et le plomb (Pb) est supérieur à deux (2). Cette différence de concentration entre les populations urbaines et naturelles peut s'expliquer par le décalage négatif entre les valeurs médianes et moyennes dans la zone urbaine.

4.8 . Comparaison avec d'autres cas dans le monde

Les concentrations moyennes (min et max) des éléments majeurs et des traces métalliques (Al, P, Cl, K, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr et Pb) en $\mu\text{g} / \text{g}$ obtenues dans le Tableau 4.6 présente le lichen *Xanthoria parietina* à Blida par rapport à d'autres cas dans le monde.

Selon [152], il n'existe aucune norme établie pour les concentrations en éléments traces dans les lichens permettant d'interpréter les résultats. Les valeurs utilisées pour comparer les résultats obtenus dans cette étude avec les valeurs de référence définies à partir des travaux de la recherche disponible.

Les valeurs de comparaison max avec d'autres cas en Algérie et ailleurs dans le monde sont présentées au Tableau 4.6.

● **Chrome (Cr)**: la valeur maximale à Blida est comparable à la valeur maximale de Val Sambre (France), mais elle est 14 fois inférieure à la valeur maximale à Sétif et 6 fois inférieure à la valeur maximale en Roumanie. 117 fois moins que la valeur maximale de Dunkerque (France) et 120 fois moins que la valeur maximale du nord-est du Maroc. La valeur moyenne et max ne sont pas si éloignées des valeurs standard données dans les travaux de la recherche disponible. Toutefois, cette faible valeur relative est supérieure à la valeur de Cr à Bienne et à Nabel Suisse.

● **Manganèse (Mn)**: la valeur maximale à Blida est similaire à celle de la péninsule de Setubal (Portugal), mais elle est 4x plus élevée qu'à Lille (France), 6 fois moins qu'à Kocaeli (Turquie), 10 fois moins qu'à Luxembourg et 8x moins que Bordj Bou Arreridj. La valeur moyenne de la superficie forestière est relativement inférieure à celle mesurée dans les sites urbains de Blida et de ses districts environnants.

● **Fer (Fe)**: la valeur maximale à Blida est 5 fois inférieure à celle de Fos-sur-Mer (France) et du Luxembourg, mais 1,5 fois supérieure à celle du nord-est marocain, 2x supérieure à celle de Biel et de Nabel (Suisse) et 3 fois supérieure). plus que dans la mer Égée (Turquie).

● **Cuivre (Cu)**: la valeur maximale à Blida est 6 fois supérieure à celle de Sétif, 3 fois supérieure à celle du nord-est du Maroc, 2x supérieure à celle de Biel et de Nabel (Suisse), mais 3 fois inférieure aux valeurs maximales enregistrées dans la péninsule de Setúbal (Portugal), à Lille (France) et 9 fois moins que dans la région de Kocaeli (Turquie).

● **Zinc (Zn)**: la valeur maximale à Blida est deux fois plus élevée qu'à Sétif et Alger, trois fois plus que dans le nord-est du Maroc, trois fois plus que dans la Roumanie, trois fois plus que dans le Kosovo (Slovénie) et quatre fois plus dans les zones forestières françaises, 7 fois plus que dans Colline Metallifere (Italie), 5 fois plus qu'à Singapour, 9 fois plus qu'au Canada, 11 fois plus qu'au Groenland, 14 fois plus qu'à Norilsk (Russie), mais 1,5 fois moins qu'à Fos- sur-Mer (France), 6 fois moins qu'à Dunkerque (France) et 4 fois moins qu'à Lille (France).

● **Plomb (Pb)**: la concentration maximale de plomb à Blida est 56 fois supérieure à celle du Groenland, 42 fois supérieure à celle de Russie, 21 fois supérieure à celle de Colline Metallifere (Italie), 21 fois supérieure à celle du Canada et 7 fois supérieure à celle de Vénétie. (Italie), 14 fois plus qu'à Singapour, 8 fois plus que dans la péninsule de Setúbal (Portugal), 3-4 fois plus qu'à Fos-sur-er et dans les zones forestières de la France, 2x plus qu'en Roumanie et 2x plus que dans Luxembourg. Les valeurs maximales sont similaires à celles de Tiaret (Algérie) et du Kosovo. Cependant, Blida représente 3,5 fois moins que les

cas critiques de Lille (France), Dunkerque (France) et du Maroc, et 4x moins que BordjBouArreridj (Algérie), deux fois moins que Rabat (Maroc), 1,5 fois moins que Dunkerque (France), et que la province de Kocaeli (Turquie).

- **Vanadium (V)**: la concentration maximale à Blida est similaire à celle de la province de Kocaeli (Turquie) et 5 fois supérieure à celle de la Toscane (Italie), 4 à 5 fois inférieure à celle de Dunkeque Harbore en France, 2 fois supérieure à celle de Val de Sambre en France

- **Brome (Br)**: la concentration enregistrée à Blida est 3 fois plus élevée qu'à São Paulo (Brésil) et en Slovénie.

- **Rubidium (Rb)**: les valeurs maximales trouvées à Blida sont similaires à celles trouvées en Slovénie mais sont 2 fois plus que les valeurs maximales enregistrées à Sao Paulo (Brésil).

- **Stronsium (Sr)**: la concentration maximale à Blida est deux fois plus élevée que dans les zones forestières françaises, la valeur unique ayant été obtenue dans la littérature.

Tableau 4.6 : Les concentrations moyennes (min et max) des principaux éléments (Al, Cl, Fe, K, P) et des éléments traces métalliques(Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn) en µg / g obtenues dans le lichen *Xanthoria parietina* à Blida par rapport aux autres cas dans le monde

Pays (région)	Al	Cl	Fe	K	P	Br	Cr	Cu	Mn	Pb	Rb	Sr	V	Zn	References
Romanie			(412-6071)				(5,08-64,47)	(2,66-34,08)		(5-75)				(5-156)	[145]
Kosovo										8,67(9,1-282,1)				149,5(8-272)	[153]
Russia-Norilsk										1,26(0,78-5,79)				20,05(9,73-29,6)	[154]
Italy (CollineMetallifere)										3,88(0,68-11,20)				25,9-57,7	[155]
Canada (Barrenblands,Nunavut)										6,44(0,76-19,70)				22(15-44)	[156]
Greenland										1,72(0,32-4,29)				17,65(6,48-36,9)	[157]
Italy (Vaneto)										7,66(0,8-34,1)				33,56(20-99)	[32]
Singapore										11,86(2,83-16,59)				65,58(44,17-83,16)	[158]
Italy (Tuscany)							2,235(0,36-10,70)			3,44(0,9-27,66)			1,13(0,32-4,02)	30,15(5,5-80,5)	[159]
Turkey (Aegean)			1170(270-18930)	3490(220-13930)					25(8,8-350)	4,2(0,28-170)					[75]
Turkey (Kocaeli-Province)	1500(700-5300)		3075(1280-13550)	4550(2000-6200)				15,9(7,74-694)	90(40-1022)	40(8,15-394)			9,5(3-23)	166(64,8-1678)	[160]
France (forest areas)	1058,4(225,8-3605,5)		616,1(127,6-2226,50)				1,8(0,4-6,1)	5,2(2,1-12,4)	61,4(16,8-626,8)	3,1(0,7-58,1)		15,2(2,9-63,6)	2(0,4-6,8)	30,9(9,7-114,3)	[161]
France (Fos-sur-Mer)	3807(934-12861)		7334(1844-25399)				18(4-61)	21(9,3-49)	221(47-1019)	24(3,4-75)			15(2,8-40)	178(36-625)	[162]
France (Dunkerque)	1504(349-6681,7)						38,3(2,6-1172,4)	19(5,1-95,5)	556,9(45,4-6305)	32,7(3-371,9)			13,2(2,6-102)	178,9(40,4-2407,9)	[8]
France (Lille)	1092,9(221-8745,7)						4,6(1-45,1)	19,1(4,7-259,2)	54(16-309)	31,1(1,3-873)			3,6(0,3-18)	112,8(27,9-1582,7)	[8]
France (Val de Sambre)	730,7(161-1933)						3,8(0,9-11)	9,5(3,9-22,1)	57,3(20-165)	11,5(2,4-55)			3(0,7-8,2)	74,4(23,3-267,4)	[8]
Portugal (Setubal peninsula)			2739,5(427,6-8358,4)	3973,08(1358,13-6970,41)			107,09(2,82-345,99)	34,9(6,9-213,2)	50,7(22,22-174,15)	7,73(0,83-29,82)				132,58(23,83-1045,14)	[163]
Slovenia				3878(2304-6188)			10,92(4,62-22,35)	3,67(1,11-35,85)			16,54(3,12-57,10)			95,33(45,63-182,52)	[164]
Brazil (São Paulo)		529-1052		3195-5712			5,52-19,89				9,2-27			31,9-765,5	[165]
France (Z. PortaireDunkerque 2002)										41,05(1,5-190)			14,98(1-79)	185,93(7,2-590)	[166]
France (Z. PortaireDunkerque2009)										32,32(7,3-110)			18,83(3,3-110)	164,56(27-490)	[166]
Luxembourg	769-3258		1239-27816						31-1613	4-107					[167]
Switzerland (Biel and Nabel)	387-696	1143-1159	590-2208	3216-4908	1043-3296		2,68-8,22	9,67-34,31		31-178				85-179	[168]
Morocco (Rabat – Salé)										29,3-415,45				42,5-129,3	[169]
Morocco (Northeast)			479,976-8422,018				21,589-1242,326	4,065-22,524		4,065-42,05				22,027-218,994	[170]
Algeria (Algiers)										31,67-254,06				60,97-260,87	[171]
Algeria (Tiaret)										76,31-208,30					[172]
Algeria (SidiBelAbbès)										1,3 - 10,66					[173]
Algeria (Setif)							87,74(26,4-143,08)	2,9(0,6-13,6)						91,7(38,98-184,70)	[174]
Algeria(Tlemcen)										378,96-1192,13					[175]
Algeria (Bordj Bou Arreridj)			43184(7000-73000)				313(127,9-472,1)	49,8(23-87)	671,9(300 – 1300)	98,4 (6-208)				476,6(323,9 – 983,5)	[176]
Algeria (Blida) l'étude	9710(4351-15616)	332,1(118,7-701,3)	3953(2397-5493)	3288(2068-4437)	788(518,9-1486)	30,94(11,47-61,22)	7,11(4,08-10,05)	15,05(5,83-79,86)	55,62(24,3-161,3)	54,31(12,8-243,51)	32,16(12,02-60,35)	45,53(15,44-103,40)	13,33(7,85-19,29)	75,51(25,53-415,91)	L'étude

CONCLUSION GENERALE

Cette étude de la pollution de l'air, première du genre réalisée dans la région de Blida, par les éléments majeurs et éléments traces métalliques, a été réalisée par la méthode d'analyse XRF, bien adaptée à la détermination des concentrations des différents éléments majeurs et éléments traces validée par la procédure d'Assurance Qualité/Contrôle Qualité.

Sur les 42 échantillons de lichen *Xanthoria parietina* prélevés sur des arbres de 15 communes de Blida et ses environnants, cinq (5) éléments majeurs : Al, Cl, Fe, K, P et neuf (9) éléments traces : Br, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V et Zn ont été détectés par l'analyse XRF et approuvés par ladite procédure Assurance Qualité et Contrôle de Qualité (AQ/CQ).

Les 42 sites prospectés peuvent être classés comme suit:

- ✓ Cinq (5) sites présentent une concentration élevée en Zinc avec une concentration supérieure à 100, 200 et 400 $\mu\text{g/g}$ dans diverses zones. Même la zone forestière est touchée, avec plus de 200 $\mu\text{g/g}$ de Zinc ;
- ✓ Deux (2) sites présentent des niveaux élevés en Cuivre avec une concentration supérieure à 60 $\mu\text{g/g}$;
- ✓ Deux autres sites présentent des valeurs de concentration supérieures à 100 $\mu\text{g/g}$ en Strontium ;
- ✓ Trois (3) autres sites présentent des concentrations élevées en Strontium et en Plomb.
- ✓ Deux (2) sites dans la zone forestière présentent une concentration en Manganèse supérieure à 100 $\mu\text{g/g}$.
- ✓ Deux (2) sites présentent une concentration en Plomb supérieure à 200 $\mu\text{g/g}$.
- ✓ Treize autres sites présentent des concentrations en Plomb supérieures à 50 $\mu\text{g/g}$.
- ✓ Seuls quinze (15) sites ont des valeurs de concentration en Plomb inférieures à 50 $\mu\text{g/g}$.

Toutes les communes prospectées sont affectées par au moins un ou deux éléments à des concentrations supérieures à la normale en raison de l'intensité des activités industrielles et de l'intensification du trafic routier. On soupçonne que les systèmes d'élimination des déchets ne sont pas performants et sont des facteurs qui contribuent à la

pollution. La situation devrait donc s'améliorer à l'avenir si des procédures de collecte et d'incinération des déchets adéquates sont adoptées et généralisées.

La cartographie des éléments majeurs et éléments traces montre que la propagation est influencée par la direction des vents dominants, tandis que le Chlore est sous influence de la proximité de la mer. Le reste des éléments sont affectés par des émissions locales et nécessitent plus d'attention. La vocation agricole de la région doit être respectée, car seulement 43% de l'industrie est consacrée à l'agriculture et à la transformation agro-alimentaire. Les nouvelles tendances sont enregistrées dans d'autres domaines industriels. Si elle n'est pas contrôlée, la qualité de l'environnement régressera sous l'effet de l'urbanisation et de l'intensification du trafic routier.

Les lichens constituent un capteur offert par la nature pour améliorer la qualité de l'air. Les valeurs obtenues des éléments majeurs et éléments traces doivent être considérées comme des données de base et la quantification de leurs niveaux dans les sols et dans l'eau reste une question urgente. Si elle n'est pas contrôlée, la qualité de l'environnement régressera.

L'utilisation de *Xanthoria parietina* confirme une pollution atmosphérique modérée dans la région. Il serait intéressant d'explorer les sites où ces lichens ont disparu, indiquant des degrés extrêmes d'altération de l'environnement ainsi que les effets des émissions polluantes sur les sols et les écosystèmes aquatiques (rivières et systèmes d'irrigation). L'augmentation des sites de mesure et l'adoption de nouvelles techniques sont nécessaires pour aider les programmes de gestion. Le plan d'urbanisation, la localisation des zones industrielles et les décharges publiques doivent être reconsidérés de toute urgence afin de mettre un terme à la régression de la qualité de l'air dans la région.

Les résultats de l'étude montrent que Blida et ses environs connaissent une urbanisation et une industrialisation de plus en plus denses. Mis à part le site de Chréa en raison du siège du Parc national, toutes les autres communes ne sont pas épargnées par l'utilisation excessive d'engrais et de pesticides. Un autre problème majeur reste celui de la gestion des déchets et des incendies. De même, l'hypothèse selon laquelle le Parc de Chréa est une zone de référence d'activité humaine et industrielle faible est remise en question, en particulier pour le plomb. D'autres éléments tels que l'aluminium et le fer sont certainement liés à la nature du substrat terrestre. En ce qui concerne le zinc et le manganèse, les incendies de forêt sont probablement la cause principale.

Cependant, la valeur pratique de la bio surveillance réside dans la facilité avec laquelle elle peut être réalisée rapidement et à moindre coût par rapport à une ville ou même à l'échelle d'une région. Dans les zones suburbaines ou industrielles où les capteurs font défaut, comme c'est le cas à Blida, la bio surveillance reste une opportunité pour mesurer la pollution atmosphérique causée par les éléments majeurs et éléments traces.

La cartographie des 14 éléments montre une tendance générale qui prouve qu'ils sont éloignés de leurs sources d'émission. L'activité agricole ne doit pas non plus être négligée.

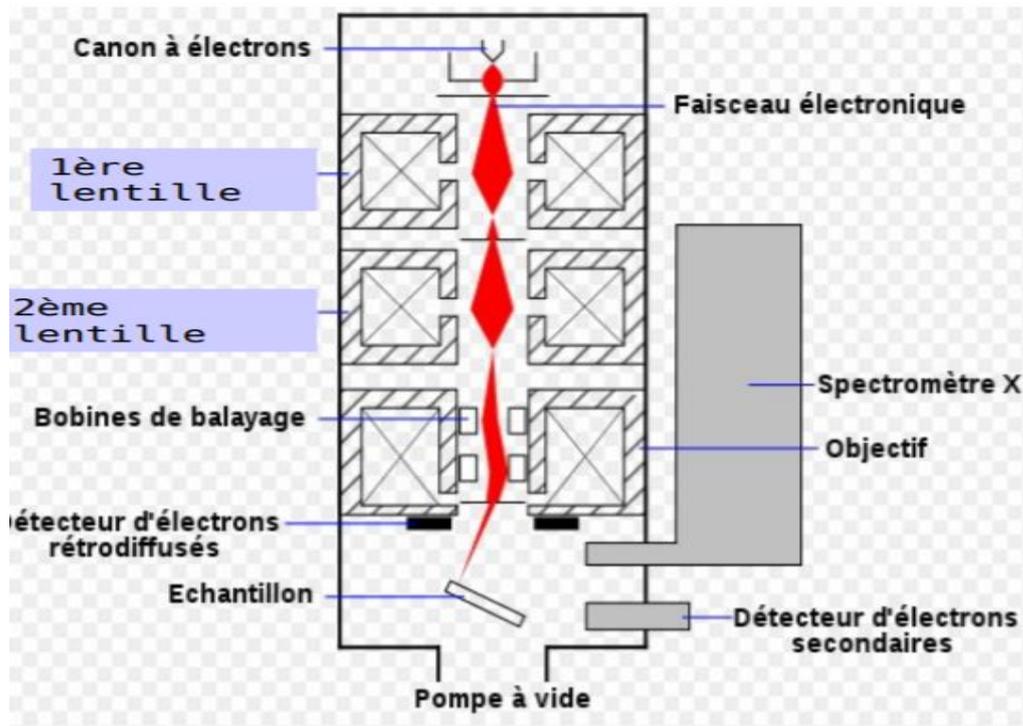
Il convient de réexaminer la nécessité de respecter les vocations communales et de réviser la politique industrielle. La question qui se pose est la suivante : devrions-nous continuer à doter toutes les communes de zones d'activités industrielles sans imposer de règles de restrictions? Il est impératif de déplacer les industries polluantes, de surveiller leurs émissions et d'en éradiquer les décharges situées en périphérie ou à proximité des agglomérations afin de réduire les risques de pollution atmosphérique ainsi que les risques de pollution des eaux de surface et souterraines pour protéger ainsi les ressources en eau, la santé de la population, des animaux et l'état durable des écosystèmes en général.

Enfin, il convient de noter que l'étude ne concerne que les points où *Xanthoria parietina* est disponible. Il ne fait aucun doute que les concentrations des éléments majeurs et éléments traces sont plus élevées dans le centre-ville de Blida où il n'y a plus de lichens pouvant résister à la pollution. La liste des sites d'échantillonnage codifiant les communes est ici une preuve de la nécessité d'orienter la gestion de l'environnement vers la classification des communes prospectées et d'élargir les échantillons aux autres communes non prospectées. Au niveau local, nous recommandons de mettre un terme aux effets néfastes de l'urbanisation. Il convient de revoir les frontières administratives des communes pour tenir compte de l'impact de la pollution.

La procédure de Contrôle Qualité/Assurance Qualité pour l'analyse de la pollution atmosphérique par l'analyse XRF en utilisant les lichens comme bio indicateur est appropriée pour la surveillance de la pollution en générale.

ANNEXE 1 :

Principe de fonctionnement du MEB



Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

Le faisceau d'électrons incidents est balayé à la surface de l'échantillon à l'aide de bobines magnétiques parcourues par un courant électrique variable. L'interaction entre ces électrons et l'échantillon va émettre de nouveaux électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et électrons Auger) et des rayons X, qui vont être captés par des détecteurs spécifiques disposés autour de l'échantillon :

- les électrons secondaires proviennent des couches superficielles de l'échantillon et permettent d'obtenir des images caractéristiques de sa surface (contour, morphologie, etc.);

- les électrons rétrodiffusés, qui sont sensibles à la nature des atomes qui constituent l'échantillon, permettent de distinguer sur les images des zones de composition chimique différente ;

- les électrons Auger permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon ;
- les rayons X (ou photons X) permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon (microanalyse X). [129]

Les composants d'un MEB

Le MEB est composé de trois parties principales :

- 1) Le canon à électrons qui produit le faisceau d'électrons, décrit précédemment.
- 2) La colonne qui contient des lentilles électromagnétiques pour focaliser le faisceau électronique et ainsi éviter la dispersion de ce dernier.
- 3) La chambre où est introduit l'échantillon à analyser et qui contient les détecteurs.

Le canon et la colonne restent en haut vide, quel que soit le mode utilisé pour l'imagerie en MEB.

En revanche, trois modes d'opérations sont possibles pour la chambre :

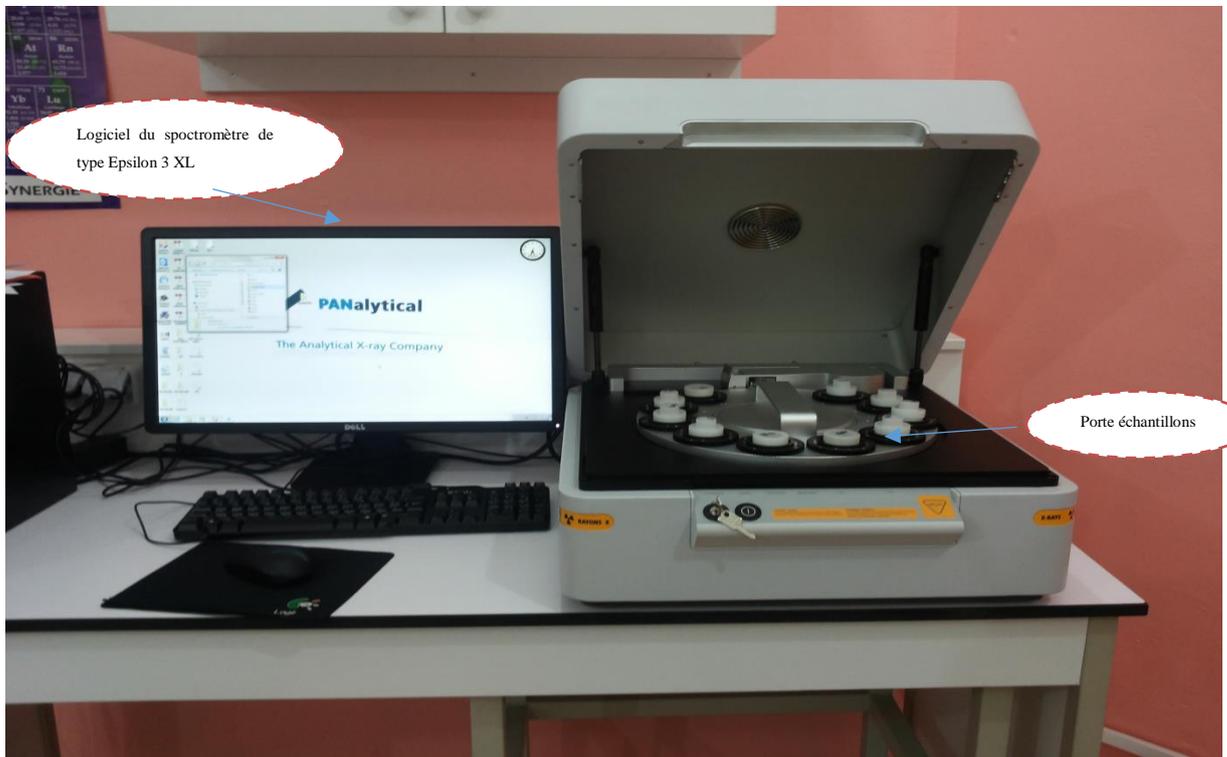
- 1) Mode haut vide ou conventionnel (HiVac). En haut vide, la pression à l'intérieur de la chambre du MEB est de 10^{-5} à 10^{-7} mbar.
- 2) Mode pression variable (Variable Pressure mode, VP ou LoVac). Ce mode permet de changer la pression à l'intérieur de la chambre.
- 3) Mode environnemental (ESEM) qui permet d'augmenter la pression jusqu'à 40 mbar.

ANNEXE 2 :

Dispositif d'analyse de XRF

Le dispositif utilisé dans le laboratoire FUNDAPL est constitué principalement d'un tube à rayon X de marque PANalytical délivrant une tension de 50 kV et un courant allant jusqu'à 3.0 mA, ce qui permettant d'obtenir des conditions d'excitation spécifiques pour une application optimisée, dotée d'une cible primaire en argent et d'un détecteur silicium à effet Peltier (SDD) avec une résolution de 132,6 KeV pour K_{α} -Mn-Xray [Epselon]

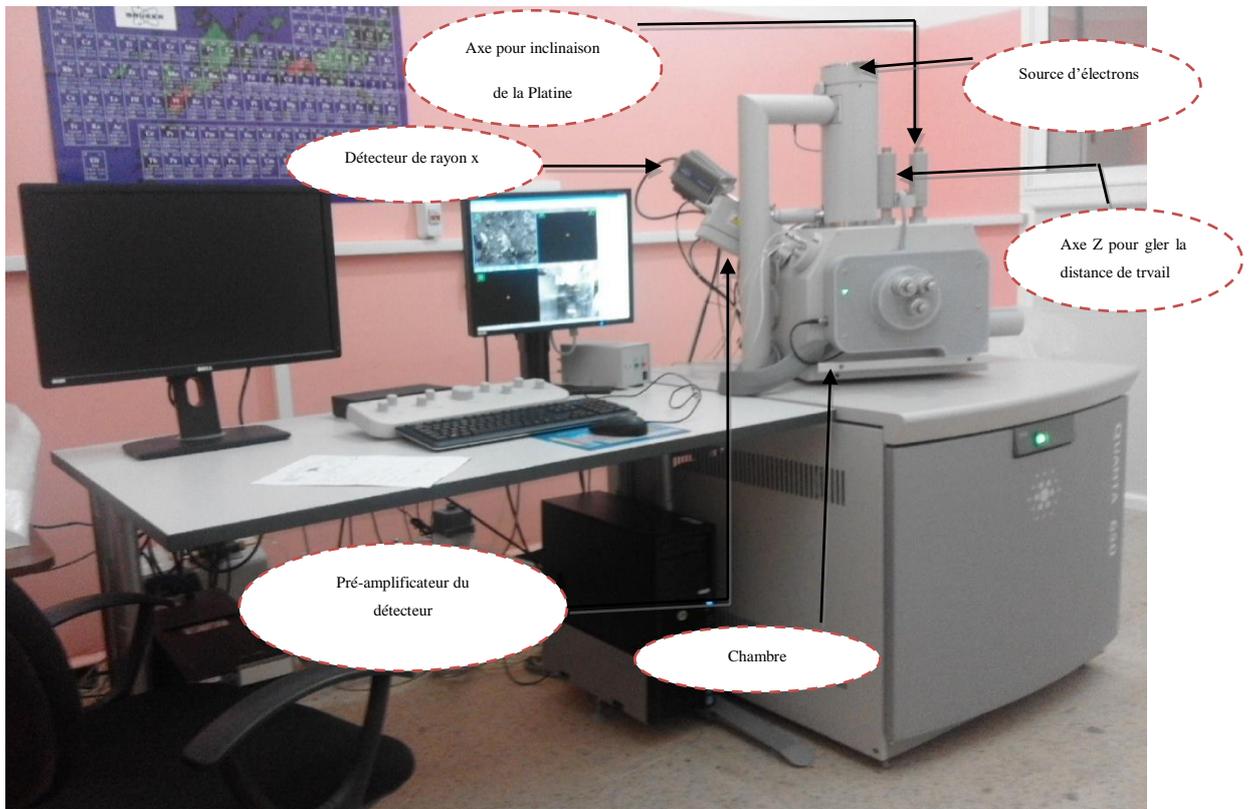
La déconvolution des spectres X est réalisée par le logiciel du spectromètre de type Epsilon3 XL présenté dans la Figure 3.12 ci-après.



Le dispositif XRF de marque PANalytical (Lab FUNDAPL-Université de Blida 1)

ANNEXE 3 :

Pour les besoins de l'étude, il a été utilisé le Microscope Electronique à Balayage (MEB) pour identifier la morphologie du lichen pour mieux comprendre l'accumulation des polluants en son sein. Le microscope employé est un dispositif de la marque FEI quanta 650 avec un voltage d'accélération entre 200 V à 30 KV qui a un équipement supplémentaire de Système EDS type SDD permettant de réaliser, à l'échelle de 3 μ m, des analyses à très fort taux de comptage procurant un avantage très important pour les cartographies.



Microscope Electronique à Balayage FEI QUANTA 650 (Lab: FUNDAPL Université de Blida 1)

Pour l'observation de la morphologie du thalle du lichen avec le MEB, le mode low vacuum, détecteur LFD et un voltage de 12.5 kv ont été utilisés.

BIBLIOGRAPHIE

1. Garcia, j., Colosio, J. (2001). Les indices de la qualité de l'air, Elaboration, usages et comparaisons internationales. *Les presses de l'école des mines*. ISBN 291176230-4. P9
2. Charpina, D., Paironb, , J.C., Annesi-Maesano, I. , Caillaud, D., et al. (2016). La pollution atmosphérique et ses effets sur la santé respiratoire. *Document d'experts du groupe pathologies pulmonaires professionnelle environnementales et iatrogéniques (PAPPEI) de la Société de pneumologie de langue française (SPLF)*. *Science direct*,33, 484-508.
3. OMS. Qualité de l'air ambiant et santé. (2018, 2 mai). [https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) consulté le 10 mai 2018.
4. Nriagu, J.O. (1988). A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environment Pollution*, 50, 139-161.
5. Burnol, A., Duro, L., Grive, M. (2006, 28 Juin). Eléments traces métalliques: Guide méthodologique. *Rapport d'étude, INERIS-DRC, n°06-66246, DESP-Rola, p53*.
6. Rzepka, M.A., Cuny, D. (2008). Plant and fungal bio surveillance of atmospheric ETMs. *Clean Air* 75 (2), 66-67.
7. OMS. (2012). Burden of disease from the joint effects of household and ambient air pollution for 2012. *Geneva*, p4.
8. Occelli, F., Cuny, M.A., Devred, I., Deran, A., Quarré, S., Cuny, D. (2013). Etude de l'imprégnation de l'environnement de trois bassins de vie de la région Nord-Pas-de-Calais par les éléments traces métalliques vers une nouvelle utilisation des données de bio surveillance lichénique. *Pollution Atmosphérique*, n°220, Octobre-Décembre, p10.
9. Occelli, F. (2014). Systèmes d'Information Géographique et Lien Environnement – Santé SIGLES Contribution au développement d'outils cartographiques d'aide à décision face aux risques sanitaires liés à l'environnement”, *Thèse de Doctorat Université de droit et Santé de Lille 2*, p 19-20-40.
10. Catinon, M. (2011). La détermination de la Pollution Atmosphérique Métallique : Etude critique de l'utilisation des écorces d'arbres. *Thèse de doctorat, Université Grenoble 1*, p 36.
11. OMS. (2018, 2 mai). Décès liés à la pollution de l'air extérieur et intérieur –Air pollution communiqué de presse. <https://www.who.int/phe/infographics/air-pollution/fr/index1.html> consulté le 10 mai 2018.
12. Brunialti, G., Frati, L. (2007). Biomonitoring of nine elements by the lichen *Xanthoria parietina* in Adriatic Italy: A retrospective study over a 7 year time span. *Science of Total Environment*, 387 289-300.
13. Garrec, J.P., Van Haluwyn, C. (2002). Bio surveillance végétale de la qualité de l'air : Concepts, Méthodes et Applications. *Editions Tec et Doc, Lavoisier, Paris*, p118.
14. Benard, A., Durif, M., Van Damme, L. (2004). Utilisation d'une technique de bio surveillance pour évaluer les retombées de métaux lourds. *INERIS-DRC, 04-55891-AIRE, 0565-MDu/LVa, Paris*, 61p.
15. Van Haluwyn, C., Cuny, D., Garrec, J.P. (2001). Introduction générale Définitions, concepts et enjeux généraux de la bio surveillance de la qualité de l'air. *Pollution Atmosphérique, numéro Spécial* 7-13.

16. Cuny, D., Rzepka, M.A., Van Haluwyn, C. (2008). Introduction to plant and fungal bio monitoring of air quality, concept and interest. *Spectra Analyze*, 264, 31-35.
17. Chakhparonian, M. (1995). Développement d'un système biologique de surveillance de la pollution atmosphérique: étude sur des populations d'*Arabidopsis thaliana* sous conditions contrôlées. *Diplôme de biologiste, Université de Lausanne*, p 48.
18. Conti, M.E., Cecchetti, G. (2001). Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review. *Environmental Pollution* 114,471-492.
19. Bargagli, R. (1998). Trace elements in terrestrial plants. An eco-physiological approach to biomonitoring and biorecovery. *Berlin-Verlag Berlin Heidelberg, New York*, 179–206.
20. Bari, A., Rosso, A., Minciardi, M. R., Troiani, F., Piervittori, R.(2001). Analysis of heavy metals in atmospheric particulates in relation to their bioaccumulation in explanted *Pseudevernia furfuracea* thalli. *Environmental Monitoring and Assessment*, 69,205–220, doi: 10.1023/A: 1010757924363.
21. Van Haluwyn, C., Lerond, M. (1987). La lichénosociologie dans l'évaluation de la qualité du milieu, Colloques phytosociologie XV. *Phytosociologie et conservation de la nature*, 233-250.
22. Garty, J. (2001). Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application. *Critical Review. Plant Science*, 4, 309–371.
23. Adamo, P., Giordano, S., Vingiani, S., Castaldo, R., Cobianchi, Violante, P. (2003). Trace element accumulation by moss and lichen exposed in bags in the city of Naples (Italy). *Environmental Pollution*, 122, 91–103.
24. Godinho, R.M., Verburg, T.G., Freitas, M.C., Wolterbeek, H.T. (2009). Accumulation of trace elements in the peripheral and central parts of two species of epiphytic lichens transplanted to a polluted site in Portugal. *Environmental Pollution*, 157, 102-109.
25. Wolterbeek, H.T., Garty, J., Reis, M.A., Freitas, M.C. (2003). Bio monitors in use: lichens and metal air pollution. In: Markert, A.M.B.B.A., Zechmeister, H.G. (Eds.), *Trace Metals and Other Contaminants in the Environment. Elsevier* , 6, 377–419.
26. Sarret, G., Manceau, A., Cuny, D., Van Halewyn, C., Deruelle, S., Hazemann, J.L., and al. (1998). Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environment Science Technology*, 32 , 3325–3330.
27. Wolterbeek, B. (2002). Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environment Pollution*, 120, 11–21.
28. Rhoades, F. M.(1999). Review of Lichen and Bryophyte: Elemental content literature with reference to Pacific Northwest Species. *United States Department of Agriculture Forest Service*, 125 p.
29. Nimis, P.L., Lazzarin, G., Lazzarin, A, Skert, N. (2000). Biomonitoring of trace elements with lichens in Veneto N.E. Italy. *Science Total Environment*, 255, 97–111.
30. Nimis, P.L. (2003). Checklist of the lichens of Italy 3.0. University of Trieste, Dept of Biology IN3.0/02 .
31. Agnan, Y. (2013), Bioaccumulation et la bio indication par les lichens de la pollution atmosphérique actuelle et passée en métaux et en azote en France

- Sources, mécanismes et facteurs d'influence. *Thèse de Doctorat Université de Toulouse*, p 26-63
32. Agnan, Y . (2017). Probst, A. Séjalon-Delmas. Evaluation of lichen species resistance to atmospheric metal pollution by coupling diversity and bioaccumulation approaches: A new bioindication scale for French forested areas. *Ecological Indicator*, 72, 99-110, Doi:10.2016/j.ecolin.2016.08.006.
 33. De Bruin, M. (1990). Les indicateurs biologiques, l'analyse par activation neutronique et leurs applications à l'étude de la pollution atmosphérique par les métaux lourds. *AIEA bulletin*, 4, 22-27.
 34. Botahar, L. (2014). Application de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse et la caractérisation des matériaux. *Thèse de magister en physique, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf*, p 12-19.
 35. Chou. (2004). Discussing issues related with detection of air pollutants. *Agric Technol*, 34 (2), 206- 224.
 36. Leblond. S., Gombert-Courvoisier.,S., Louis-Rose.,S. (2014). Normalisation dans le domaine de la biosurveillance de la qualité de l'air. *Workshop International, Biosurveillance végétale et fongique de la Qualité de l'Air, Lille, France* .
 37. Masclat, P. (2005). Pollution atmosphérique, causes, conséquences, solutions et perspectives. *Edition: Ellipses, Paris, 54 p.*
 38. Melquiot,P. (2004). Mémento de la réglementation environnementale française et européenne .
 39. Organisation Mondiale de la Santé. (2000). Quantification of health effects of exposure to air pollution. *Report of a who working group, Rapport n°:EUR/01/5026342E74256,Pays-Bas.*
 40. Loi n° 83-03 du 5 février 1983 relative à la protection de l'environnement, JORADP, n° 6, (8 février 1983), 250 p.
 41. Loi n° 2003-10 du 19 Jomada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable, J.O.R.A, n° 43,(du 20/07/2003), 6 p.
 42. Lacour, S.(2001). Cours de pollution atmosphérique inventaire d'émissions. Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique, CEREAA.
 43. Vendel, F. (2011). Modélisation de la dispersion atmosphérique en présence d'obstacles complexes : application à l'étude de sites industriels. *Thèse de doctorat, Université de Lyon, P 27-28-367.*
 44. Guerhazi, W. (2016-2017). Cours de pollution et nuisances. *Université de GABES, faculté des sciences de GABES* , p 8-26.
 45. Ramade, F (2000). Les polluants de l'environnement et de l'homme» dictionnaire encyclopédique des pollutions. *Ediscience internationale, Paris, P 424.*
 46. Belhadj,h.(2014). Détection de la pollution atmosphérique à l'aide du lichen *Xanthoria parietina (L.)* bio-accumulateur d'éléments traces métalliques dans le centre urbain de la ville de Sidi BelAbbes (Algérie occidentale). *Thèse de doctorat en sciences, Université Djillali Liabes de SIDI BEL ABBES*, p 27-28-29 .
 47. Blavier, G., Katrien, D., Michèle, R., Bouland, C. (2014, 15 mai). Composés Organiques Volatils, p15.

48. Cete, N.P., Hébrard-Labit, C., Meffray, L., Lagache, R.(2004, Aout).Comparaison de méthodes d'analyse des éléments traces métalliques (ETM) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sur les sols et les végétaux. Laboratoire régionale des ponts et chaussés de Lille, Environnement, eau et sol, 01 80 00695, p 17-19.
49. Vaslin-Reimann, S.(2019, octobre). Présentation générale de la pollution de l'air. *Responsabilité et environnement , Anale des mines, 96, P5.*
50. Airparif. (2010). Les différents polluants et leur évolution. *Association de surveillance de la qualité de l'air.*
51. Hache,E. (2014). Apport de la bande de Chappuis pour la mesure de l'ozone depuis un satellite géostationnaire pour la surveillance de la qualité de l'air. *Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, p 33-34-35-239 .*
52. Rebouh, S. (2017). Impact de la pollution de l'air provoquée par la cimenterie Tahar DJOUAD sur la santé publique et le cadre bâti -cas de HAMMA-BOUZIANE", *Thèse de magister, université de Constantine, p 35.*
53. Parmentier, C., Garrec, J. (1994). Impact de la pollution atmosphérique le long des routes et autoroutes sur la végétation environnante, Utilisation de la Bio indication végétale, Synthèse bibliographique. *INRA, Centre de Recherches Forestières de Nancy, Laboratoire d'Etude de la Pollution Atmosphérique, 27, p 84.*
54. Mazoue, S. (1994).Impact du trafic routier sur l'environnement : la contamination du sol par voie aérienne. *Service d'Etude Techniques des Routes et Autoroutes (SETRA). Rapport Setra – Cstr,(B), 9411, DESS Pollution chimiques et environnement, p 67.*
55. Leoz-Garziandia,E.(2019, octobre).Les impacts de la pollution de l'air. *Responsabilité et environnement, Anale des mines, 96, p10.*
56. Ministère de la santé et de la solidarité (2019, 20 mai). Qualité de l'air : Sources de pollution et effets sur la santé.
57. Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) (2016). La pollution : des effets néfastes pour l'environnement et la santé. *ADEME, paris.*
58. Air quality guidelines for Europe, Copenhague, bureau régional de l'Organisation Mondiale de la Santé pour l'Europe. (1987). Publications régionales de l'OMS, série Européenne, 23.
59. Air quality guidelines for Europe, Copenhague, bureau régional de l'Organisation Mondiale de la Santé pour l'Europe. (2000). Publications régionales de l'OMS, série Européenne ,91.
60. Rahal, F. (2015). Modélisation et simulation de la pollution atmosphérique. Le cas de la région d'Alger. *Thèse de doctorat en sciences, Université de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, P31.*
61. ATMO, la qualité de l'air en nouvelle-aquitaine connaître, anticiper, agir. (2020). Les effets de la pollution de l'air sur l'environnement.
62. Leygonie, R. (1993, juillet-septembre). Les métaux lourds dans l'air : sources, émission mesures, effets. *Pollution atmosphérique. p7-12.*
63. Holleman, A.F., Wiberg, E.(1985). Lehrbuch der Anorganischen Chemie", *Berlin-New York, 568-570.*

64. Chiffolleau, J.F., Claisse, D., Cossa, d., Ficht, A., Gonzalez, J.L., Guyot, T., Michel, P., Miramand, P., Oger, C., Petit, F. (2001). La contamination métallique. *Programme scientifique Seine-Aval*, IFREMER édit 8^{ème} éd., p1-39.
65. Burnol, A., Duro, L., Grive, M. (2006, 28 aout). Eléments traces métalliques guide méthodologique-Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. *Rapport d'étude n°ineris-drc-06-66246/dsp*, p 23,24-119.
66. Boulkrah, H. (2008). Etude comparative de l'absorption des ions plomb sur différents absorbants. *Thèse de magister en chimie, Université du 20 août SKIKDA*, p17-18.
67. Benhaddya, M.L. (2014). Gestion et traitement de la pollution au niveau de la zone industrielle –HASSI MESSAOUD. *Thèse de doctorat en science spécialité chimie, Université de la Science et la Technologie d'Oran MOHAMED BOUDIAF*, p 9-11-208.
68. Benabdelkader, M.A. (2019). Sources et transferts des éléments majeurs et traces dans le bassin versant de la Tafna (Algérie) : Approches géochimiques et hydro chimiques. *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, 10-44.
69. Chabou Moulley, C. (2016). Classification géochimique des éléments. Cours de géochimie fondamentale, Université de Ferhat Abbas de Sétif, Institut d'architecture et des sciences de la terre, p 1-5.
70. McKenzie, A.B. (1997). Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radio cesium in swtish ombrophic peats. *The science of the total environment*, 203(2), 115 -127.
71. Birmili, W., Allen, A. G., Bary, F., Harrison, R. M. (2006). Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science Technology*, 40, 1144-1153.
72. Rauch, S., Morrison, G.M., Motelica-Heino, M., Donard, O.F.X., Muris, M. (2000). Elemental Association and Fingerprinting of Traffic-Related Metals in Road Sediments. *Environmental Science Technology*, 34, 3119-3123.
73. Biney, Ch., Amazu, A.T., Calamari, D., Kaba, N., Mbone, I.L, Naeve, H., Chumba, O., Osibanjo, O., Radgonde, V., Massad, A.H.S. (1991, novembre).Etude des métaux lourds présents dans l'environnement aquatique africain. *Rapport de la troisième session de groupe de travail sur la pollution et les pêches Accra, Ghana*, p25-29.
74. Yenisoy- Karakas, S., Tuncel, S.G. (2004). Geographic patterns of elemental deposition in Aegean region of Turkey indicated by lichen, *Xanthoria parietina* (L) Th. Fr", *Science of Total Environment*, 329, 43-60.
75. Samsonov, Y.N., Koutesengii, K. p., Makarov, V. I., Ivanov, A.V., Ivanov, V.A.,McRae, Dj., Conard. S. G.,Baker.S. P.,Ivanova.G.A., USDA. F.S.(2005).Particulate emissions from fires in central siberian scots pine forests Canadian. *Journal of forest research*, 35, 2207-217.
76. Tsurumi, M. (1989). Sources of elements in cedar bark collected near a highway (Japan). *The Science of the Total Environment*, 86, 239-250.
77. Lin, C.C., Chen, S. J.,Huang, K.L.,Hwang, W.I., Chang-Chien, G.P.,Lin, W .Y.(2005). Characteristic of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. *Environmental Science and Technology*,37.

78. Nieboer, E., Richardson, D.H.S., Tomassini, F.D. (1978). Mineral uptake and release by lichens: an overview. *Bryologist*, 81, 226- 246.
79. Sternbeck, J., Sjodin, A., Andreasson, K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atmospheric Environmental*, V.36, 4735-4744.
80. Harrison, R.M., Tilling, R., Callen Romero, M.S., Harrad, S., Jarvis, K. (2003). A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atm Environ*, 37, 2391-2402.
81. Councell, T. B., Duckenfield, K. U., Landa, E. R., Callender, E. (2004). Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environ. Sci. Technol*, 38, 4206- 4214.
82. Forget, E., Courchesne, F., Kennedy, G., Zayed, J. (1994). Response of blue spruce (*Picea pungens*) to manganese pollution from MMT. *Water, Air and Soil Pollution*, 73, 319-324.
83. De Miguel, E., Llamas, J.F., Chacon, E., Berg, T., Larssen, S., Royset, O., Vadset, M. (1997). Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atm. Environ*, 31, 2733-2740.
84. Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atm. Environ*, 35, 5525-5536.
85. Catinon, M. (2011). La détermination de la Pollution Atmosphérique Métallique : Etude critique de l'utilisation des écorces d'arbres. *Thèse de doctorat, Université Grenoble*, p 31,32,33, 36.
86. Rakotondramanana, H.T. Randriamanivo, L.V., Andriambololona, R., Rasolofonirina, M. (2003). Application de la fluorescence X à réflexion totale à l'étude des matières particulières et des métaux lourds de la pollution de l'air dans la ville d'Antananarivo, Madagascar. *Pollution atmosphérique*, 178, 273-283.
87. Ghezri, F. (2014). Généralités sur les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement- La débutance prématurée causée par les infections intramoniatiqes.
88. Association Santé Environnement France. (2017, juin). Les métaux lourds-la synthèse de l'ASEF. <http://www.asef-asso.fr/production/les-metaux-lourds-la-synthese-de-lasef/>
89. Van Haluwyn, C., Cuny, D., Garrec, J.P. (2011). Introduction générale, définitions, concepts et enjeux généraux de la biosurveillance de la qualité de l'air. *Pollution atmosphérique - numéro spécial - décembre*, p 7-12.
90. Treshow, M., Bell, J. N. B. (2002). Air pollution and plant life 2nd edition. ISBN: 978-478-471-49091-3, p 480
91. Nylander, W. (1866). Les lichens du Jardin du Luxembourg. *Bulletin de la Société botanique de France*. 13, 364-372.
92. Cuny, D., Rzepka, M.A., Van Haluwyn, C. (2008). Introduction à la biosurveillance végétale et fongique de la qualité de l'air, concept et intérêt. *Spectra Analyse*, 264, 31-35.
93. Van Haluwyn, C. (1998). La bio indication : applications dans notre région. *Air Pur*, 55, 23-25.
94. Cuny, D. (2012). La biosurveillance végétale et fongique de la pollution atmosphérique : concepts et applications. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 70, 182-187.

95. Silva, D.T., Meirelles, S.T., Moraes, R.M. (2012). Relationship between ozone, meteorological conditions, gas exchange and leaf injury in *Nicotiana tabacum* Bel-W3 in a sub-tropical region. *Atmospheric Environment*, 60, 211-216.
96. Manier ,N., Deram, A., Lecurieux, F., Marzin, D. (2009). Comparison between new wild plant *Trifolium repens* and *Vicia faba* on their sensitivity in detecting the genotoxic potential of heavy metal solutions and heavy metal-contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 202, (1-4), 343-352.
97. Thimonier,A., Dupouey, J.L., Bost,F.,Becker,M.(1994). Simultaneous eutrophication and acidification of a forest ecosystem in North-East France. *New Phytologist*, 126, 533-9.
98. Takahashi,T & Miyajima,Y. (2010). Effects of roads on alpine and subalpine plant species distribution along an altitudinal gradient on Mount Norikura, central, Japan. *Journal of Plant Research*,123, 741-749.
99. Larsen, R.S., Bell, J.N.B., James, P.W., Chimonides, P.J., Rumsey, F.J., Tremper, A., Purvis, O.W. (2007). Lichen and bryophyte distribution on oak in London in relation to air pollution and bark acidity. *Environmental Pollution*,146, 332-340.
100. Cloquet ,C., De Muynck, D., Signoret, J., Vanhaecke, F. (2009). Urban/peri-urban aerosol survey by determination of the concentration and isotopic composition of Pb collected by transplanted lichen *Hypogymnia physodes*. *Environmental Science and Technology*, 43(3), 623-9.
101. Gerdol, R., Marchesini, R., Iacuminb, P., Brancaleoni, L. (2014). Monitoring temporal trends of air pollution in an urban area using mosses and lichens as biomonitors. *Chemosphere*,108, 388-395.
102. Lagadic, L., Caquet, T. & Amiard, J.C. (1997). Biomarqueurs en écotoxicologie : principes et définitions. In Biomarqueurs en écotoxicologie : aspects fondamentaux (eds L. Lagadic, T. Caquet, J.C. Amiard & F. Ramade), *Masson, Paris*, p 1-9.
103. Catalyud, A & Barreno,E. (2004). Response to ozone in two lettuce varieties on chlorophyll a fluorescence, photosynthetic pigments and lipids peroxidation. *Plant Physiology and Biochemistry*. 42, 549-555.
104. Crous, K.I., Vandermeiren, K., Ceulemans, R. (2006). Physiological responses to cumulative ozone uptake in two white clover (*Trifolium repens* L. cv. Regal) clones with different ozone sensitivity. *Environmental and Experimental Botany*, 58 (1-3),169-179.
105. Rai.R & Agrawal,M. (2008). Evaluation of physiological and biochemical responses of two rice (*Oryza sativa* L.) cultivars to ambient air pollution using open top chambers at a rural site in India. *Science of the Total Environment*, 407(1), 679-691.
106. Rzepka, M.A.,Cuny, D.(2011). Recherches préliminaires sur la mise en place d'une biosurveillance végétale de la pollution atmosphérique en zone industrielle complexe : applications du ray-grass dans la zone industrielle portuaire de Dunkerque. *Acta Botanica Gallica*,158(3), 387-400.
107. Signoret, J. (2014). Bio surveillance de l'environnement par les lichens dans les Réserves naturelles nationales de la Tourbière de Machaiset du Massif du Grand Ventron , p 35-36.

108. Agnan, y. (2020). Les lichens dans leur environnement. Dossiers : les lichens témoins de la pollution atmosphérique. *FUTURA PLANETE*, P 4-10.
109. Ait hammou, M., Miara, M D., Rebbas, K., Slimani, A., Ravera, S., Hamer El Ain, A S. (2014). Mise à jour de l'inventaire des lichens d'Algérie. *Ecologie-Environnement*, 10, 1112-5888.
110. Coste, C. (2011). Écologie et fonctionnement des communautés lichéniques saxicoles hydrophiles. *Thèse de doctorat d'Écologie*, Université Toulouse, p132.
111. Delzenne-Van Haluwyn, C. (1973), Contribution à l'étude de la distribution des lichens épiphytes dans le Nord de la France : application au problème de la pollution atmosphérique", Thèse de doctorat, Faculté de Pharmacie, Lille. p162.
112. Hardouin, M. (1983). Les lichens épiphytes de la région Sud-Est de Lille: généralités, distribution et estimation de la pollution atmosphérique acide. *Thèse de Doctorat en Pharmacie, Université de Lille*, p137.
113. Van Haluwyn, C. (1994). Niveaux de la qualité de l'air sur le littoral Calais-Dunkerque ; évaluation en fonction de la diversité lichénique. *Rapport SPPPI du Littoral*, 57-74.
114. Cuny, D., Davranche, L., Thomas, P., Kempa, M., Van Haluwyn, C. (2004). Spatial and temporal variations of trace element contents in *Xanthoria parietina* thalli collected in a highly industrialized area in Northern France as an element for a future epidemiological study. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49, (2004) 391-401.
115. Cuny, D., Quarre, S., Devred, I. et al. (2010). Évolution spatiale et temporelle des concentrations en Éléments Traces Métalliques de thalles de *Xanthoria parietina* récoltés sur la zone industrialo-portuaire de Dunkerque. *Air Pur*, 77, p. 43-49.
116. Loppi, S., & Nascimbene, J. (2010). Monitoring H₂S air pollution caused by the industrial exploitation of geothermal energy: The pitfall of using lichens as bioindicators. *Environmental Pollution*, 158, 2635-2639.
117. Loppi, S., Frati, L., Paoli, L., Bibabli, V., Rossetti, C., Bruscoli, C., Corsini, A. (2004). Biodiversity of epiphytic lichens and heavy metal contents of *Flavoparmelia caperata* thalli as indicators of temporal variations of air pollution in the town of Montecatini Terme (central Italy). *Science of the Total Environment*, 326, 113-122.
118. Masson, J.C. (2014, Avril). Les lichens bio indicateurs de la qualité de l'air. IFE, p 1-11
119. Daillant, O. (2003). Lichens et accumulation des métaux lourds Le point après 10 ans de suivi en Bourgogne... et ailleurs. *Bulletin de l'AFL, (Association Française de Lichénologie)*, p1-13.
120. Rzepka, M.A., Cuny, D. (2008). Bio surveillance végétale et fongique des ETM atmosphériques. *Air pur*, 75(2^{ème} semestre), 66-79.
121. Thirion-Merle, V. (2014). Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines. *Collection Sciences Archéologiques*, 9782813001634. hal-01393984ff, p1-7.
122. Moseley, H.G.J. (1913). The high frequency Spectra of the elements. *Philosophical Magazine*, 26, 1024-1034.
123. Moseley, H.G.J. (1914). *Philosophical Magazine*. 27, 703-713.

124. Hevesy, G., Alexander, E. (1932). Intensity Ratio of Fluorescent X-Ray Lines. *Nature*, 129, p 315.
125. Sherman, J.(1955).The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*, 7, 283-306.
126. Ben Abdelouahed, H. (2009). Etude de la fluorescence X : Développement dans Geant4 de nouveaux modèles de sections efficaces pour la simulation PIXE. Applications biologiques et archéologiques. *Thèse de doctorat en physique, Université de Tunis El Manar*, p7-22-26
127. Mansouri, A. (2014). Détermination du taux des oligoéléments sélénium et zinc dans le cheveu des patients atteints par le psoriasis au moyen de la spectrométrie par fluorescence X et de l'activation neutronique instrumentale. *Thèse de doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas - Sétif 1*, p 35.
128. Rouessac,A., Cruché,D. (2004). Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes. *Francis Rouessac, 6^{ème} éd., Dunod, Paris*.
129. Boudarham, G.(2017). Le microscope électronique à balayage en criminalistique. *Journal de la criminalistique*, 1(07), p3-4-5.
130. Grillon, F. , Ruste, J. (2010). Petite histoire de la microscopie à balayage. P 5-61 .
131. Benamar, M.A. (1999). Application des techniques nucléaires de microanalyse à l'étude de la pollution du milieu marin et au dosage du sélénium dans les produits alimentaires. *Thèse de doctorat d'état en science nucléaire, Université de Houari Boumediene*, P8-16.
132. Benamar, M. A. (1999, 31 janvier-2 février). Les techniques XRF et PIXE. Applications. Journées d'Etudes sur la Physique et les Techniques Nucléaires. *COMENA-CDTN, Alger*, p 83.
133. Verma, H.R.(2007).Atomic and Nuclear Analytical Methods XRF: Mössbauer, XPS , NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques. *Spring-Verlag Berlin Heidelberg*.
134. Rudolf, O., Müller, A., Hidger, L.T.D.(1972). Spectrochemical analysis by X-Ray Fluorescence”, London.
135. Galez, P. (2011).Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique. *Mesure Physique Annecy – MPh2 SE3 ME3*.
136. Beckhoff,B., KanngieBer, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H.(2006). Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.
137. Eberhart-Dunod ,. J.P. (1997).Analyse structurale et chimique des matériaux.(Paris)
138. René Albani, J. (2007). Laboratoire de Biophysique Moléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille, Blackwell Publishing company, France, (2007).
139. Van Grieken, R.E., Markowicz, A.A. (2002). Handbook of X-ray Sepctrometry : Methods and Techniques. *2nd edit., Marcel Dekker AG*, 33-34-36 p.
140. Nabeebaccus, N. (2016). Développement du mode environnemental en microscopie électronique à balayage pour la caractérisation et l'étude de la matière organique dans des roches de schiste. *ENSICAEN*, p 7-8-10-11-12-13.
141. Bortoluzzi,B.,Malatrait, B., Ribstein, L.(2011). Les microscopes électroniques. Université de Strasbourg, ChePhys, p3-4.

142. Kirschbaum, U., and Wirth, V.(1997).Les lichens bioindicateurs les reconnaître pour évaluer la qualité de l'air. Ed. Eugen Ulmer, Paris, p128.
143. Halimi, A.(1980). L'Atlas Blidéen : Climats et étages végétaux. O.P.U, Alger, p523.
144. Nahal, I. (1984). Facteurs édaphiques lutte contre l'érosion et desertification en région méditerranéenne. *INA.PG, 14, p104*.
145. State, G., Poescu, I.V., Gheboianu, A., Radulescu, C., Dullama, I., Bancuta I., Stirbescu. (2011). Identification of air pollution elements in lichens used as bioindicators by the XRF and AAS methods Rom. *Journ Phys,56(1-2), Bucharest,240-249 p*.
146. Menezes, M.A.B.C., Jacimovic, R. (2008).Validation of the k0_IAEA software using SMELS material at CDTN/CNEN, Brazil. *Radioanal Nucl Chem journal, 278(3), 607-611*.
147. Burrough,P. (1986). A Principles of Geographical Information Systems for Land Resources Assessment. *Oxford University Press, New York, 189-190*.
148. McBratney, A.B., Webster, R. (1986). Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. *European Journal Soil Science, 37(4), 617-639*.
149. Nimis, P.L., Andressi,S., Pittao,E. (2001). The performance of two lichens species as bioaccumulators of traces metals. *The Science of the Total Environment, 275, 43-51*.
150. SIVERT(2005), de l'EST-Anjou suivi Environmental autour de l'U.V.E de Lasse (49) utilisant la bioindication Biosurveillance des retombées de PCDD/F (Li-Diox) métaux lourds. *IGQA Rapport, t A9-285-A AIR LICHEN, p19*.
151. Baturin, G. N.(1982, January). Phosphorites on the Sea Floor", *Elsevier Science, 33(1), 342p*.
152. Occelli, F., Cuny, M.A., Devred, I., Deran, A., Quarré, S., Cuny, D. (2004). Etude de l'imprégnation de l'environnement de trois bassins de vie de la région Nord-Pas-de-Calais par les éléments traces métalliques vers une nouvelle utilisation des données de bio surveillance lichénique. *Pollution Atmosphérique, Octobre-Décembre 220,10*.
153. Lella, L. A.Di., Frati, L., Loppi, S., Protano, G., Riccobono, F.(2004). Environmental distribution of uranium and other trace elements at selected Kosovo sites. *Chemosphere, 6, 861-865*.
154. Allen-Gil, S.M., Ford J., Lasorsa, B.K., Monetti, M,Vlasova, T., Landers, D. H. (2003). Heavy metal contamination in the Taimyr Peninsula Siberian Arctic.*Science Total Environmental, 201, 119-138*.
155. Bargagli, R., Mikhailova,I., (2002), Accumulation of inorganic contaminants. In: Nimis, P. L., Scheidegger, C., Wolseley, P., (Eds.). Monitoring with Lichens - Monitoring Lichens.*Kluwer/NATO, Science Series, Dordrecht,65-84*.
156. Chiarenzelli, J., Aspler, L., Dunn, C., Cousens, B., Ozarko, D., Powis, K. (2001). Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Appl. Geochem,16, 245-270*.

157. Riget, F., Asmund, G., Aastrup, P. (2000). The use of lichen (*Cetrarianivalis*) and moss (*Racomitriumlanuginosum*) as monitors for atmospheric deposition in Greenland. *Science Total Environmental*, 245,137-148.
158. Tan,O.H.Ng. B. C., Obbard, J.P. (2005). Lichens as bioindicators of atmospheric heavy metal pollution in Singapore. *Environment Monitoring Assessement*,123, 63-74.
159. Scerbo, R., Ristori, T., Possenti, L., Lampugnani, L., Barale, R., Marchigiani, C.(2002). Lichen (*Xanthoria parietina*) biomonitoring of trace element contamination and air quality assessment in Pisa Province (Tuscany, Italy). *Science Total Environment* , 286, 27–40.
160. DogrulDemiray, A., Olcubal, I., HakanAkyol, N., Çabonoglu, G. (2012). Biomonitoring of airborne metals using the lichen *Xanthoria parietina* in KOCAELI PROVINCE,Turkey. *Ecological indicators*, 18, 632-643.
161. Agnan, Y. , Séjalon-Delmas, N. , Claustres, A. , Probst, A. (2015). Investigation of spatial and temporal metal atmospheric deposition in France through lichen and moss bioaccumulation over one century. *Science of The Total Environment*, 529, 285-296.
162. Dron, J., Austruy, A. , Agnan, Y. , Ratier, A. , Chamaret, P. (2016). Biomonitoring with lichens in the industrial oportuary zone of Fos-sur-Mer (France): Feedback on three years of monitoring at a local collectivity scale. *Pollution atmosphérique*, 228 -Janvier-Mars.
163. Augusto, S.; Pinho, P., Branquinho C., Pereira, M. J, Sores, A., Catarino, F. (2004). Atmospheric Dioxin and Furan deposition in relation to land used and other pollutants: A survey with lichens. *Journal of atmospheric chemistry*, 49 (1-3), 53-65.
164. Jeran, Z., Mrak, T., Jacimovic, R., Batic, F., Kastelec, D., Mavsar, R.,Simoncic, P. (2007). Epiphytic lichens as biomonitors of atmospheric pollution in Slovenian forests. *Environmental pollution*, 146, 324-331.
165. Saiki, M., Alves, E.R., Marcelli, M.P. (2007). Analysis of lichen species for atmospheric pollution biomonitoring in the Santo Andre municipality, São Paulo, Brazil. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 273(1-3), 543-547.
166. Cuny, M.A. (2009). Evolution spatiale et temporelle des concentrations en éléments traces métalliques de thalles de *Xanthoria parietina* récoltés sur la zone industrialo-portuaire de Dunkerque. *Air pur*, 77, 43-49.
167. Hissler, C., Stille, P., Krein, A., Geagea, M.L., Perrone, T., Probst, J.L., Hoffmann, L.(2008). Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen *Xanthoria parietina*. *Science of the Total Environment*, V.405, 338-344.
168. Herzig, R., Liebendorfer, L., Urech, M., Ammann, K.(1989). Passive biomonitoring with lichens as a part of an integrated biological measuring system for monitoring air pollution in Switzerland. *Journal environment, Anal.Chem*, 35, 43-57.
169. OualiAlami, F., Elabidi, A., Mouhir, L., Fekhaoui, M., Serghini, A. (2014). Utilisation des lichens comme bioindicateurs de la pollution atmosphérique par le plomb, cadmium et zinc de la région de Rabat-SaléZemmour-Zaër (Maroc). *Afrique Science*, 10 (3), 89 - 106.

170. El Rhazoui, G., Divakar, P. K., Crespo, A., Tahiri, H., El-Alaoui-Faris, F.(2015). *Xanthoria parietina* as biomonitor of airborne heavy metal pollution in forest sites in the north east of Morocco. *Lazaroa*, 36, 31-41.
171. Sarmoum, M., Djebbar, R., Latreche, K. (2014), Bioaccumulation de trois métaux lourds (Pb, Zn et Cd) par le lichen, *Xanthoria parietina*, dans la région Algéroise. *Revue Ecologie-Environnement*, ISSN: 1112-5888,10, 27-28.
172. Maatoug, M., Medkour, K., Ait Hamou, M., Ayad, N. (2010, January-March). Cartography of atmospheric pollution by the lead from road traffic using transplantation of lichen bioaccumulation *Xanthoria parietina* in Tiaret city (Algeria). *Atmospheric pollution*, 205, 93p.
173. Belhadj, H., Hellal, B., Ayad, N., Ayyach, A. (2015). Quantification de l'émission de plomb dans le milieu urbain de Sidi Bel-Abbès (Algérie occidentale).*European Scientific Journal*, 11(6), 94.
174. Douibi, C., Ramdani, M., Khelfi, A., Benharket, R., Lograda, T., Chalard, P. (2015, August). Biomonitoring of heavy metals by lichens in Setif area, east of Algeria. *United journal environmental science and toxicology*, 1(1), 001-013.
175. Berrayah, M., Maatoug, M. , Azzaoui, M. , Diallo, O., Sidibé, A., Manaa, K. H. (2016). Bio surveillance de la qualité de l'air d'un milieu urbain par des mousses et des lichens. Cas de la ville de Tlemcen (Algérie). *European Scientific Journal*, 12(9),151-163.
176. Adjiri, F. , Ramdani, M., Lograda, T. , Chalard, P. (2018). Bio-monitoring of metal trace elements by epiphytic lichen in the BordjBouArreridj area, east of Algeria. *Der PharmaChemica*, 10(3), 1-8.