

N° d'ORDRE: 01/2009-M/CH

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIEN »
FACULTE DE CHIMIE**



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE

Par: ASSAMI Karim

Sujet

**ETUDE COMPARATIVE DE DIFFERENTES METHODES DE
PIEGEAGE ET D'EXTRACTION DE COMPOSES ORGANIQUES
PARTICULAIRES (AEROSOLS) DANS QUELQUES SITES
CARACTERISTIQUES URBAINS ET SUB/URBAINS DE L'ALGEROIS**

Soutenu le 18/10/2009, devant le jury composé de

Mme. A. TAZEROUTI Professeur (U.S.T.H.B.)

Présidente

Mr. B.Y. MEKLATI Professeur (U.S.T.H.B.)

Directeur de thèse

Mr. N. YASSAA

Maître de Conférences (U.S.T.H.B.)

Examineur

Mr. A. SAADI

Maître de Conférences (U.S.T.H.B.)

Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé essentiellement au Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B.) et pour une partie au Laboratoire de Chimie de l'Environnement du Hainaut Vigilance Sanitaire Mons Belgique, avec le soutien du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (C.R.A.P.C.) et sous la direction de Monsieur MEKLATI Brahim-Youcef Professeur à l'U.S.T.H.B et Directeur du C.R.A.P.C, auquel je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, pour sa compréhension ainsi que pour ses conseils et encouragements.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur le Professeur A. BAALIOUAMER Directeur du Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B. ainsi que toute son équipe de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens également à remercier Mr C. GERARD Directeur Adjoint du HVS et son équipe du laboratoire pour leur aide précieuse, ainsi que pour les encouragements qu'ils m'ont manifesté.

J'aimerais également exprimer ma gratitude à Monsieur F. CHEMAT Professeur à l'Université d'Avignon France, pour son initiative et son apport matériel dans les extractions par chauffage Micro-ondes.

Je prie Madame A. TAZEROUTI-HAMIDI Professeur à l'USTHB, d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur A. SAADI Maître de Conférences à l'USTHB pour avoir accepté de participer au jury.

Ma gratitude va également à Monsieur N. YASSAA Maître de Conférences à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce document et de faire partie du jury.

J'exprime mes remerciements à Mr R. LADJI et Mr Y. MOUSSAOUI et à tous mes collègues du C.R.A.P.C. et du Laboratoire, pour l'aide et l'atmosphère amicale qu'ils ont su créer et pour les encouragements qu'ils m'ont toujours manifestés.

Je tiens à remercier vivement le Dr. A. M. AZIZA Responsable de la Division Bioénergie & Environnement du CDER ainsi que Mlle R. BESSAH responsable de la Bibliothèque de m'avoir permis de faire des prélèvements sur leur site.

Je tiens à remercier vivement Monsieur K. BOUFTOUH Directeur HSEQ à NAFTAL branche carburant pour m'avoir permis de faire une campagne d'échantillonnage au sein de leur site de Dar el Beida

Finalement je tiens bien sûr à remercier tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu tout au long de ce marathon.

Liste des abréviations utilisées

ACE	Acétone
ADN	Acide Désoxyribonucléique
Al₂O₃	oxyde d'aluminium
ALS	Passeur automatique d'échantillon (Automatic Liquid Sampler)
ARN	Acide ribonucléique
ASE	Extraction accélérée par solvant (Accelerated Solvent Extraction)
BF₃	Trifluorure de Bore
BTEXs	Benzène–Toluène–Ethylbenzene–Xylènes
Cd	Cadmium
CDER	Centre de Développement des Energies Renouvelables
CG/SM	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
CO	Monoxyde de carbone
CO₂	Dioxyde de carbone
COVs	Composés organiques volatils
CPI	Carbon Preference Index
Cr	Chrome
DCM	Dichlorométhane
ESAM	Extraction avec Solvant Assistée par Micro-ondes
HAPs	Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
HVS	Echantillonnage à grand volume (High Volume Sampler).
L/min	Litre par minute
µm	Micromètre
m³/h	Mètre cube par heure
mg	Milligramme
MHz	Mega Hertz
MO	Micro-Ondes
MP	Matières particulaires
MVS	Echantillonnage à moyen volume (Medium Volume Sampler).
PM₁	Matière particulaire (Particulate Matter) de taille inférieures à 1 µm
PM_{2,5}	Matière particulaire (Particulate Matter) de taille inférieures à 2,5 µm
PM₁₀	Matière particulaire (Particulate Matter) de taille inférieures à 10 µm
NH₃	Ammoniac
NO	Monoxyde d'azote
NO₂	Dioxyde d'azote

Liste des abréviations utilisées

O₃	Ozone
OVM	« Organic Vapor Monitor »
Pb	Plomb
PCBs	Polychlorobiphényles
PCDD	Polychloro-dibenzodioxins
PCDFs	polychloro-dibenzofuranes
PFE	Extraction par Fluide Pressurisé
ng/m³	Nanogramme par mètre cube
ppm	Partie par million
PM	Matière Particulaire
POPs	Polluants Organiques Persistants
PS	Particules en Suspension
psi	« pound per square inch »
SFE	Extraction par Fluide Supercritique
SIM	« Selected Ion Monitoring »
SO₂	Dioxyde de soufre
SOX	Extraction par Soxhlet
SPME	Micro Extraction en Phase Solide « Solid Phase Micro Extraction »
TIC	Courant Ionique Total « Total Ion Current »
UCM	Mélange Complexe Non Résolu « Unresolved Complex Mixture »
US-EPA	Agence Américaine de Protection de l'Environnement
TEF	Facteur d'équivalence de toxicité (Toxic Equivalent Factor)
TSP	Particules totales en suspension « Total Suspended Particules »

Liste des figures

Figure 1	Représentation des couches atmosphériques.....	04
Figure 2	Représentation de la variation de température dans les couches atmosphériques...	04
Figure 3	Rôle de l'aérosol dans le climat.....	08
Figure 4	Composition chimique de l'aérosol atmosphérique.....	10
Figure 5	Schéma de la distribution des tailles des particules dans un aérosol atmosphérique proche des sources et des processus les plus importants	11
Figure 6	Déposition des poussières fines dans le tractus respiratoire humain.....	15
Figure 7	Système d'extraction au Soxhlet.....	20
Figure 8	Schéma du système d'extraction sous fluide supercritique.....	21
Figure 9	Echelle des fréquences.....	22
Figure 10	(a) Extraction par la méthode classique.....	24
	(b) Extraction assistée par MO	24
Figure 11	Schéma de l'extraction par micro-ondes.....	25
Figure 12	Schéma du système d'extraction accélérée au solvant.....	26
Figure 13	Organigramme de la procédure analytique.....	35
Figure 14	Profil chromatographique des <i>n</i> -alcanes.....	40
Figure 15	Histogramme des <i>n</i> -alcanes.....	42
Figure 16	Profil chromatographique des acides <i>n</i> -alcanoïques.....	43
Figure 17	Histogramme des acides <i>n</i> -alcanoïques.....	45
Figure 18	Profil de distribution des HAPs.....	48
Figure 19	Profil des secteurs éclatés des différentes espèces de l'échantillon HVS-PM ₁₀	49
Figure 20	Profil des secteurs éclatés des différentes espèces de l'échantillon MVS-PM ₁₀	49
Figure 21	Profil des secteurs éclatés des différentes espèces de l'échantillon MVS-TSP.....	50
Figure 22	Extracteur à Solvants Accélérés Dionex ASE 200.....	55
Figure 23	Cellule d'extraction ASE.....	55
Figure 24	Schéma de l'ESAM utilisé.....	56
Figure 25	Montage Kuderna Danish.....	57
Figure 26	TurboVap II Zymark.....	57
Figure 27	Profil des barres groupées des <i>n</i> -alcanes extraits par les trois techniques.....	59
Figure 28	Profil des barres groupées des acides <i>n</i> -alcanoïques extraits par les trois techniques	61

Liste des figures

Figure 29	Profil des barres groupées des HAPs extraits par les trois techniques.....	63
Figure 30	Profil des secteurs éclatés des différentes familles extraites par soxhlet.....	64
Figure 31	Profil des secteurs éclatés des différentes familles extraites par ESAM.....	64
Figure 32	Profil des secteurs éclatés des différentes familles extraites par ASE.....	65
Figure 33	Choix de l'adsorbant en fonction de la volatilité des composés.....	68
Figure 34	Schéma d'un échantillonneur passif Analyst II pour la mesure des HAPs.....	70
Figure 35	Schéma de diffusion axiale de l'air à travers la cartouche analyst II.....	71
Figure 36	Photo satellite du site d'échantillonnage (source Google Earth 2008).....	72
Figure 37	Profil chromatographique de l'analyse de l'efficacité.....	73
Figure 38	Profil des concentrations cumulées des HAPs gazeux collectés à NAFTAL.....	77
Figure 39	Comparaison des concentrations moyennes ng/m ³ des HAPs aux zones 1 et 2.....	78
Figure 40	Rose des vents établie pour la totalité de la campagne.....	78

Listes des tableaux

Tableau 01	Composition de l'air sec.....	05
Tableau 02	Principaux polluants de l'air.....	07
Tableau 03	Liste des HAPs classés prioritaires par l'US-EPA.....	12
Tableau 04	Les méthodes gravimétriques manuelles.....	18
Tableau 05	Les méthodes gravimétriques automatiques.....	19
Tableau 06	Comparaison des techniques d'extraction.....	27
Tableau 07	Conditions d'analyse par GC/MS.....	36
Tableau 08	Temps de rétention des <i>n</i> -alcanes identifiés par les trois techniques d'échantillonnage.....	37
Tableau 09	Temps de rétention des acides <i>n</i> -alcanoïques estérifiés identifiés par les trois techniques d'échantillonnage.....	38
Tableau 10	Temps de rétention des HAPs identifiés par les trois techniques d'échantillonnage	39
Tableau 11	Concentrations moyennes individuelles (ng/m ³) des <i>n</i> -alcanes identifiés.....	41
Tableau 12	Concentrations moyennes individuelles (ng/m ³) des <i>n</i> -alcanoïques identifiés.....	44
Tableau 13	Concentrations moyennes individuelles (ng/m ³) des HAPs identifiés.....	46
Tableau 14	Comparaison pour les trois techniques d'extraction des concentrations moyennes individuelles (ng/m ³) des <i>n</i> -alcanes identifiés	58
Tableau 15	Comparaison pour les trois techniques d'extraction des concentrations moyennes individuelles (ng/m ³) des <i>n</i> -alcanes identifiés	60
Tableau 16	Concentrations moyennes individuelles et totales en (ng/m ³) des HAPs identifiés et valeurs de rapport spécifique pour les trois techniques d'extraction.....	62
Tableau 17	Principales caractéristiques des adsorbants pour le piégeage des HAPs gazeux.....	69
Tableau 18	Etalons internes utilisés.....	72
Tableau 19	Temps de rétention des HAPs identifiés.....	75
Tableau 20	Concentrations (ng/m ³) de 16 HAPs dans les zones d'échantillonnage.....	76

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 L'atmosphère.....	03
I.1.1 Les différentes couches de l'atmosphère.....	03
I.1.2 Variation de la température et de la pression atmosphérique.....	04
I.1.3 Composition de l'atmosphère.....	05
I.2 La pollution atmosphérique.....	05
I.3 Principaux polluants atmosphériques.....	07
I.4 Généralités sur les aérosols.....	07
I.5 Sources.....	09
I.6 Composition chimique de l'aérosol.....	10
I.7 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAPs.....	12
I.8 Impact sur la santé.....	15
I.9 Réglementation Algérienne.....	17
I.10 Echantillonnage des aérosols.....	17
I.10.1 Méthodes gravimétriques manuelles.....	17
I.10.2 Procédés automatiques fonctionnant en quasi continu (moniteurs).....	18
I.11 Techniques d'extractions de la fraction organique des aérosols.....	19
I.11.1 Extraction par Soxhlet.....	20
I.11.2 Extraction par Fluide Supercritique SFE.....	21
I.11.3 Extraction par Micro Ondes.....	21
I.11.4 Extraction par ultrasons.....	26
I.11.5 Extraction par solvant accéléré ASE.....	26
I.11.6 Comparaison entre les différentes techniques d'extraction.....	27
Référence.....	28

Chapitre II

Etude comparative des techniques d'échantillonnage des Aérosols

II.1 Introduction.....	33
II.2 Technique préliminaire.....	33
II.3 Site d'échantillonnage.....	33
II.4 Echantillonnage.....	34

II.5 Extraction.....	34
II.6 Concentration.....	35
II.7 Purification.....	35
II.8 Analyse	36
II.9 Résultats et discussion.....	37
II.9.1 Les <i>n</i> -alcanes.....	40
II.9.2 Les Acides <i>n</i> -alcanoïques.....	43
II.9.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).....	45
II.10 Conclusion.....	50
Références.....	51

Chapitre III

Etude comparative des techniques d'extraction des Aérosols

III.1 Introduction	54
III.2 Extraction au Soxhlet.....	54
III.3 Extraction par solvant accéléré (ASE).....	54
III.4 Extraction assistée par micro-ondes ESAM.....	56
III.5 Concentration.....	56
III.6 Purification.....	57
III.7 Analyse.....	58
III.8 Résultats et discussion.....	58
III.8.1 Les <i>n</i> -alcanes.....	58
III.8.2 Les acides <i>n</i> -alcanoïques.....	60
III.8.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).....	61
III.9 Conclusion.....	65
Référence.....	67

Chapitre IV

Echantillonnage passif des Hydrocarbures Aromatique Polycycliques HAPs

IV.1 Introduction.....	68
IV.2 Définition des méthodes d'échantillonnages passifs.....	69
IV.3 Principe de fonctionnement.....	71
IV.4 Description du site d'échantillonnage.....	71
IV.5 Partie expérimentale.....	72

IV.5.1 Mesure de l'efficacité de désorption.....	72
IV.5.2 Extraction des HAPs des échantillonneurs.....	74
IV.6 Analyse des échantillons.....	74
IV.6.1 Analyse qualitative.....	75
IV.7 Analyse quantitative.....	76
IV.7.1 Résultats et discussion.....	76
VI.8 Conclusion.....	79
Références.....	80
Conclusion générale.....	83

Introduction générale

Introduction générale

L'environnement, et plus particulièrement le climat, est un sujet qui devient de plus en plus préoccupant pour l'humanité. La pollution de l'air est néfaste pour la santé des populations (humaines, animales et végétales). Plus encore, les composés organiques particuliers présents dans notre atmosphère ont une influence indéniable sur le changement climatique en jouant un rôle primordial dans le bilan radiatif terrestre.

Le changement climatique est l'un des plus grands enjeux environnementaux auxquels nos sociétés auront à faire face et devront répondre à la fois à l'échelle du globe et aux échelles régionales par des politiques de développement durable tels que le Sommet de la Terre (Rio de Janeiro, 1992) et le Protocole de Kyoto (1997). Une augmentation, même limitée, de la température moyenne de la Terre aurait des conséquences importantes sur l'agriculture, les forêts et les cycles hydrologiques et sur la biosphère.

Une description précise de la composition chimique de l'atmosphère est à présent requise pour faire face à de nombreux enjeux environnementaux, que ce soit à l'échelle globale (changement climatique, capacité oxydante de la troposphère, trou d'ozone stratosphérique), régionale (pollution transfrontière) ou locale (accident industriel, qualité de l'air urbain).

Parmi les espèces polluantes, on trouve les aérosols qui interviennent considérablement dans la chimie atmosphérique. Cependant, les connaissances actuelles dans ce domaine ne permettent pas de comprendre l'ensemble des processus (émissions, transport, transformations) conduisant aux caractéristiques des aérosols observés sur un site donné. Il y a donc un intérêt grandissant à étudier les aérosols, et entre autre leur solubilité. Celle-ci joue en effet un grand rôle dans la formation des nuages et donc dans le changement climatique.

Plusieurs travaux se sont intéressés à étudier la composition chimique des aérosols afin de connaître leurs sources et leurs impacts sur l'environnement.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

Le premier rappelle les généralités se rapportant à la pollution atmosphérique, en définissant particulièrement les aérosols (sources, formation, composition chimique, les impacts sur la santé et l'environnement) ainsi que les techniques d'échantillonnages et d'extractions qui seront développées par la suite.

Le deuxième chapitre porte sur la comparaison des techniques d'échantillonnage dynamique des aérosols (échantillonnage à grand volume HVS, échantillonnage à volume moyen MVS avec un sélecteur de taille PM 10 et échantillonnage à volume moyen MVS sans sélecteur de taille TSP). Les familles étudiées sont les n-Alcanes, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAPs et les Acides n-Alcanoïques.

Le troisième chapitre traite de l'étude comparative de la technique d'extraction par chauffage micro-ondes par rapport à l'extraction par chauffage conventionnel (soxhlet) à l'extraction accélérée au solvant (ASE) par fluide pressurisé.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude d'une technique d'échantillonnage passif des Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique HAPs gazeux dans un site pétrolier d'Alger.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 L'atmosphère

L'atmosphère terrestre est de plus en plus polluée. Les processus impliqués dans la pollution atmosphérique sont nombreux et souvent très complexes.

I.1.1 Les différentes couches de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est divisée en plusieurs couches concentriques et superposées.

- La biosphère comprise entre le sol et une centaine de mètres d'altitude. En milieu naturel, cette zone correspond au sommet des arbres, on l'appelle « canopée ». En zone urbaine, la biosphère s'étend jusqu'au sommet des cheminées, appelée « canopée urbaine ». Dans la biosphère vivent les hommes, les animaux et les plantes terrestres. C'est la zone où sont émis les polluants atmosphériques.
- La troposphère qui s'étend d'une centaine de mètres jusqu'à 12 km d'altitude environ. Cette altitude varie suivant les régions du globe. C'est la zone où les composés chimiques se mélangent et réagissent entre eux. La troposphère est le site de la grande majorité des réactions atmosphériques. La pollution atmosphérique concerne surtout cette zone. De façon un peu simpliste, on peut considérer que c'est la zone où il y a un excès d'ozone, gaz observé surtout à l'extérieur des villes et dû essentiellement aux émissions par les véhicules, et en moindres mesures, aux émissions industrielles.
- La stratosphère qui est comprise en moyenne entre 12 et 50 km d'altitude. Les polluants y sont rares mais très destructeurs. La stratosphère présente, à certaines époques de l'année, un déficit en concentration d'ozone, appelé « trou d'ozone ». Or, dans cette zone, l'ozone filtre les rayons ultraviolets nuisibles à la vie sur la Terre.
- Ensuite viennent la mésosphère, la thermosphère et la magnétosphère, dont les importances sont négligeables en ce qui concerne la pollution atmosphérique. La troposphère est séparée de la stratosphère par la tropopause. La stratosphère est séparée de la mésosphère par la stratopause. La figure 1 donne une représentation de ces différentes couches [1].

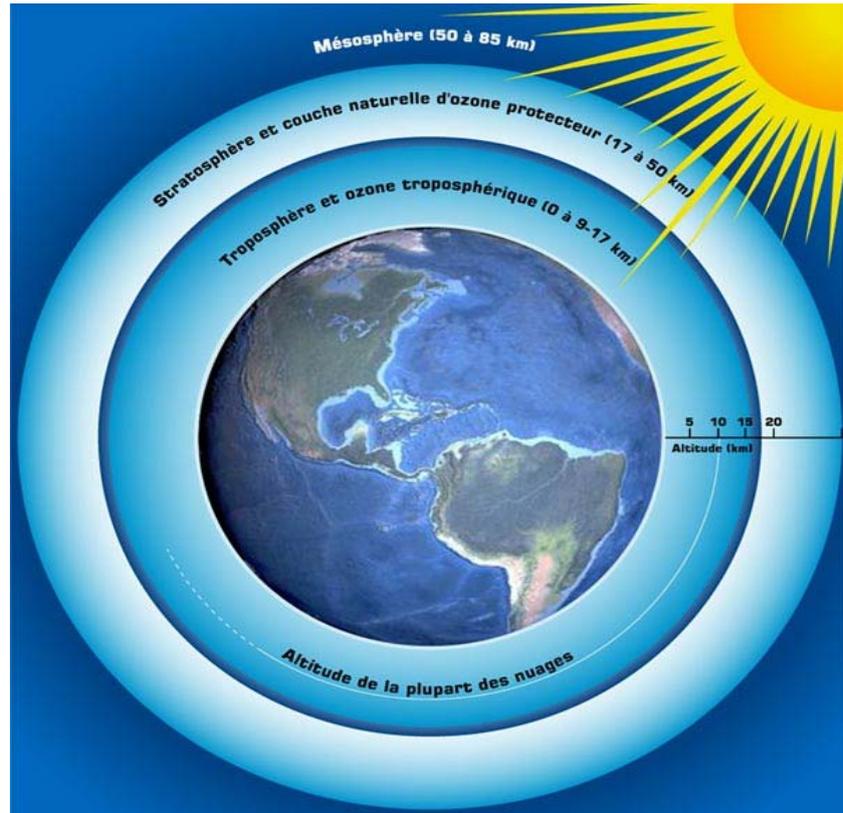


Figure1 : Représentation des couches atmosphériques

I.1.2 Variation de la température et de la pression atmosphérique

Avec l'altitude, la pression atmosphérique décroît très régulièrement. En revanche, la température décroît, croît puis décroît de nouveau avec l'altitude comme représenté sur la figure ci-dessous.

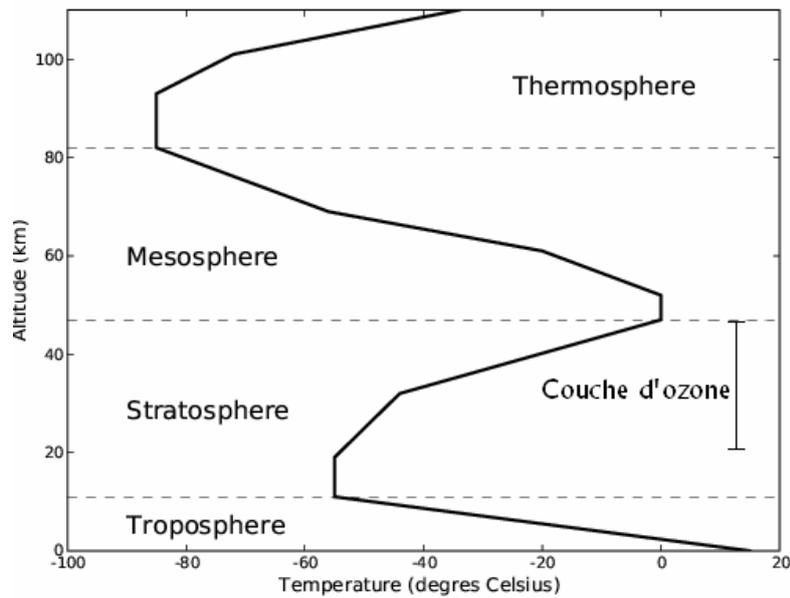


Figure 2 : Représentation de la variation de la température dans les couches atmosphériques [2].

I.1.3 Composition de l'atmosphère

Les gaz sont les principaux constituants de l'atmosphère. Bien que ceux-ci soient continuellement brassés, l'atmosphère n'est pas homogène, tant par sa composition que par ses caractéristiques physiques. Elle est constituée de 78,11 % d'azote, 20,95 % d'oxygène et de 0,93 % d'argon pour les gaz majeurs. Les gaz mineurs, dont la proportion varie avec l'altitude, sont principalement l'eau sous forme de vapeur, le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et l'ozone. Les concentrations en CO₂ s'élevaient en 2007 à 0,0382 %, soit 382 ppm alors qu'en 1998, elle était de 345 ppm.

La plus grande part de la masse atmosphérique est proche de la surface. L'air se raréfie en altitude et la pression diminue. L'atmosphère est responsable d'un effet de serre qui réchauffe la surface de la Terre. Sans elle, la température moyenne sur Terre serait de -18 °C, contre 15 °C actuellement. Cet effet de serre découle des propriétés des gaz vis-à-vis des ondes électromagnétiques.

Tableau 1 : Composition de l'air sec

Gaz	Volume (%)
Diazote (N ₂)	78,084
Dioxygène (O ₂)	20,946
Argon (Ar)	0,9340
Dioxyde de Carbone (CO ₂)	0,0382

I.2 La pollution atmosphérique

Une certaine confusion existe parfois dans l'utilisation du terme générique de pollution atmosphérique. Celui-ci recouvre en réalité plusieurs phénomènes, pilotés par des processus bien distincts, parfois couplés :

- L'effet de serre additionnel provoqué par les gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone ou le méthane et ses conséquences sur le climat.

- La destruction de l'ozone stratosphérique notamment aux pôles par des composés comme les chlorofluorocarbures (CFC).
- La qualité de l'air avec les problématiques de pollution photochimique (ozone, oxydes d'azote et composés organiques volatils ou particulaires), de pluies acides liées au dioxyde de soufre et aux aérosols (sulfates), plus généralement de pollution transfrontière (multi polluants).
- Les impacts de rejets accidentels (chimiques, biologiques ou nucléaires dans l'atmosphère).

Ces thèmes ont en commun leur lien avec la composition chimique de l'atmosphère et la dispersion atmosphérique de polluants. L'émission d'espèces traces, avec de très faibles concentrations, peut, en effet, affecter notablement le fonctionnement de l'atmosphère et les conditions de vie à la surface de la Terre. La nature des polluants concernés et les échelles de temps et d'espace des processus qui déterminent leur évolution dans l'atmosphère permettent de classer ces thèmes.

Le physicien et médecin **Moses Maimonides** (1135-1204) donne un premier commentaire sur la mauvaise qualité de l'air « *the air becomes stagnant, turbid, thick, misty and foggy* » [3].

Tout au long du XIXe siècle, les brouillards de pollution sont une caractéristique de Londres. Dickens parle dans ses nouvelles de « *London particular* ».

En 1852, Robert **Angus Smith** décrit en des termes particulièrement modernes, la pollution qui affecte la Grande-Bretagne. Il note que la nature de la pollution est différente selon la localisation et le fait de son éloignement des sources d'émissions. La notion de pluie acide fait l'objet en 1872 de son ouvrage, « *Air and Acid Rain : the Beginnings of a Chemical Climatology* ».

Le médecin anglais **Harold Antoine des VOEUX** introduit en 1905 le terme de *smog*. Tout s'accélère ensuite, sur le plan scientifique, la montée en puissance de la physique et de la chimie permet une compréhension de plus en plus fine des processus, tandis que l'augmentation des émissions liées à l'industrialisation croissante et aux débuts de l'automobile fait émerger peu à peu des préoccupations environnementales.

À partir des années 60, de nouvelles préoccupations apparaissent : les pluies acides, la pollution transfrontière, l'ozone stratosphérique, l'effet de serre additionnel, et plus généralement l'étude de la composition chimique de l'atmosphère.

La perception de l'atmosphère comme un milieu chimiquement réactif est définitivement installée par les travaux de **P. J. Crutzen, M.J. Molina et F.S. Rowland [4]**, scientifiques récompensés par le prix Nobel en 1995 pour leurs travaux sur la pollution atmosphérique en particulier sur la formation et la décomposition de l'ozone.

I.3 Principaux polluants atmosphériques

Les principaux polluants atmosphériques sont récapitulés dans le Tableau 2 :

Tableau 2 : Principaux polluants de l'air

Polluants	Désignation
CO et CO₂	Monoxyde et dioxyde de carbone
NO_x (NO, NO₂)	Monoxyde et dioxyde d'azote
SO₂	Dioxyde de soufre
O₃	Ozone
COVs	Composés Organiques Volatils (ex : Benzène)
POPs	Polluants Organiques Persistants (ex : dioxines, HAP, ...)
PS (Aérosols)	Particules en Suspension (ex : PM ₁₀ , PM _{2,5} , PM ₁)
Eléments-traces	Métaux Lourds (ex : Pb, Cd, Cr, ...)

I.4 Généralités sur les aérosols :

En sciences de l'atmosphère, les termes aérosol ou matière particulaire (MP) sont utilisés pour décrire une particule solide ou liquide en suspension dans l'air [5]. Les diamètres d'un aérosol vont de quelques nanomètres à environ 200 µm. Ils interviennent principalement dans le climat en réfléchissant une partie de l'énergie solaire en direction de l'espace (effet direct) et en régulant dans une certaine mesure la nébulosité et les propriétés optiques des nuages (effet indirect) comme montré dans la Figure 3.

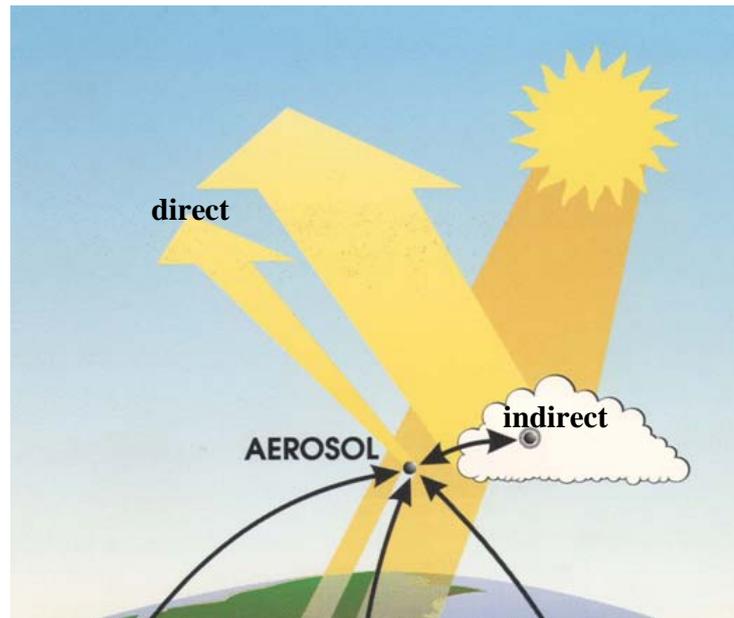


Figure 3 : Rôle de l'aérosol dans le climat

Les matières particulaires (PM) sont à la fois une composante du smog et une forme de pollution atmosphérique importante dont on connaît maintenant les effets nocifs sur la santé et l'environnement. Les PM englobent un certain nombre de substances différentes provenant d'une myriade de sources diverses. Les particules sont généralement classées selon leurs tailles. Les PM_{10} sont des particules ayant un diamètre aérodynamique nominal égal ou inférieur à 10 micromètres (μm), tandis que les $PM_{2.5}$ désignent un sous-ensemble de PM_{10} comprenant des particules dont le diamètre est égal ou inférieur à 2.5 μm . L'expression particules en suspension totales, ou TSP, renvoie aux particules ayant un diamètre de plus de 100 μm . En outre, les $PM_{2.5}$ contribuent à une dégradation de la visibilité. De manière générale, toutes les particules ont un effet sur la dispersion de la lumière. Cependant, celles dont le diamètre est presque semblable à celui de la longueur d'onde de la lumière naturelle (environ 0,4 à 0,7 μm) dispersent de façon particulièrement efficace la lumière, ce qui entraîne une réduction de la portée visuelle et une altération des couleurs, de la clarté et des contrastes des lieux. [5].

La taille des particules est une caractéristique importante des PM, car elle influe sur le temps de séjour des particules dans l'atmosphère et les processus d'élimination. Les particules répondent généralement à trois modes de distribution naturelle selon leurs tailles. Le mode de nucléation comprend de très fines particules dont le diamètre est inférieur à 0,1 μm et qui sont issues de la

conversion gaz-particules. Elles ont une durée de vie très brève et se coagulent rapidement pour constituer de plus grosses particules. Ainsi, des particules de mode d'accumulation (dont le diamètre varie de 0,1 à 1 μm) se forment par coagulation et également par condensation de noyaux. Les plus grosses particules, que l'on appelle « les particules » en mode grossier, ont généralement un diamètre de 2 à 10 μm et sont souvent libérées par des procédés mécaniques, tels que le broyage, le concassage et l'érosion. Par convention, les particules sont classées en deux groupes de tailles : les PM_{10} (10 μm) et les $\text{PM}_{2,5}$ (2,5 μm). On désigne par fraction grosse des PM_{10} , les particules dont la taille varie de 2.5 à 10 μm , et par fraction fine, celles dont le diamètre est inférieur à 2.5 μm .

Les particules constituant la fraction grosse sont entièrement éliminées par sédimentation gravitationnelle et ont par conséquent une durée de vie atmosphérique très brève, de l'ordre de quelques heures à quelques jours. En revanche, il est fréquent d'observer que les $\text{PM}_{2,5}$ demeurent en suspension dans l'atmosphère plusieurs jours, voire semaines, avant de tomber au sol sous forme de dépôt sec ou d'y être entraînées par les précipitations.

Les études pour spécifier les processus d'émissions sont réalisées dans la basse atmosphère appelée troposphère. En effet, la quantité d'aérosols présents dans cette couche répond aux variations des émissions, en raison de la courte durée de vie de ces particules. En terme de pollution, il est plus judicieux de s'intéresser aux particules de petites tailles qui présentent une forte capacité à pénétrer les voies respiratoires. Ces particules présentent ainsi un risque potentiel pour la santé.

I.5 Sources

Les sources des PM sont nombreuses et variées, d'origine naturelle ou anthropique. Les sources naturelles sont les feux de forêts, les particules de sol portées par le vent, les poussières volcaniques, les embruns de mer, le pollen, les spores et les bactéries. La fraction grosse contient généralement des particules associées, bien que les feux de forêt libèrent principalement des particules fines. Parmi les activités anthropiques responsables de l'émission des PM figurent la combustion de combustibles fossiles (véhicules motorisés, production d'électricité, chauffage de locaux), les procédés industriels, le brûlage dirigé, le chauffage au bois ainsi que les poussières diffuses de la route, des chantiers de construction et de l'agriculture. Les PM libérées par la combustion de combustibles fossiles ou de la biomasse sont principalement composées de

particules fines, tandis que les poussières fugitives sont surtout caractérisées par des particules

grosses.

De plus, elles se subdivisent en particules primaires et secondaires. Les particules primaires sont directement rejetées dans l'atmosphère. Elles peuvent être fines ou grosses, et provenir de sources biosynthétiques ou anthropiques. Les particules secondaires sont issues de transformations physiques ou chimiques qui surviennent dans l'atmosphère et qui constituent le plus fréquemment la fraction fine. Les gaz précurseurs mis en jeu dans la formation de particules secondaires sont le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x), l'ammoniac (NH_3) et divers hydrocarbures que l'on désigne par l'expression Composés Organiques Volatils (COV).

I.6 Composition chimique de l'aérosol

L'examen des composants chimiques majoritaires de l'aérosol représente un champ d'étude très large. Les aérosols sont généralement composés d'eau, dont la fraction massique peut être considérée comme importante, mais aussi d'espèces minérales (solubles et insolubles), d'espèces ioniques, de carbone élémentaire et d'espèces organiques présentant tous types de fonctions [6].

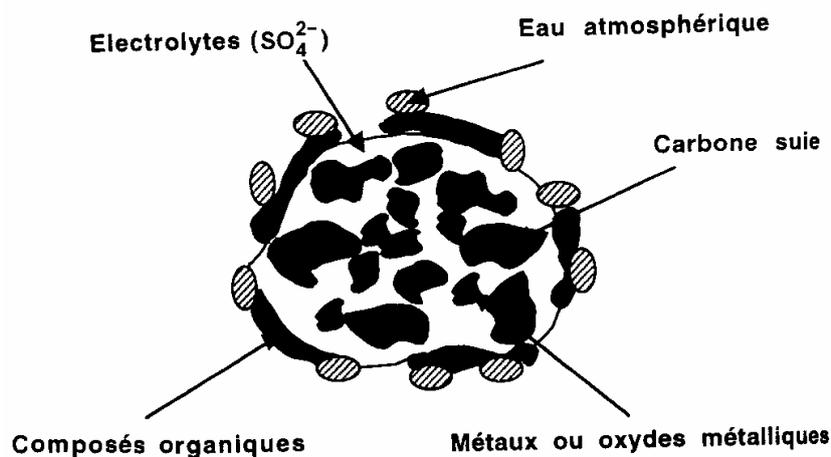


Figure 4 : Composition chimique de l'aérosol atmosphérique [7]

On remarque sur la figure ci-dessus, la très large domination de la matière organique dans la masse totale de l'aérosol. De ce fait, la fraction de la matière carbonée influe largement sur les propriétés physico-chimiques des particules.

Selon le schéma de la Figure 5, une fois en suspension, les aérosols ne constituent pas des entités stables ; leurs tailles et leurs compositions changent.

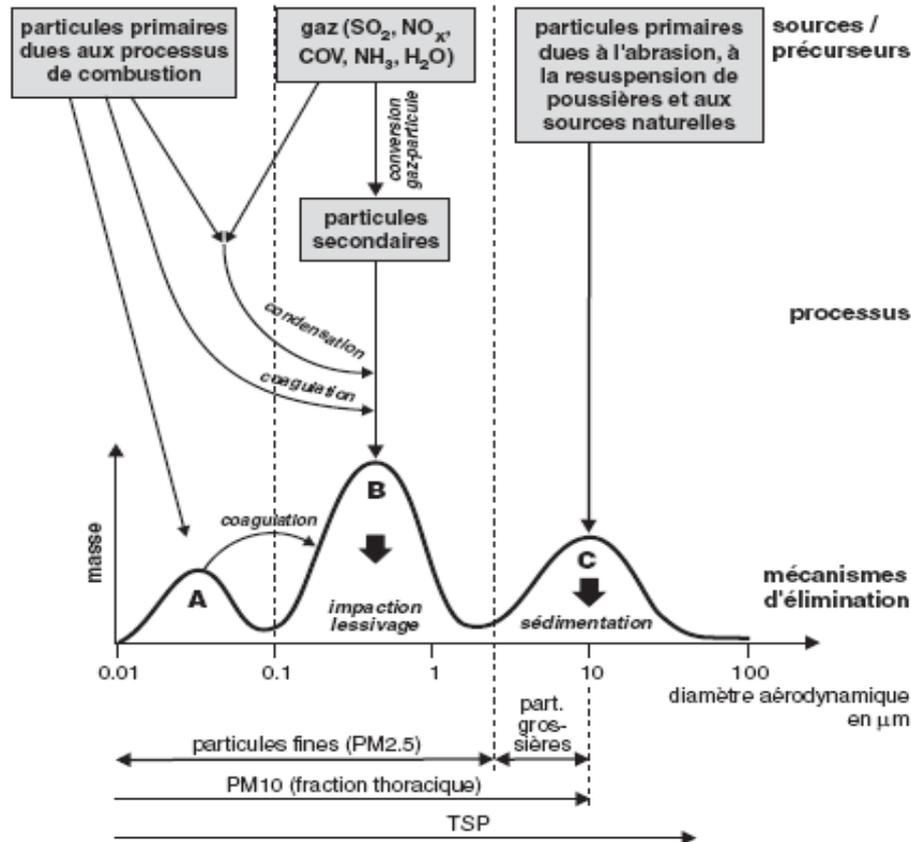


Figure 5 : Schéma de distribution des tailles des particules et des processus les plus importants mis en jeu pour un aérosol atmosphérique proche des sources. A: particules ultrafines, B: mode d'accumulation, C: particules grossières.

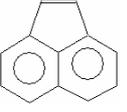
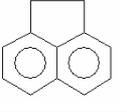
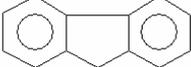
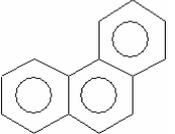
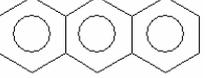
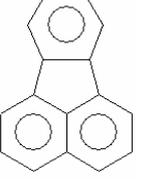
La nucléation est la formation de petits aérosols de taille nanométrique. Elle s'effectue à partir de l'agrégation de molécules gazeuses de taille caractéristique. La coagulation des aérosols s'effectue en raison de l'agitation du milieu. En pratique, la coagulation brownienne, liée à l'agitation thermique des aérosols, est le principal moteur de la coagulation, même si d'autres processus existent (effets phorétiques liés à des gradients de température, champ électrostatique, etc.). Ce transfert de masse est piloté par le gradient de concentration entre la phase gazeuse loin de l'aérosol et la phase gazeuse à la surface de l'aérosol, supposée être à l'équilibre thermodynamique vis-à-vis de la composition interne. On parle alors d'équilibre thermodynamique local. La condensation est très rapide pour les aérosols submicroniques. Au delà, les transferts de masse sont beaucoup plus lents. On parle ainsi souvent de mode d'accumulation pour les aérosols dont la taille va de quelques nanomètres à un micromètre, là où s'accumulent les aérosols formés par condensation. Par exemple, la composition de l'aérosol

inorganique continental est fortement pilotée par l'interaction entre les ions sulfate, nitrate et l'ammonium.

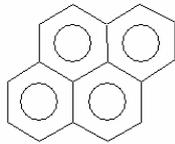
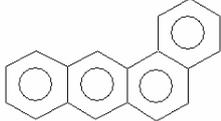
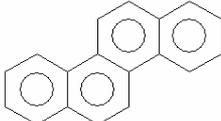
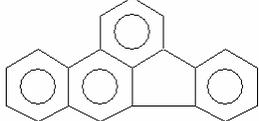
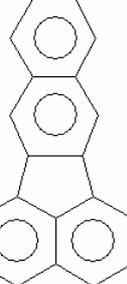
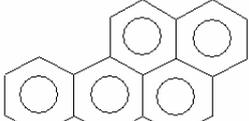
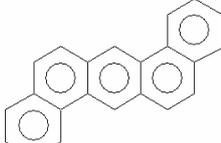
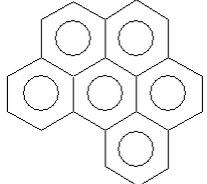
I.11 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAPs

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques condensés (2 à 10) et non substitués. Ce sont des molécules planes dont la structure se rapproche de celle en feuillets du graphite pour les hauts poids moléculaires. Excepté le naphthalène, les HAPs sont peu volatils et se présentent à l'état pur sous forme de solides ou de liquides plus ou moins visqueux [8].

Tableau 6 : Liste des HAPs classés prioritaires par l'US-EPA

Composé	Symbole	Formule	Masse	Structure	TEF [9] Nisbet et al
Naphtalène	NA	C ₁₀ H ₈	128		0.001
Acénaphthylène	ACY	C ₁₂ H ₈	152		0.001
Acénaphtène	ACE	C ₁₂ H ₁₀	154		0.001
Fluorène	FL	C ₁₃ H ₁₀	166		0.001
Phénanthrène	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178		0.001
Anthracène	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178		0.01
Fluoranthène	FA	C ₁₆ H ₁₀	202		0.001

Suite du tableau 6 : Liste des HAPs classés prioritaires par l'US-EPA

Composé	Symbole	Formule	Masse	Structure	TEF [9] Nisbet et al
Pyrène	PY	C ₁₆ H ₁₀	202		0.001
Benzo(a)anthracène	BaAN	C ₁₈ H ₁₂	228		0.1
Chrysène	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228		0.01
Benzo(b)fluoranthène	BbFA	C ₂₀ H ₁₂	252		0.1
Benzo(k)fluoranthène	BkFA	C ₂₀ H ₁₂	252		0.1
Benzo(a)pyrène	BaPY	C ₂₀ H ₁₂	252		1
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IPY	C ₂₂ H ₁₂	276		0.1
Dibenzo(a,h)anthracène	DBA	C ₂₂ H ₁₄	278		5 ^a
Benzo(ghi) perylène	BPE	C ₂₂ H ₁₂	276		0.01

Le facteur d'équivalence toxique « toxic equivalent factor (**TEF**) » sont des coefficient de pondération qui expriment la toxicité relative de chaque substance (appelée congénère) de manière individuelle par rapport à la substance de référence de la famille.

Les HAPs présentent également des coefficients de partage octanol/eau très élevés. Ces composés sont donc lipophiles et solubles dans de nombreux solvants organiques. Ainsi, ils sont potentiellement bioaccumulés et concentrés dans les sédiments et les sols. La persistance des HAPs augmente avec le nombre de cycles de la molécule. Par exemple, le naphthalène et les composés de faible poids moléculaire, étant plus solubles et plus volatils, sont peu persistants et donc peu bioaccumulables [10]. Les HAPs sont en général présents dans l'environnement sous forme de mélanges et produits lors de la combustion incomplète des matières organiques ou des processus de pyrolyse [11].

Ils peuvent être d'origine naturelle et sont notamment produits lors des feux de forêts et des éruptions volcaniques. Mais les principales sources de pollution par les HAPs sont anthropiques: combustion des matières fossiles (charbon, fuel, pétrole), transport routier et fluvial, certaines activités industrielles, fuites de produits pétroliers, fumée de cigarette, produits alimentaires (poissons fumés, viandes fumées) [12].

Dès leur émission dans l'atmosphère, les HAPs se distribuent entre les phases gazeuse et particulaire. Ils sont soumis à divers processus de transformation tels que les réactions d'oxydation ou de photolyse et de transfert ou d'élimination par l'intermédiaire des dépôts secs et humides. Une fois déposés, ils peuvent être réactivés et transportés par les masses d'air sur de longues distances et se retrouver dans des sites éloignés. Le transport atmosphérique constitue donc une source importante d'apport des HAPs aux écosystèmes.

Le principal risque que présentent ces composés sur la santé, est leur capacité à induire le développement de cancer dans les organismes exposés. L'induction du cancer chez les mammifères par les HAPs passe par la participation d'un groupe d'enzymes capables de transformer les composés xénobiotiques en produits solubles dans l'eau. Ces enzymes sont des mono oxygénases qui appartiennent au groupe cytochrome P450. Les HAPs sont transformés en HAPs diolépoxydes qui sont particulièrement réactifs avec l'ADN, l'ARN et les protéines [13].

I.8 Impact sur la santé

Chaque fois que nous respirons, les particules pénètrent dans nos poumons et se déposent, suivant leur taille, dans les voies respiratoires : nez, gorge, trachée, bronches, bronchioles, ou dans les alvéoles (Figure 6).

Le risque que les particules d'aérosols peuvent présenter pour la santé dépend surtout de l'endroit où ces particules sont éliminées au niveau du tractus respiratoire et de la durée pendant laquelle elles y ont été retenues.

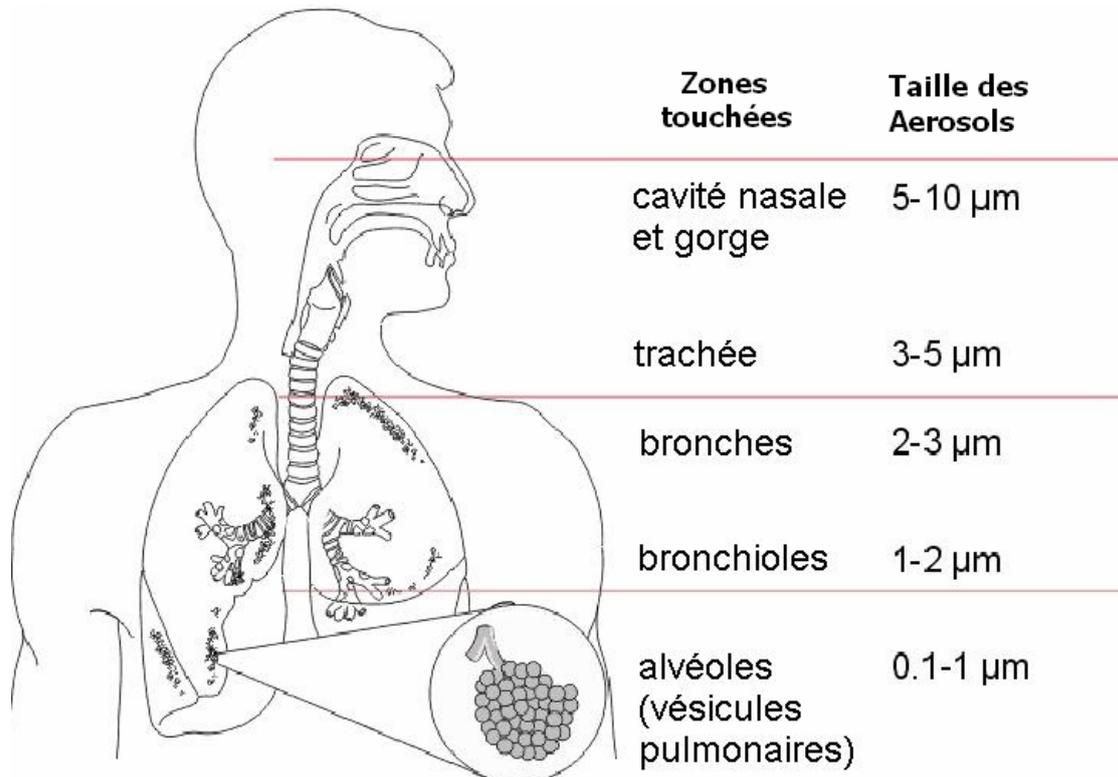


Figure 6 : Déposition des poussières fines dans le tractus respiratoire humain

Le dépôt des particules est influencé par l'inhalation par le nez ou la bouche. Lors de la respiration par le nez, les muqueuses nasales retiennent efficacement surtout les particules grossières de plus de 2,5 micromètres qui, de part l'inertie de leur masse et leur gravité, se déposent sur les muqueuses et les cellules épithéliales du nez. Peu de particules de ce diamètre parviennent par cette voie dans les poumons. Il en va différemment lors de la respiration par la bouche, lors qu'un adulte en bonne santé respire lentement par la bouche, les particules pénètrent librement dans le pharynx et les bronches. C'est là que les particules supérieures à cinq micromètres ou inférieures à dix micromètres se déposent de préférence. Les autres particules

migrent plus profondément jusqu'à la périphérie des poumons. Elles peuvent se déposer sur les parois des bronchioles ainsi que sur les parois épithéliales très fines des alvéoles. Alors que les particules supérieures à cinq cent nanomètres parviennent, en raison de leur pesanteur, jusqu'aux ramifications fines des poumons. Les particules de moins de cinq cent nanomètres sont principalement éliminées par diffusion due au mouvement brownien. Les particules d'environ 500 nanomètres ne se déposent pratiquement pas dans le tractus respiratoire. Près de 80 % d'entre elles sont exhalées à nouveau du poumon et restent dans le flux d'air qui est inhalé et exhalé. S'agissant des particules plus petites et jusqu'à 20 nanomètres, plus leur taille diminue, plus la proportion de particules déposées à la périphérie des poumons augmente. La règle générale qui s'applique pour des particules de moins de 500 nanomètres est que plus la taille des particules inhalées est faible, plus la probabilité est grande qu'elles se heurtent à des membranes dans les voies respiratoires et qu'elles s'y déposent avant que le flux d'air ne puisse les transporter hors des poumons.

Lorsqu'on respire lentement et profondément, une grande partie de l'aérosol parvient dans les poumons et dans les alvéoles. Le fait qu'une particule se dépose déjà dans la gorge ou seulement lorsqu'elle atteint la périphérie des poumons dépend en outre des composés hygroscopiques dont elle est constituée, qui peuvent faire grossir rapidement les particules sous l'effet de l'humidité du tractus respiratoire. Les probabilités de déposition mentionnées sont valables pour des adultes en bonne santé; chez les personnes âgées ou malades, cette répartition des dépôts peut être très différente [14]. Les particules peuvent avoir une action directe sur des organes du système cardiovasculaire ou des constituants du sang. Lorsque des particules agissent directement sur des organes, elles traversent d'abord les fines membranes des alvéoles pulmonaires et passent dans la circulation, elles sont alors transportées vers tous les organes.

Des particules ultrafines peuvent être mises en évidence dans le foie et le coeur ainsi que dans le cerveau. Les particules qui se trouvent dans la circulation activent les plaquettes (thrombocytes), ce qui accélère la coagulation du sang et augmente le risque de thrombose et la probabilité d'infarctus. Le risque d'un développement accéléré d'artériosclérose est également accru. Les particules interagissent avec la membrane alvéolaire et influencent le système nerveux végétatif. Les vaisseaux et aussi le coeur sont aussi directement touchés, le rythme cardiaque étant contrôlé par le système neurovégétatif. Le pouls s'accélère légèrement, la variabilité du rythme cardiaque diminue et le coeur n'est plus en mesure de réagir de manière appropriée à l'effort et au stress [15]. Les particules induisent des réactions de défense sous forme de réactions inflammatoires.

Ces réactions qui se déroulent tout d'abord dans les poumons, libèrent ensuite des messagers (cytokines), ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse de coagulation et augmente le risque d'infarctus. Cette irritation inflammatoire constante affaiblit les défenses immunitaires, ce qui a pour effet d'augmenter la susceptibilité aux infections. Les irritations des voies respiratoires peuvent diminuer les échanges gazeux et provoquer une hypoxie (moins d'oxygène dans certaines régions du corps) [16].

I.9 Réglementation Algérienne

Le décret exécutif n° 06-02 du 7 Dhou El Hidja 1426 correspondant au 7 janvier 2006 définit les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique.

- L'objectif de qualité est de fixer le niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère, fixé sur la base de connaissances scientifiques, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances sur la santé humaine ou sur l'environnement, à atteindre dans une période donnée.
- La valeur limite est le niveau maximal de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère, fixé sur la base de connaissances scientifiques.

Dans le cas des particules en suspension l'objectif de qualité est de 50 microgrammes/m³ et la valeur limite est de 80 microgrammes/m³ [17].

I.7 Echantillonnage des aérosols

Il existe toute une série de méthodes de mesure pouvant servir à déterminer de manière sélective la grandeur des poussières en suspension ou certains de leurs composants. Parmi elles, notons les méthodes suivantes:

I.7.1 Méthodes gravimétriques manuelles

Les échantillons de poussière sont recueillis sur des filtres ou des feuilles; ils sont ensuite pesés après avoir été conditionnés à l'humidité et la température prescrite.

Parmi les méthodes gravimétriques manuelles, citons celles présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Méthodes gravimétriques manuelles

Instruments	Description
« High Volume Sampler » avec différentes têtes d'échantillonnage fixant les particules du flux d'air selon leur grandeur avant le prélèvement d'échantillons [18,19]	Appareils de mesure aspirant de grands volumes (env. 30 m ³ /h) à travers un filtre avec des têtes pour les PM ₁₀ , les PM _{2,5} ou les PM ₁ .
« Medium Volume Sampler » avec différentes têtes d'échantillonnage fixant les particules du flux d'air selon leur grandeur avant le prélèvement d'échantillons [20]	Appareils de mesure aspirant de petits volumes (env. 1 -3 m ³ /h) à travers un filtre.
Impacteurs en cascade [21]	Ils permettent de recueillir séparément des particules de différentes classes de taille. Les appareils à plusieurs paliers sont constitués de plaques trouées, dont les trous deviennent de plus en plus petits et derrière lesquelles sont placées des plaques qui reçoivent les impacts, sur lesquelles les particules sont séparées selon leur taille (inertie).

I.7.2 Procédés automatiques fonctionnant en quasi continu (moniteurs)

Ils utilisent d'autres principes de mesure qui génèrent un signal (quasi) continu pour la concentration massique. Lorsqu'on utilise ces appareils, il faut, à chaque emplacement, s'assurer de l'équivalence avec le procédé de référence ou définir un algorithme de conversion. Un problème fréquemment rencontré est la perte de composés volatils sur les filtres de collecte, qui sont légèrement chauffés pour éviter la condensation.

Tableau 4 : Méthodes gravimétriques automatiques

Instruments	Description
Jauges β [21]	Elles aspirent de l'air à travers un filtre et mesurent de manière continue ou à brefs intervalles l'absorption des rayons β .
TEOM Tapered Element Oscillating Microbalance [22]	Ces microbalances mesurent la modification de la fréquence de résonance du filtre oscillant chargé de particules. Avec les appareils plus anciens (où le filtre est à 50 °C), on a des pertes de masse moyennes.

D'autres appareils permettent de déterminer différentes caractéristiques des aérosols. Par exemple, la diffraction de la lumière peut être mesurée à l'aide d'un néphélomètre [23], la surface à l'aide d'un épiphaniomètre [24], le nombre de particules à l'aide d'un compteur de germes de condensation. La répartition granulométrique des particules, quant à elle, peut être mesurée à l'aide d'un analyseur différentiel de mobilité (DMA), d'un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) [25], d'un système de diffusion (DC), d'un système ELPI (Electric Low Pressure Impactor) ou d'un compteur de particules optique. Les informations concernant la composition chimique des particules sont obtenues par des analyses des échantillons de filtre, (voire en ligne, à l'aide de spectromètres de masse pour aérosols). Un appareil à tambour rotatif (Rotating Drum Impactor) [26] permet de recueillir avec une résolution temporelle élevée, des particules de différentes classes de taille pour des analyses subséquentes. Les techniques de microscopie ou de microanalyse, telles la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique à transmission (TEM) ou la microscopie à force atomique (AFM), permettent de caractériser la morphologie des particules isolées et d'en effectuer l'analyse chimique [27].

I.10 Techniques d'extractions de la fraction organique des aérosols

Différentes techniques d'extractions peuvent être employées pour extraire les composés organiques adsorbés sur les particules.

I.10.1 Extraction par Soxhlet

Inventée en 1879 par **Franz Von Soxhlet** cette méthode utilise des cycles répétés d'évaporation et de condensation du solvant. A chaque cycle, le solvant condensé est réchauffé par les vapeurs, passe dans un dispositif contenant l'échantillon solide et dissout les espèces solubles. Quand un certain niveau est atteint, la solution est renvoyée dans un ballon chauffé où le solvant est de nouveau évaporé ainsi commence un nouveau cycle. Le dichlorométhane est le solvant le plus utilisé [28], néanmoins des mélanges de solvants, tel que le mélange acétone dichlorométhane [29] ont fait leur preuve. L'influence du solvant sur l'extraction a été étudiée par Jonker et al [30].

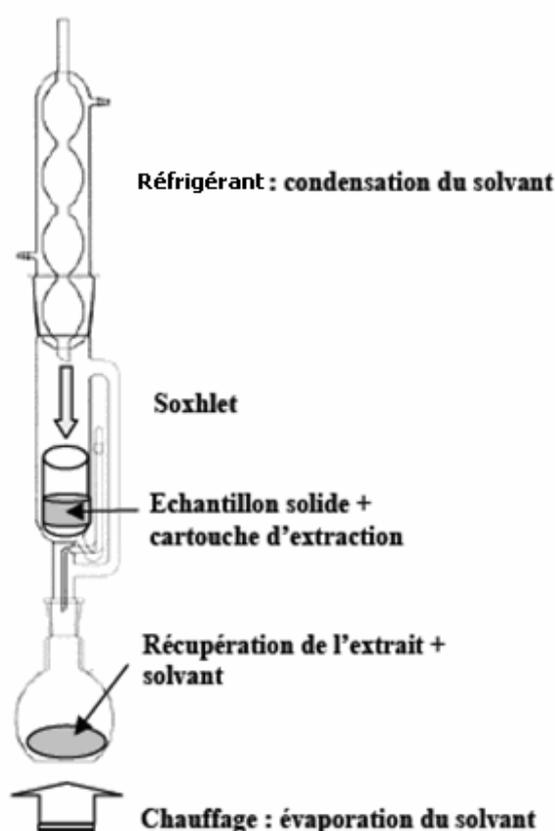


Figure 7 : Système d'extraction au Soxhlet

Le rendement de cette méthode est très variable. Il est compris entre 70 et 80% [31]. La forte interaction des HAPs avec la matrice carbonée peut jouer un rôle important sur l'efficacité de récupération. Ainsi **Soltys et al.** [32] indiquent la possibilité d'une récupération incomplète des

HAPs dans le cas d'une proportion importante de matière carbonée dans les cendres volantes. Cette méthode est simple à utiliser, peu coûteuse, et très populaire. Malheureusement, elle demande des temps d'analyse longs de 4 à 48 heures et des quantités relativement importantes de solvant (200 à 500 ml pour chaque filtre).

I.10.2 Extraction par Fluide Supercritique SFE

On utilise un fluide à l'état supercritique, en général du CO₂. Le fluide possède à la fois une viscosité similaire à celle du gaz en raison de son fort pouvoir diffusif et des propriétés de solvation d'un liquide, d'où une bonne capacité d'extraction. L'extrait obtenu est de qualité comparable à celui obtenu avec une extraction par solvant [33,34].

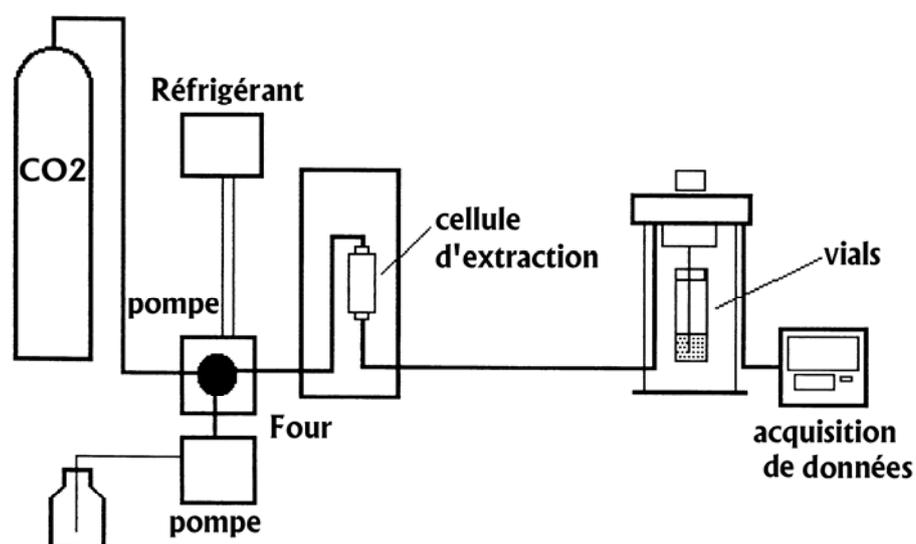


Figure 8 : Schéma du système d'extraction sous fluide supercritique [35]

I.10.3 Extraction par Micro Ondes

Le pouvoir énergétique des micro-ondes a été mis en évidence à la fin de la Seconde Guerre Mondiale (fin 1945), d'une façon anecdotique par un physicien, le Dr Spencer, suite à l'oubli de son sandwich sur un émetteur d'ondes. Alors que jusqu'ici, les micro-ondes étaient uniquement utilisées comme vecteur d'information, elles investirent les foyers puis les laboratoires de chimie dès les années 80.

Les premiers travaux utilisant les micro-ondes pour extraire des composés organiques ont été publiés par Ganzler et coll [36] en 1986. Depuis cette date, l'extraction assistée par micro-ondes a été le fruit de nombreuses recherches et de brevets.

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques UHF, centimétriques SHF et millimétriques EHF. Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent une bande de fréquences de trois décades allant de 300 GHz à 300 MHz voir figure 9. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 1 mètre. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm.

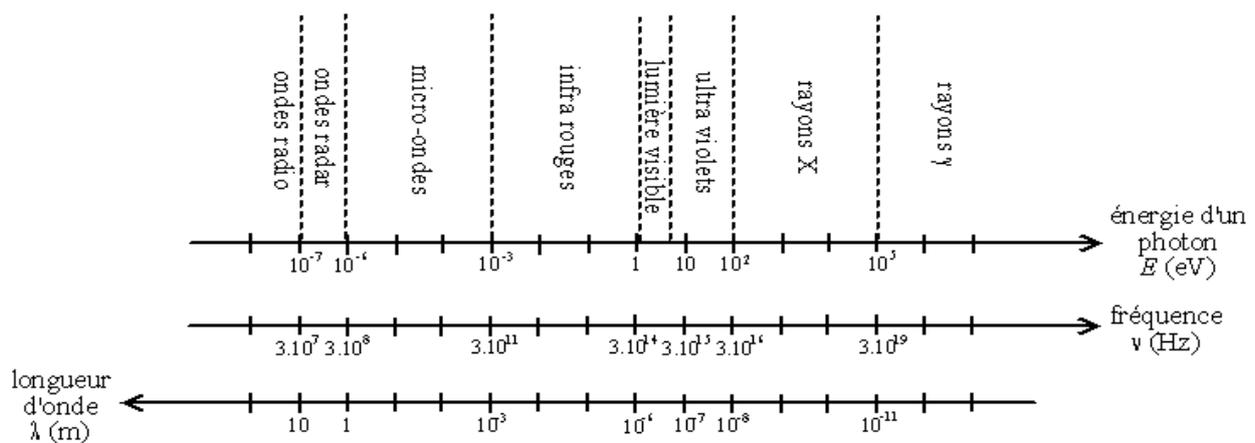


Figure 9: Echelle des fréquences

L'onde électromagnétique résulte de la combinaison d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B se propageant dans l'espace et variant dans le temps. La propagation de cette onde obéit, quelle que soit la nature du milieu, aux équations de Maxwell. Les applications de ces ondes sont nombreuses et très diverses : la détection électromagnétique ou radar, la poursuite des satellites, la mesure des dimensions d'un objet en cavités résonnantes, l'évaluation de la température par radiométrie, la mesure de l'humidité d'un matériau par le biais de ses caractéristiques, la télévision et les télécommunications par liaisons hertziennes et spatiales. Les applications énergétiques reposent sur le fait que l'onde est utilisée comme vecteur de puissance électromagnétique. Cette dernière catégorie est rencontrée aussi bien dans les foyers domestiques (chauffage, cuisson, décongélation) que dans l'industrie (séchage, réticulation, extraction).

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux

- le générateur micro-ondes,
- le guide d'onde,
- la cavité micro-ondes.

Les micro-ondes de forte puissance sont produites par des tubes à vide dont le plus habituel est le magnétron : il s'agit d'une diode thermoïonique composée d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode polarisée positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par le champ électrique continu E. Ce champ à haute tension est produit par une alimentation électrique à 50 Hz à partir du secteur redressé.

Le guide d'onde permet de convoier et de guider les ondes émises par le magnétron. Le guide est généralement un tube métallique ou un conducteur cylindrique dont la section droite est limitée par un contour fermé pouvant contenir d'autres contours. Sa génératrice sera choisie comme axe de propagation. Deux modes de propagation peuvent exister : le mode TM (transverse magnétique), ou bien, le mode TE (transverse électrique).

L'applicateur est une cavité fermée qui doit assurer le transfert de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron vers le matériau à traiter. Deux grandes catégories d'applicateurs existent : les applicateurs monomodes et les applicateurs multimodes. Un applicateur est dit monomode lorsque ses dimensions géométriques sont choisies de telle sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration de champ. L'énergie électromagnétique emprisonnée se réfléchit sur les parois et donne lieu à des ondes stationnaires. Ce type d'applicateur permet ainsi le contrôle précis du champ électrique, il est cependant réservé aux matériaux de petit volume. L'applicateur multi mode consiste en une cavité suffisamment grande afin qu'il existe plusieurs types de configurations de champ. Le champ électrique n'est pas stable comme dans une cavité monomode et sa distribution varie. On préfère donc utiliser des applicateurs multimodes pour le traitement des volumes importants, et des matériaux dont les paramètres électriques et magnétiques varient peu.

A ce jour le survol des méthodes d'extractions, montre que, même s'il est possible d'obtenir des rendements raisonnables du produit, par les méthodes classiques d'extraction, celles-ci sont limitées par le choix du solvant et comportent des durées d'extractions parfois très longues et des pressions et/ou des températures élevées qui risquent de dégrader la structure des composés à extraire. La technologie d'extraction avec solvant assistée par micro-ondes ESAM, s'applique dans les mêmes secteurs que les méthodes classiques. Cette technologie innovatrice et écologiquement rationnelle favorise le développement durable.

Le gradient thermique inversé, chauffage à coeur, caractéristique du chauffage par micro-ondes, est l'élément déterminant du succès de cette technologie.

Pour toute autre technique d'extraction, les taux de rendement reposent en la connaissance des paramètres influant sur la nature et la cinétique du transfert de masse du solide vers le solvant. Les paramètres les plus étudiés sont: le temps d'extraction, la température ou la pression pour les systèmes à récipient fermé, la puissance de micro-onde (PMO), la nature du solvant et le volume [37].

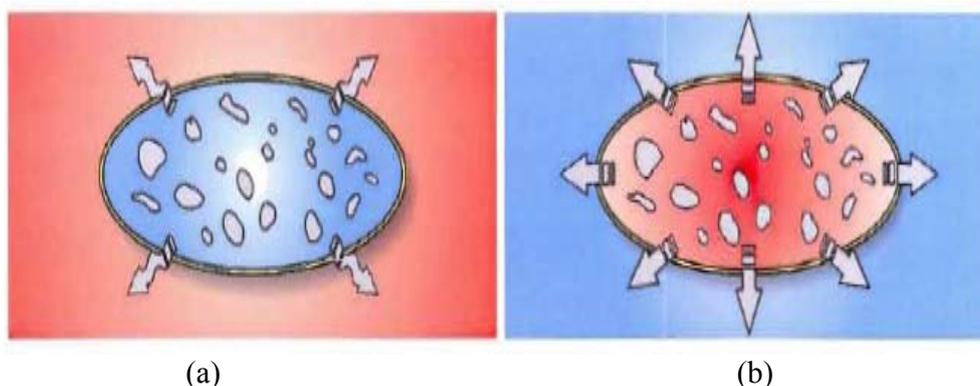


Figure 10 : (a) Extraction par la méthode classique, (b) Extraction assistée par MO

Le temps d'extraction est fonction de la puissance des micro-ondes et doit toujours être optimisé. Le temps d'extraction optimum varie avec la nature du solvant. Des temps de séjour prolongés, cherchant à maximiser le taux de rendement, peuvent occasionner la dégradation des produits [37].

La température dépend principalement de la nature du solvant d'extraction de la matrice. La température du solvant n'est pas régie par le point d'ébullition comme dans un chauffage conventionnel mais plutôt par les propriétés diélectriques du milieu. Un solvant tel que le méthanol ($\tan\delta = 0,659$) absorbant fortement de l'énergie dans le domaine des micro-ondes peut être facilement surchauffé quand il est irradié dans un réservoir scellé.

Sous ces conditions, sa température peut dépasser 100 °C au-dessus de sa température d'ébullition. Pour les liquides ioniques, des sauts de température de l'ordre de 200 °C en quelques secondes, peuvent être observés [38].

Le mécanisme du chauffage diélectrique repose sur le fait que les molécules polaires, telles que l'eau, ont des extrémités négatives et positives : ce sont des dipôles. En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique, qui tend à désorganiser l'alignement, a d'importance. Lorsque toutes les

molécules sont orientées, il apparaît un moment dipolaire global induit. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de fréquence f , les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire. L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique étant partiellement transformée en chaleur, l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interactions entre molécules (forces de liaison par pont hydrogène et forces de liaisons de Van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction produite, naît le dégagement de chaleur. La dissipation d'énergie par le produit peut être maximale si la fréquence du champ électrique est égale à la fréquence de relaxation. Le phénomène de relaxation correspond à l'apparition d'un déphasage entre l'oscillation du champ électrique et celui des dipôles. Les fréquences micro-ondes étant imposées, l'échauffement d'un produit avec une efficacité maximale est exceptionnel. Dans ce cas, une grande partie des molécules soumises à l'action du champ micro-ondes ne tournent pas avec le changement alternatif du champ mais frissonnent. L'extraction assistée par micro-ondes a connu de profonds changements, à l'heure où « rapidité », « efficacité », et « sélectivité » sont devenues les caractéristiques principales d'une bonne technique d'extraction.

Son principe réside dans l'interaction ondes-matière, transformant l'énergie électromagnétique en chaleur, induisant ainsi un chauffage direct in situ de la matrice. Cette technique ne convient pas aux grosses molécules, plus fragiles et qui peuvent se rompre sous l'effet du chauffage [39,40].

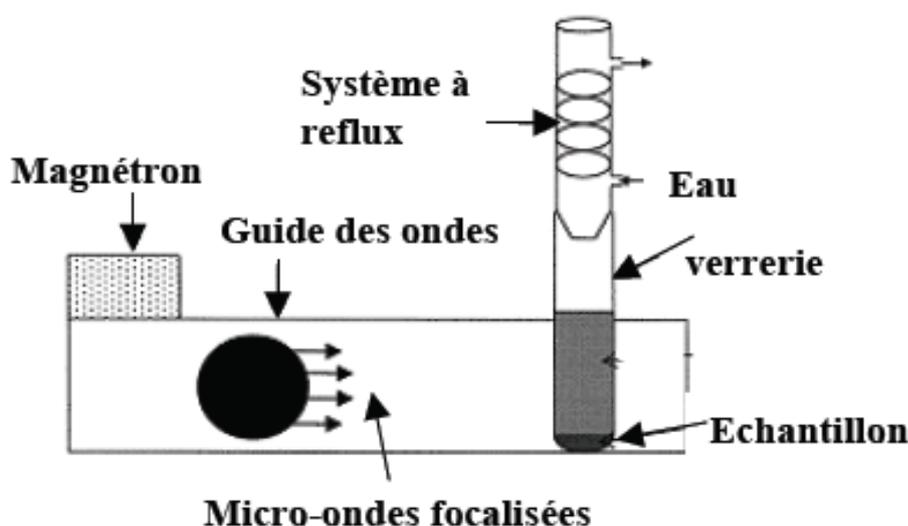


Figure 11 : Schéma de l'extraction par micro-ondes [41]

I.10.4 Extraction par ultrasons

Une agitation ultrasonique peut être employée pour délocaliser les espèces qui se trouvent dans les pores du substrat. Cette technique est principalement utilisée pour extraire les alcanes lourds par solubilisation dans l'hexane. Les travaux de **Gonze** [42], ont montré que les ultrasons favorisaient les réactions entre solides et liquides et faisaient apparaître des bulles de cavitation. Ces dernières sont la conséquence de l'action d'ondes de choc à grande vitesse provoquant des collisions entre les particules ce qui conduit à la solubilisation de la plupart des composés. [43,44].

I.10.5 Extraction par solvant accéléré ASE

Plus connu sous le nom **Accelerated Solvent Extractor (ASE)**, ce système automatisé d'extraction de composés organiques à partir de matrices solides ou semi solides accélère les processus traditionnels d'extraction en utilisant des solvants à des températures très élevées, maintenus à l'état liquide par une forte pression. La haute température déplace l'équilibre entre la matrice et les espèces adsorbées. Elle augmente leur solubilité et leur vitesse de diffusion dans la solution. De plus, elle diminue la viscosité du solvant en lui permettant de pénétrer dans les pores de la matrice [45]. Cette méthode a été appliquée avec succès pour l'analyse de la fraction soluble des suies produites par un moteur Diesel, permettant la quantification de 16 HAPs de la liste US-EPA, ainsi que des produits deutérés qui se forment suite à l'addition d'un traceur isotopique dans le fuel [46]. Cette méthode a une efficacité d'extraction similaire à la méthode Soxhlet. Elle est même supérieure pour les espèces de masse moléculaire plus élevée [47].

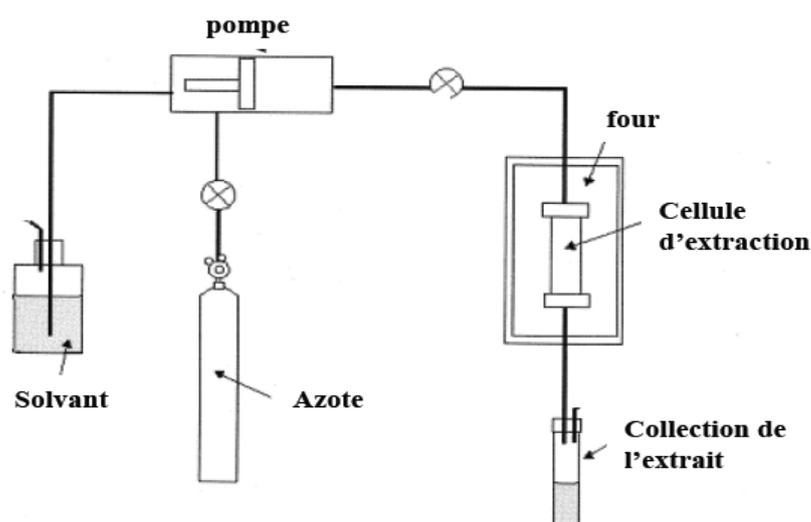


Figure 12: Schéma du système d'extraction accélérée au solvant [47]

Pour l'extraction des HAPs les particules solubilisées dans le solvant sont récupérées dans un flacon. Cette extraction se fait sous un flux d'azote [48]. Cette technique récente est maintenant reconnue par l'US-EPA pour l'extraction de micropolluants [49].

I.10.6 Comparaison entre les différentes techniques d'extraction

La comparaison entre les différentes techniques d'extraction est résumée dans le Tableaux ci-dessous : [32,35,37,44,48]

Tableau 5 : Comparaison des techniques d'extractions

Méthode d'extraction	Quantité de solvant	Temps d'extraction
Soxhlet	200 à 500 ml	3 à 48 heures
SFE	8 à 50 ml	30 à 120 minutes
Micro-ondes	25 à 50 ml	30 à 60 minutes
Ultrasons	100 à 300 ml	30 à 60 minutes
ASE	10 à 40 ml	12 à 18 minutes

Référence

- [1] Masclet P.
Pollution atmosphérique.
Edition Ellipses marketing SA 2005, 14-15.
- [2] Bliefert C, Perraud R.
Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets 1^{er} édition 2^e tirage.
Edition Deboek, 2003,111
- [3] Rosner F.
The Life of Moses Maimonides, a Prominent Medi Einstein Quart.
J.Biol. Med., 2002, 19:125-128.
- [4] Crutzen P.J.
On the Role of CH₄ in Atmospheric Chemistry: Sources, Sinks and Possible Reductions in Anthropogenic Sources.
Roy. Swed. Acad Sci, Ambio., 1995, 24: No. 1.
- [5] Masclet P.
Pollution atmosphérique.
Edition Ellipses marketing SA 2005, 13-14.
- [6] Jaffrezo J.L, Aymoz G, Cozic J.
Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpine valleys during summer and winter.
Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2005, 5: 2915-2925.
- [7] Masclet P, Cachier H.
Atmospheric particles. Physicochemical characteristics
Ana. Mag., 1998, 26:11-17.
- [8] Bliefert C, Perraud R.
Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets 1^{er} édition 2^e tirage.
Edition Deboek 2003,244.
- [9] Nisbet I.C.T, Lagoy P.K.
Toxic Equivalency Factors (Tefs) For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).
Regul. Toxicol.Pharm., 1992, 16:290-300.
- [10] Kanaly R. A, Harayama S.
Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria
J. Bacte., 2000, 182: No. 8, 2059–2067.
- [11] Arditi.M, Labroye G.
Rapport Annuel et Scientifique 2000
INERIS 2000,23.

- [12] Bliefert C, Perraud R.
Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets 1^{er} édition 2^e tirage.
Edition Deboek 2003,247.
- [13] Srivastava D.S, Mandhani A, Mittal R.D.
Genetic polymorphisms of cytochrome P450 CYP1A1 (*2A) and microsomal epoxide hydrolase gene, interactions with tobacco-users, and susceptibility to bladder cancer.
Arch. Toxicol., 2008, 82:633–639.
- [14] Hervé-Bazin B.
Les nano particules un enjeu majeur pour la santé au travail.
EDP Sciences, collection Avis d'Expert, 2007, 195.
- [15] Ferrario J.B, Deleon I.R, Tracy R.E.
Evidence for Toxic Anthropogenic Chemicals in Human Thrombogenic Coronary Plaques Arch.
Arch. Environ. Contain. Toxicol., 1985, 14: 529-534.
- [16] Miller A.T.
The role of oxygen in metabolic regulation Helgoland.
Marine Res., 1966, 14: 1-4.
- [17] Le décret exécutif n° 06-02 du 7 Dhou El Hidja 1426 correspondant au 7 janvier définissant les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique
2006 JORADP 2006, N°1, P3
- [18] Gambaro A, Manodori L, Moret I, Capodaglio G, Cescon P.
Determination of polychlorobiphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon.
Analisis Bioanal. Chem., 2004, 378:1806-1814.
- [19] Quiterio S.L, Arbilla G, Bauerfeldt G.F, Moreira J.C.
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Molecular Diagnostic Ratios in Airborne Particles (PM10) Collected in Rio de Janeiro, Brazil.
Water Air Soil Pollut., 2007, 179:79-92.
- [20] Y.S. Chung, J. Hwa Moon, Y. Ju Chung, S.Y. Cho, S.H. Kang
Study on air pollution monitoring in Korea using low volume air sampler by instrumental neutron activation analysis.
J. Radioanal. Nucl. Chem., 1999, 1: 79-94.
- [21] Mathé F, Houdret J.L, Galloo J.C, Guillermo R.
La mesure des particules en suspension dans l'air ambiant : Applications dans les réseaux français de surveillance de la qualité de l'air
Analisis. Mag., 1998, 26, 27-33.

- [22] Bulpitt S, Price M.
The composition of PM₁₀ as collected by a conventional teom, a modified teom and a partisol gravimetric monitor at a kerbside site in the north east of England.
Environ. Monitor. Asses., 2006, 121: 479–489.
- [23] Bushuev V.D, Naats I.E.
Estimate of spectral optical characteristics of aerosols from nephelometer measurements by the method of inverse light scattering.
J. Appl. Spectros. 1986, 48: n° 2, 247-278.
- [24] Maynard A.D, Kuempel E.D.
Airborne nanostructured particles and occupational health.
J. Nanopart. Res., 2005, 7: 587–614.
- [25] Japuntich D.A, Franklin L.M, Pui D.Y, Kuehn T.H, Kim S.C, Viner A.S.
A comparison of two nano-sized particle air filtration tests in the diameter range of 10 to 400 nanometers.
J. Nanopart. Res., 2007, 9:93–107.
- [26] Han J.S, Moon K.J, Ahn J.Y, Hong Y.D, Kim Y.J, Ryu S.Y, Cliff S.S, Cahill T.A.
Characteristics of ion components and trace elements of fine particles at goson, korea in spring time from 2001 to 2002.
Environ. Monitor. Asses., 2004, 92: 73–93.
- [27] Nichols W.T, Malyavanatham G, Henneke D.E, Brock J.R, Becker M.F, Keto J.W, Glicksman H. D.
Gas and pressure dependence for the mean size of nanoparticles produced by laser ablation of flowing aerosols.
J. Nanopart. Res., 2000, 2: 141–145.
- [28] Schmeck T, Wenclawiak B.W.
Sediment Matrix Induced Response Enhancement in the Gas Chromatographic–Mass Spectrometric Quantification of Insecticides in Four Different Solvent Extracts from Ultrasonic and Soxhlet Extraction.
Chromatographia, 2005, 62:159-165.
- [29] Ladji R, Yassaa N, Cecinato A, Meklati B. Y.
Seasonal variation of particulate organic compounds in atmospheric PM₁₀ in the biggest municipal waste landfill of Algeria.
Atmos. Res., 2007, 86: 249–260.
- [30] Jonker M.T.O, Koelmans A.A.
Extraction of polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and sediment: Solvent Evaluation and implications for Sorption Mechanism.
Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 4107-4113.
- [31] Pointet, K.; Renou-Gonnord, M. F.; Milliet, A.; Jaudon, P.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1997, 134: 133–140

- [32] Soltys P.A, Mauney T, Natusch D.F.S, Schure M.R.
Time resolved solvent extraction of coal fly ash: retention of benzo(a)pyrene by carbonaceous components and solvent effects.
Environ. Sci. Technol, 1986, 20: 175-180.
- [33] Chiappini L, Perraudin E, Durand-Jolibois R, Doussin J. F.
Development of a supercritical fluid extraction–gas chromatography–mass spectrometry method for the identification of highly polar compounds in secondary organic aerosols formed from biogenic hydrocarbons in smog chamber experiments.
Anal. Bioanal. Chem., 2006, 386:1749–1759.
- [34] Jones C.C, Chughtai A.R, Murugaverl B, Smith D.M.
Effects of air/fuel combustion ratio on the polycyclic aromatic hydrocarbons content of carbonaceous soots from selected fuels.
Carbon, 2004, 42: 2471-2484.
- [35] Dean J.R., Xiong G.
Extraction of organic pollutants from environmental matrices : selection of extraction technique.
Trends Anal. Chem., 2000, 19: 553-564.
- [36] Ganzler K, Salgo A, Valko K.
A novel sample preparation method for chromatography.
J. Chromatogr. A. 1986, 371: 299-306.
- [37] Camel V.
Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples.
Trends Anal Chem., 2000, 19: 229-248.
- [38] Kappe. O.
Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis.
Angew Chem Int Ed., 2004, 43: 6250-6284.
- [39] Iglesias M.P, L.Mahía P, Blanco E.V, Lorenzo S.M, Rodríguez D.P, Fernández E.F.
Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples.
Fresenius J. Anal. Chem., 2000, 367:29–34.
- [40] Iglesias M.P, Mahía P.L, Blanco E.V, Lorenzo S.M, Rodríguez D.P.
Comparison between soxhlet, ultrasonic and Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples.
Fresenius Envir. Bull., 2000, 9: 17-22.
- [41] Camel V.
Microwave assisted solvent extraction of environmental samples.
Trends Anal. Chem., 2000, 19: 229-248.

- [42] Gonze E.
Design and characteristization of high-frequency ultrasonic reactors for wastewater treatment.
Recent. Res. Deel. Chemical. Eng., 2000, 4:137-160.
- [43] Aranguiz I, Barona A, Gurtubai L.
Chemical Analyses After Consecutive Extraction Of Inorganic Components In Suspended Particulate Matter In Bilbao (Spain).
Water, Air, Soil Pollution, 2002, 134: 41–55
- [44] Shauer C, Niessner R, Poschl U.
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urbain Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends Chemical Degradation , and Sampling Artifacts.
Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 2861-2868.
- [45] Turrio-Baldassari L, Battistelli C.L, Iameceli A.L.
Evaluation of the efficiency of extraction of PAHs from diesel particulate matter with pressurized solvents
Anal. Bioanal. Chem., 2003, 375: 589-595.
- [46] Lambaert K, Le Moyne L, Taedieu de Maleissye J, Amouroux J.
Experimental studdy of PAH in engine soot by isotopic tracing.
Comb. Sci. Technol., 2006, 178: 707-778.
- [47] Björklung E., Nilsson T., Bowadt S.
Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis.
Trends Anal. Chem., 2000, 19: 434-445.
- [48] Olivella M. A.
Trace analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter by accelerated solvent extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry
Anal. Bioanal. Chem., 2005, 383:107–114.
- [49] U.S. Environmental Protection Agency US-EPA SW-846 method 8080 Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) 1999

Chapitre II

Etude comparative des techniques d'échantillonnage des Aérosols

II.1 Introduction

Les maladies broncho-pulmonaires aiguës et chroniques ont pour cause des émissions de poussières. À côté de ces effets d'irritations aiguës, allergisantes et fibrotoxiques, les propriétés cancérigènes des poussières de bois et de fibre comme l'amiante revêtent une grande importance. Des composés présents de façons ubiquitaire tels que les HAPs, les PCBs et les PCDD/PCDFs se condensent aussi sur les particules [1].

II.2 Technique préliminaire

L'analyse des espèces chimiques présentes dans la phase particulaire est très complexe compte tenu de la multitude des composés présents et de leurs très faibles concentrations dans l'atmosphère (de l'ordre du pg/m^3). Un soin particulier est apporté au nettoyage du matériel utilisé comme les filtres, les porte filtres, la verrerie, les seringues etc...

Les artefacts liés aux prélèvements de la matière organique particulaire sont complexes. L'identification et la détermination quantitative des différentes erreurs possibles lors de la collecte font encore l'objet afin de mieux les appréhender, de débats au sein de la communauté scientifique malgré les nombreuses études menées.

Les filtres en fibre de quartz retiennent les particules par des forces de Van der Waals, des phénomènes d'interactions électrostatiques et des liaisons intermoléculaires. La rétention de particules sera d'autant plus efficace que la vitesse de passage de l'air sera faible [2].

L'extraction de la composante organique de l'aérosol doit se faire rapidement, pour éviter toute évolution de la matière recueillie.

Dans le cadre de notre étude, les filtres sont stockés dans des boites de pétri spécifiques, emballées à leur tour par un film en aluminium. Les filtres de la HVS sont pliés sur deux faces, impactées l'une sur l'autre, emballés par un film en aluminium et scellés dans une gaine en polyéthylène. Ainsi conditionnés, les filtres sont conservés dans le congélateur à -20°C dans l'attente de l'étape d'extraction.

II.3 Site d'échantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé à Bouzaréah, située dans la banlieue algéroise, au (11^{ème} arrondissement) sur les hauteurs d'Alger. Cette ville compte plus de 200 000 habitants et surplombe Bab el Oued et est caractérisée par son intense trafic routier et ses nombreuses stations de bus.

Le site du Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER) de Bouzareah a été choisi pour l'échantillonnage au vu de sa proximité de la zone urbaine ainsi que de son

voisinage de la forêt de Baïnem où une très faible activité industrielle caractérise ce site spécifique de l'algérois. Les prélèvements sont effectués à 140 mètres de la route et à 4 mètres de hauteur (sur la terrasse de la bibliothèque du site). Sa position géographique est de 3°01'59.02" de longitude Est et 36°47'50.48" de latitude. Son altitude est de 335 mètres.

II.4 Echantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé pendant 24h, durant quinze jours en utilisant trois types de pompes de prélèvement, treize échantillons ont été collectés pour chaque technique.

- Une pompe à grand volume, (High Volume Sampler HVS) de type TISCH Environmental, Inc modèle TE-6070, avec un débit moyen de 988 L/min, équipée d'un sélecteur de taille PM₁₀, (qui ne laisse passer que les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm et qui seront collectées sur des filtres en fibre de quartz de 20,3 cm de largeur et de 25,4 cm de longueur).
- La deuxième pompe à volume moyen (MVS) de type Air Cadet modèle 7059-62 (Cole Parmer instrument Vernon Hills, Illinois USA), avec un débit moyen de 14,8 L/min équipée d'un sélecteur de taille PM₁₀ qui ne laisse passer que les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm, et qui seront collectées sur des filtres en fibre de quartz circulaire de 47 mm de diamètre. Le dispositif est relié à un compteur de gaz afin de mesurer le volume d'air absorbé.
- La troisième pompe utilisée est à volume moyen (MVS) de type Gast (MFG Corp Michigan USA) modèle DDA-PLOB-PD avec un débit de 39 L/min, dotée d'un porte filtre qui va collecter toutes les particules en suspension (Total Suspend Particule (TSP)) sur des filtres en fibre de quartz circulaire de 47 mm de diamètre.

II.5 Extraction

L'extraction en continu par solvant, durant 16 heures avec le mélange Dichlorométhane-Acétone (DCM-ACE, 4:1 v/v, 125 mL), est réalisée sur les différents filtres, en utilisant un microsoxhlet. Avant l'extraction, 10 µL de solution de toluène contenant des concentrations connues des étalons internes suivants : Anthracène-d₁₀ et Benzo(a)Anthracène-d₁₂ est mélangé avec les aérosols contenus dans le filtre à échantillon [3].

II.6 Concentration

Le produit d'extraction est concentré dans le Kuderna-Danish jusqu'à l'obtention d'un volume moyen de 1 ml. Ce volume est ensuite concentré à température ambiante en utilisant un faible jet d'azote jusqu'à l'obtention d'un volume de 250 µl [4].

II.7 Purification

La majeure partie de chaque extrait (4/5 du total) est éluée à travers une colonne de type Brockman I, (Aldrich Chimica, Milan, Italie), de diamètre interne égal à 1 cm et de 20 cm longueur. La colonne est remplie d'oxyde d'aluminium neutre (Al₂O₃), partiellement désactivé au laboratoire avec 1,5 % d'eau ultra pure pour séparer les composés polaires des espèces aliphatiques apolaires et les HAPs. Deux fractions sont alors collectées en éluant l'extrait respectivement avec l'iso-octane et le Dichlorométhane DCM.

L'extrait restant (1/5 du total) est estérifié afin de transformer les acides en esters méthyliques correspondants. Pour cela, un mélange de trifluorure de bore (BF₃) dans un excès de méthanol est ajouté au résidu sec et la solution est portée à 60°C pendant 15 min. Après l'évaporation du méthanol, le résidu est dissous dans le DCM et purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (même type que celle décrite plus haut). Les dérivés méthylés des acides sont élués par le DCM. La procédure pré analytique utilisée est récapitulée dans l'organigramme suivant :

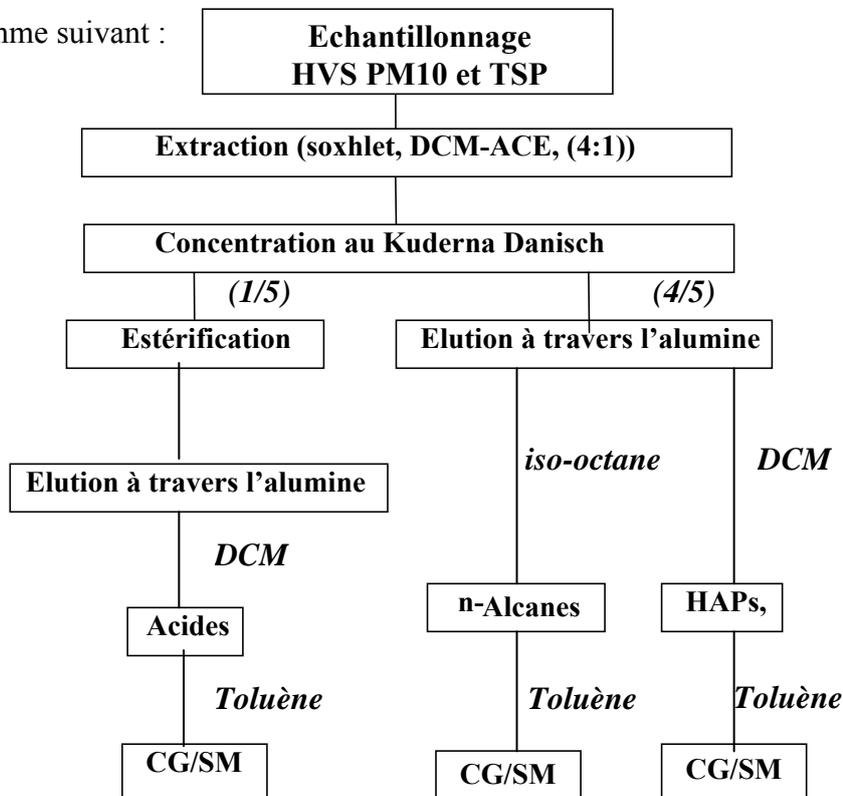


Figure 13 : Organigramme de la procédure analytique [3]

II.8 Analyse

L'analyse qualitative et quantitative des *n*-alcane, des acides *n*-alcanoïques et des HAPs et des HAPs méthylés est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse dans le mode impact électronique. L'appareil GC/MSD utilisé est de marque Agilent, GC HP 6890 plus MSD HP 5973 A en présence d'un injecteur automatique autosampler ALS HP7683 B.

Les *n*-alcane et les acides *n*-alcanoïques sont analysés en mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current) alors que les HAPs et leurs dérivés méthylés sont caractérisés en mode de sélection d'ions (SIM, Selected Ion Mass). Les analyses ont été effectuées selon les conditions opératoires suivantes [3] :

Tableau 7 : Condition d'analyse par GC/MS

	n-Alcane	HAPs	n-Alcanoïques
Colonne	HP5MS 30m x 0.25mm x 0.25µm		
Température initiale (°C)	80	80	80
Temps (min)	2	2	2
Palier 1 (°C/min)	20	20	20
Température finale 1 (°C)	170	170	170
Temps (min)	2	2	2
Palier 2 (°C/min)	4	4	4
Température finale 2 (°C)	280	280	280
Temps (min)	15	15	30
Température de l'injecteur °C	250	250	250
Mode d'injection	Sans division	Sans division	Sans division
Débit du gaz vecteur He (ml/min)	0.7	0.7	0.7
Energie d'ionisation (eV)	70	70	70
Mode d'analyse	Scan	Sim	Scan

L'analyse qualitative des HAPs est établie par combinaison des ions moléculaires ($m/z = M$), des ions fragments ($m/z = M-1$) et des ions isotopiques ($m/z = M+1$). Tous les étalons internes ont été identifiés à partir de leurs ions moléculaires.

Les alcane sont identifiés à partir de leurs ions fragments caractéristiques. Le pic de base est à m/z 57. Les autres fragments diffèrent de 14 unités (CH_2) (exemple: 43, 57, 71, 85, etc...).

Les esters méthyliques sont identifiés à partir de leur pic de base à $m/z = 74$ (dû au réarrangement de McLafferty et au clivage de la liaison en α du groupement carbonyle), ainsi qu'aux pics à $m/z = 87$ dû à la coupure homolytique en β du groupement carbonyle.

II.9 Résultats et discussion

L'analyse qualitative de l'aérosol de Bouzareah, prélevé par les trois techniques d'échantillonnage a permis l'identification de trois familles de composés (alcanes, acides, HAPs) telle que reportée dans les Tableaux (8-10).

Tableau 8: Temps de rétention des *n*-alcanes identifiés

Composés	Symbole	Formule	tr (min)
Tétradécane	C ₁₄	C ₁₄ H ₃₀	8,44
Pentadécane	C ₁₅	C ₁₅ H ₃₂	9,30
Hexadécane	C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄	11,20
Heptadécane	C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	12,92
Phythane	Phy	C ₁₉ H ₄₀	12,96
Octadécane	C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	14,90
Pristane	Pri	C ₂₀ H ₄₂	15,10
Nonadécane	C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	16,97
Eicosane	C ₂₀	C ₂₀ H ₄₂	19,09
Héniacosane	C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	21,22
Docosane	C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆	23,34
Tricosane	C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	25,40
Tétracosane	C ₂₄	C ₂₄ H ₅₀	27,42
Pentacosane	C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	29,37
Héxacosane	C ₂₆	C ₂₆ H ₅₄	31,26
Heptacosane	C ₂₇	C ₂₇ H ₅₆	33,09
Octacosane	C ₂₈	C ₂₈ H ₅₈	34,86
Nonacosane	C ₂₉	C ₂₉ H ₆₀	36,60
Triacontane	C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂	38,53
Hentriacontane	C ₃₁	C ₃₁ H ₆₄	40,82

Suite du Tableau 8: Temps de rétention des *n*-alcanes identifiés

Dotriacontane	C ₃₂	C ₃₂ H ₆₆	43,54
Tritriacontane	C ₃₃	C ₃₃ H ₆₈	45,60
Tétratriacontane	C ₃₄	C ₃₄ H ₇₀	47,99

Tableau 9: Temps de rétention des acides *n*-alcanoïques estérifiés identifiés

Composés	Symbole	Formule	tr (min)
Acide décanoïque	A ₁₀	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	7,75
Acide undécanoïque	A ₁₁	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	8,75
Acide dodécanoïque	A ₁₂	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	10,16
Acide tridécanoïque	A ₁₃	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	12,67
Acide tétradécanoïque	A ₁₄	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	13,45
Acide pentadécanoïque	A ₁₅	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	15,43
Acide hexadécanoïque	A ₁₆	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	17,60
Acide heptadécanoïque	A ₁₇	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	19,67
Acide octadécanoïque	A ₁₈	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	21,90
Acide nonadécanoïque	A ₁₉	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	23,93
Acide écosanoïque	A ₂₀	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	26,09
Acide hénéicosanoïque	A ₂₁	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	28,00
Acide docosanoïque	A ₂₂	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	30,05
Acide tricosanoïque	A ₂₃	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	31,82
Acide tétracosanoïque	A ₂₄	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	33,76
Acide pentacosanoïque	A ₂₅	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	35,40
Acide hexacosanoïque	A ₂₆	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	37,29
Acide heptacosanoïque	A ₂₇	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	39,26
Acide octacosanoïque	A ₂₈	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	41,73
Acide nonacosanoïque	A ₂₉	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	44,55
Acide triacontanoïque	A ₃₀	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	48,27

Tableau 10: Temps de rétention des HAPs identifiés

Composés	Symbole	Formule	Masse (g/mole)	tr (min)
Naphtalène	NAP	C ₁₀ H ₈	128	6,16
2-Méthylnaphtalène	2-Me-NA	C ₁₁ H ₈	142	7,23
1-Méthylnaphtalène	1-Me-NA	C ₁₁ H ₈	142	7,42
1,3-Diméthylnaphtalène	1,3-DiMe-NA	C ₁₂ H ₁₂	156	8,65
Acénaphtylène	ACY	C ₁₂ H ₈	152	9,35
Acénaphène	ACE	C ₁₂ H ₁₀	154	9,91
Fluorène	FL	C ₁₃ H ₁₀	166	11,34
Phénanthrène	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178	15,19
Anthracène	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178	15,44
méthyl-Phénanthrène	Me-PHE	C ₁₅ H ₁₂	192	17,63
méthyl-Anthracène	Me-ANT	C ₁₅ H ₁₂	192	18,51
diméthyl-Phénanthrène	DiMe-PHE	C ₁₆ H ₁₄	206	18,54
diméthyl-Anthracène	DiMe-ANT	C ₁₆ H ₁₄	206	20,18
Fluoranthène	FA	C ₁₆ H ₁₀	202	21,08
Pyrène	PYR	C ₁₆ H ₁₀	202	22,16
méthyl-Pyrène	Me-PYR	C ₁₇ H ₁₂	216	26,23
Benzo(a)anthracène	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228	28,91
Chrysène	CHY	C ₁₈ H ₁₂	228	29,15
Benzo(b)fluoranthène	BbFA	C ₂₀ H ₁₂	252	34,55
Benzo(k)fluoranthène	BkFA	C ₂₀ H ₁₂	252	34,89
Benzo(j)fluoranthène	BjFA	C ₂₀ H ₁₂	252	35,26
Benzo(e)pyrène	BeP	C ₂₀ H ₁₂	252	35,76
Benzo(a)pyrène	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252	36,06
Pérylène	PER	C ₂₀ H ₁₂	252	36,32
Indéno(1,2,3-cd)fluoranthène	IFA	C ₂₂ H ₁₂	276	40,23
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IPY	C ₂₂ H ₁₂	276	43,00
diBenzo(ah)anthracène	DBA	C ₂₂ H ₁₄	278	43,42
Benzo(ghi)perylène	BghiPE	C ₂₂ H ₁₂	276	44,69
Anthanthrène	ATA	C ₂₂ H ₁₂	276	48,17
diBenzo(al)pyrène	DBalPY	C ₂₄ H ₁₄	302	55,00
dibenzo(ae)pyrène	DBaePY	C ₂₄ H ₁₄	302	55,82
Coronène	CO	C ₂₄ H ₁₂	300	57,96

II.9.1 Les *n*-alcanes

Vingt et un *n*-alcanes à chaîne linéaire allant de C₁₄ à C₃₄ ont pu être identifiés et quantifiés dans l'aérosol de Bouzareah. Les présences du Phytane et du Pristane (dédoublé du C₁₇ et du C₁₈) ont été mises en évidence. L'existence d'un mélange complexe non résolu (UCM, Unresolved Complex Mixture), caractéristique de l'émission liée à la combustion des corps pétroliers, a été observée dans les profils chromatographiques des différents filtres d'échantillonnages, comme le montre le chromatogramme ci-dessous, à titre d'exemple.

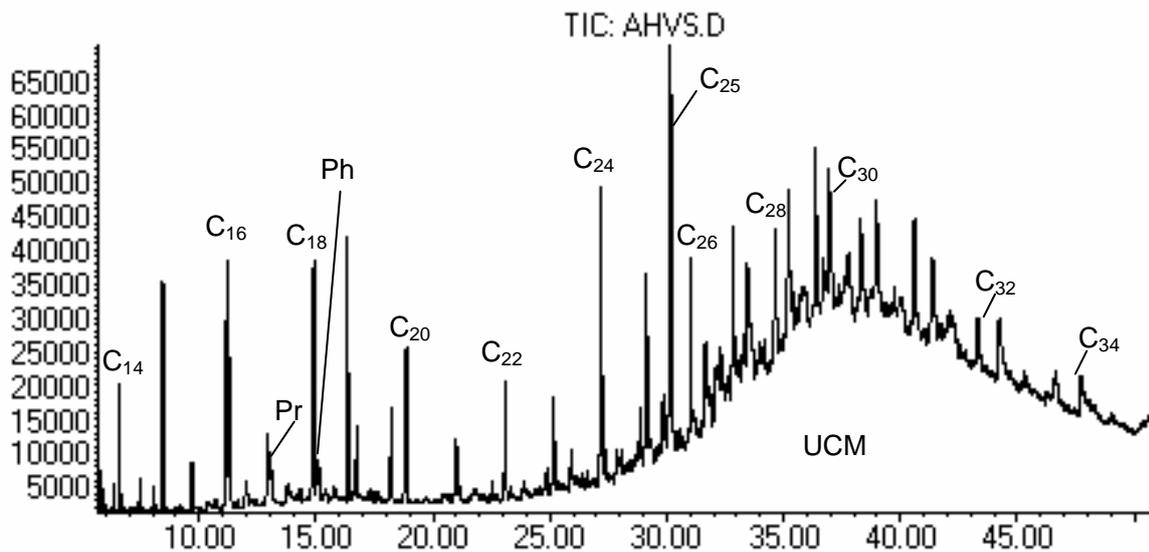


Figure 14: Profil chromatographique des *n*-alcanes

L'aérosol de Bouzareah est caractérisé par la présence de *n*-alcanes allant de C₁₄ à C₃₄ avec une prédominance du C₂₅. Les concentrations moyennes totales des *n*-alcanes sont de 23,6 ng/m³ pour les filtres d'échantillonnage par la pompe à débit moyen (MVS) munie d'un sélecteur de taille PM₁₀ et de 35,8 ng/m³ pour les filtres d'échantillonnage par la pompe à haut débit (HVS). Les filtres d'échantillonnage par la pompe à débit moyen munie d'une tête TSP donnent une concentration moyenne totale de 45,5 ng/m³.

Les trois techniques d'échantillonnage donnent des profils de distribution des hydrocarbures aliphatiques (Figure 12) semblables à ceux observés dans les sources anthropogéniques. Les alcanes C₂₄ et C₂₅ sont les plus abondants. Le pentacosane est le plus concentré : sa teneur est de 5,56 ng/m³ pour la HVS et de 4,09 ng/m³ pour la PM₁₀. Les *n*-alcanes sont des composés primaires ; ils ont été mis en évidence dans tous les milieux, qu'ils soient urbains [5,6] continentaux [7], marins [8,9] ou polaires [10]. L'ubiquité des *n*-alcanes résulte de leurs sources à la fois naturelle et anthropique. Les *n*-alcanes les plus abondants dans les cires végétales ont des chaînes carbonées préférentiellement >C₂₀ et sont dominés par les composés

C₂₇, C₂₉, C₃₁ et C₃₃ [11]. Ils présentent également une prédominance très marquée en alcanes à nombre impair de carbone. Les concentrations moyennes des *n*-alcanes individuels enregistrées à Bouzareah lors de cette étude sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 11: Concentrations moyennes individuelles (ng/m³) des *n*-alcanes identifiés.

Composés	HVS-PM ₁₀	MVS-PM ₁₀	MVS-TSP
C ₁₄	0,4	0,3	0,6
C ₁₅	0,1	0,1	0,2
C ₁₆	0,5	0,4	0,6
C ₁₇	1,0	0,8	1,3
C ₁₈	1,1	0,9	1,6
C ₁₉	1,0	0,8	1,3
C ₂₀	3,7	2,6	5,1
C ₂₁	1,6	1,0	2,3
C ₂₂	3,4	2,1	4,1
C ₂₃	3,4	2,3	4,3
C ₂₄	4,3	2,9	5,7
C ₂₅	5,6	4,1	7,6
C ₂₆	1,8	0,9	2,3
C ₂₇	1,8	0,8	1,8
C ₂₈	1,4	0,7	1,5
C ₂₉	1,4	0,8	1,4
C ₃₀	0,8	0,4	0,8
C ₃₁	1,2	0,8	1,2
C ₃₂	0,6	0,4	0,7
C ₃₃	0,5	0,4	0,6
C ₃₄	0,3	0,2	0,3
Total	35,8	23,6	45,5
CPI	0,96	1,03	0,96

Le CPI (Carbon Preference Index) est un outil de diagnostic utilisé pour identifier les sources naturelles et/ou anthropiques. Le CPI se définit, pour les alcanes, comme le rapport de la somme des concentrations des composés à nombre impair de carbones sur celle à nombre pair de carbones. Le CPI a été calculé selon la formule suivante :

$$\text{CPI} = \frac{\sum(C_{15}-C_{33})}{\sum(C_{14}-C_{32})}$$

Il est de l'ordre de 6-8 [12] pour une source typiquement végétale. En revanche, les alcanes identifiés pour les produits pétroliers ne montrent aucune parité particulière CPI=1 avec un C_{\max} compris entre le C_{16} et C_{27} [13].

Le calcul du CPI pour les trois techniques d'échantillonnages a donné des valeurs très proches de 1 ce qui confirme le caractère anthropogénique de la source des émissions.

L'histogramme de la Figure 15 représente les concentrations moyennes individuelles des n -alcanes pour chaque technique d'échantillonnage employée au cours de cette étude.

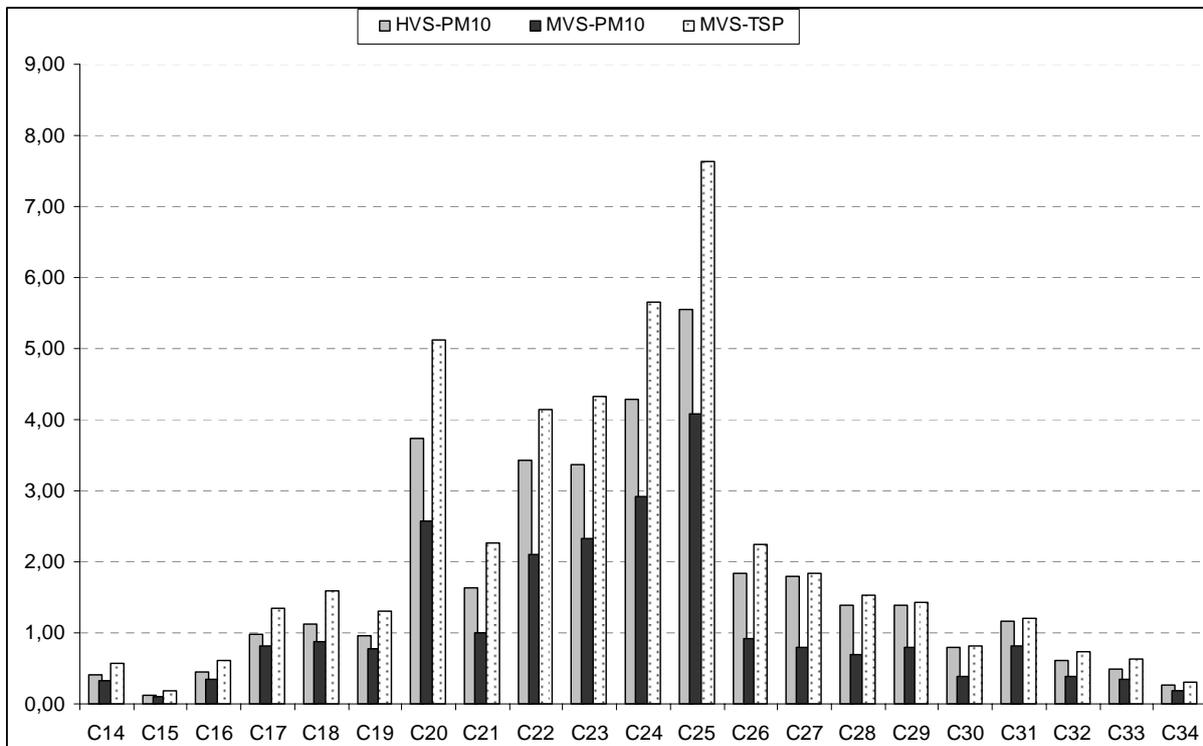


Figure 15: Histogramme des n -alcanes

Le profil de distribution des n -alcanes est identique pour les trois techniques d'échantillonnages, ce qui veut dire que le volume d'air aspiré n'influe pas sur l'analyse.

L'utilisation d'un sélecteur de taille type PM_{10} apporte une grande différence par rapport au TSP. Cela est dû à la collecte totale des aérosols sans discrimination de taille.

La présence des n -alcanes dans l'aérosol de Bouzareah avec un UCM (Unresolved Complex Mixture) et un C_{\max} à C_{25} nous permet de distinguer la contribution de la source

Anthropogénique. Puisqu'il s'agit de combustion de produits pétroliers on peut conclure que ces polluants particuliers proviennent essentiellement de sources pétrogéniques.

II.9.2 Les Acides *n*-alcanoïques

Les acides *n*-alcanoïques représentent la famille organique la plus abondante dans l'aérosol atmosphérique de Bouzareah. Les acides *n*-alcanoïques allant de A₁₀ à A₃₀ ont été identifiés d'une part par leurs temps de rétention obtenus à partir d'un mélange d'étalons purs et d'autre part à partir de leurs ions caractéristiques fournis par la spectrométrie de masse. Ces acides saturés sont associés aux acides normaux à même nombre d'atomes de carbone mono ou polyinsaturés, essentiellement pour les A₁₆ et A₁₈. Cela se distingue dans les profils chromatographiques par la grande abondance des acides A₁₆ et A₁₈.

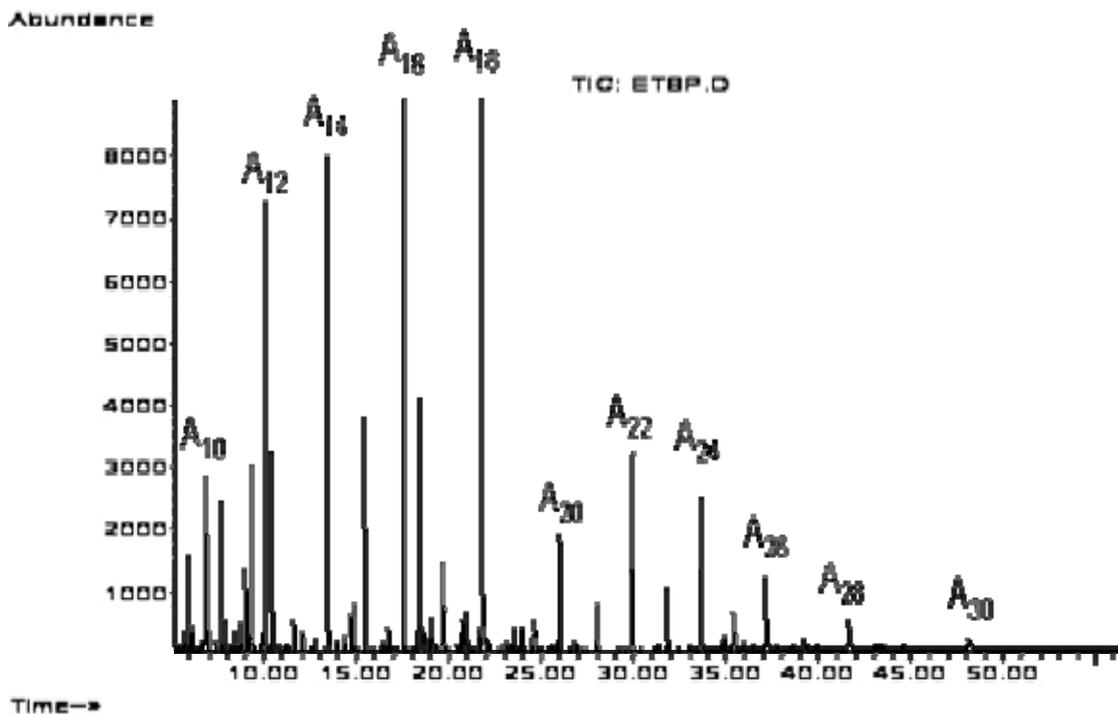


Figure 16: Profil chromatographique des acides *n*-alcanoïques.

On remarque dans le chromatogramme figure 16 que les acides à nombre pair d'atomes de carbone sont majoritaires et que les acides A₁₂, A₁₄, A₁₆ et A₁₈ sont les plus abondants, leurs teneurs représentant 66% de la teneur totale des acides gras saturés. Ces observations donnent une indication importante sur la source d'émission.

La combustion de la biomasse conduit à une émission dominée par le A₁₆ [14,15]. L'activité microbienne révèle quant à elle, une prédominance des acides A₁₂ à A₁₉ avec une émission

directe [16]. La combustion de produits pétroliers est caractérisée par les acides A₈ à A₂₁ sans parité particulière [13].

Les concentrations moyennes individuelles des acides *n*-alcanoïques enregistrées à Bouzaréah sont reportées dans le Tableau 12

Tableau 12: Concentrations moyennes individuelles (ng/m³) des *n*-alcanoïques identifiés.

Composés	HVS-PM ₁₀	MVS-PM ₁₀	MVS-TSP
A ₁₀	3,8	3,1	4,6
A ₁₁	0,2	0,2	0,3
A ₁₂	1,3	1,1	1,8
A ₁₃	0,2	0,1	0,3
A ₁₄	0,7	0,6	0,9
A ₁₅	0,3	0,2	0,4
A ₁₆	47,9	36,4	60,3
A ₁₇	6,0	4,7	7,9
A ₁₈	22,0	21,6	29,7
A ₁₉	2,4	1,9	3,0
A ₂₀	1,2	0,9	1,5
A ₂₁	3,3	2,5	3,8
A ₂₂	4,4	3,2	5,1
A ₂₃	0,3	0,2	0,4
A ₂₄	2,0	1,6	2,4
A ₂₅	3,9	3,3	5,0
A ₂₆	3,9	3,2	5,0
A ₂₇	1,4	1,1	1,7
A ₂₈	2,1	1,3	2,2
A ₂₉	0,8	0,6	0,9
A ₃₀	3,2	2,3	3,8
Total	111,3	90,1	140,7

Les concentrations totales des *acides n*-alcanoïques varient de 90,1 ng/m³ à 140,7 ng/m³ selon la technique de piégeage mise en jeu.

Le profil des barres groupées figure 17 des *acides n*-alcanoïques illustre la contribution de chaque acide dans l'aérosol de Bouzareah, pour mieux distinguer les sources d'émissions et l'influence de la technique d'échantillonnage.

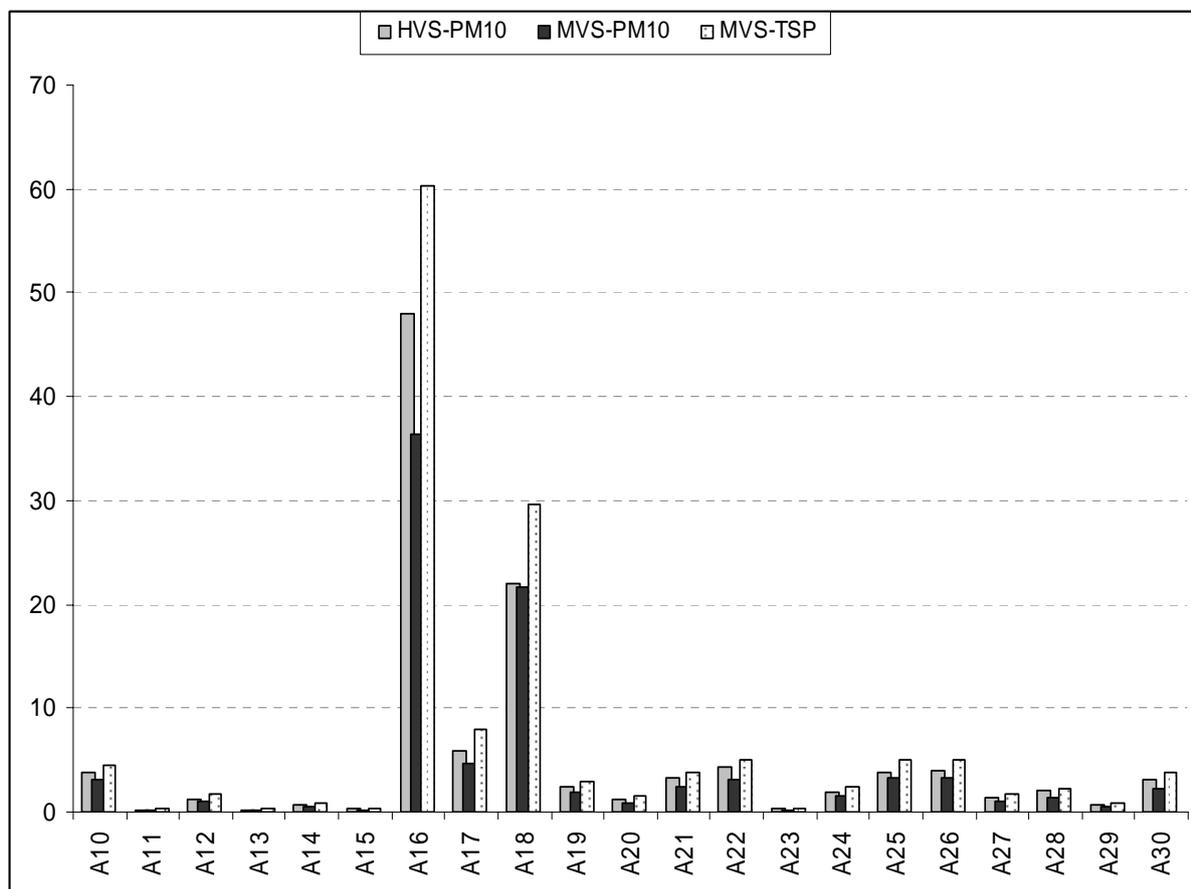


Figure 17: Histogramme des acides *n*-alcanoïques

On remarque que le profil de distribution est identique pour les trois techniques d'échantillonnage étudiées. L'acide hexadécanoïque est majoritaire pour les trois techniques. Sa teneur est de 47,9 ng/m³ pour le HVS-PM₁₀, de 36,4 ng/m³ pour le MVS-PM₁₀ et de 60,3 ng/m³ pour le MVS-TSP. Il semblerait donc que la combustion de la biomasse contribue fortement dans l'aérosol de Bouzareah.

II.9.3 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)

Les HAPs constituent dans l'environnement, la classe de composés organiques particuliers, très probablement la plus étudiée. Bien que des processus de formation naturelle par diagenèse aient été mis en évidence [17], les HAPs présents dans l'atmosphère sont formés au

cours de combustions incomplètes ou de pyrosynthèses de matière organique. Ils sont donc issus très majoritairement des combustions des dérivés du pétrole, du charbon et de gaz [18]. L'analyse quantitative des HAPs nous a permis d'atteindre les concentrations moyennes et individuelles en ng/m^3 des HAPs pour chaque technique d'échantillonnage. De plus, les concentrations totales des HAPs ainsi que les valeurs de quelques rapports importants pour déterminer la source de la pollution ont été également mesurés.

Tableau 13: Concentrations moyennes individuelles (ng/m^3) des HAPs identifiés.

Composés	HVS-PM ₁₀	MVS-PM ₁₀	MVS-TSP
FL	0,3	0,2	0,4
PHE	1,0	0,7	1,3
ANT	0,1	0,1	0,1
Me-PHE+Me-ANT	0,5	0,3	0,7
DiMe-PHE+DiMe-ANT	0,2	0,1	0,2
FA	0,7	0,4	0,9
PYR	0,8	0,5	1,0
Me-PYR	0,4	0,3	0,6
BaAN	0,5	0,3	0,6
CHY	0,7	0,4	0,9
BbFA	0,3	0,2	0,3
BkFA	0,4	0,3	0,5
BaFA	0,4	0,2	0,5
BePY	0,4	0,3	0,5
BaPY	0,3	0,2	0,4
PER	0,1	0,1	0,1
IFA	0,4	0,2	0,5
IPY	0,4	0,2	0,5
DBA	0,5	0,3	0,6
BghiPE	0,5	0,4	0,7
ATA	0,1	-	0,1

Suite du Tableau 13: Concentrations moyennes individuelles (ng/m^3) des HAPs identifiés.

DBa1PY+DBaePY	0,6	0,4	0,7
COR	0,5	0,3	0,6
CPAH	2,27	1,49	2,86
ΣPAH	9,8	6,4	12,4
CPAH/ΣPAH	0,46	0,46	0,46
PHE/ANT	12,5	11,7	11,7
FA/PYR	0,9	0,9	0,9
BaP/(BaP +CHR)	0,30	0,29	0,29
BaA/(BaA +CHR)	0,43	0,43	0,43
BaP/(BeP+ BaP)	0,41	0,40	0,40
FA/PYR+FA	0,31	0,31	0,31

Les échappements de moteur diésel sont caractérisés par :

- Le rapport **CPAH/ Σ PAH** proche de 0,3 où le CPAH = [PHE] + [ANT] + [FL] + [PY] + [BaAN] + [CHR] + [B(b+k)FA] + [BaPY] + [BghiPE]) et le Σ PAH est la somme de tous les HAPs et de leurs dérivés méthylés [13].
- Le rapport **BaP/(BaP +CHR)** quand il est compris entre 0,38 et 0,65 [19].

Le rapport **PHE/ANT** reflète l'origine de la contamination

- Pyrolytique si le rapport est <10 et pétrogénique si le rapport est >10 . [20]
- *Sicre et al* [8] attribuent le rapport **FA/PYR** <1 à une source pétrogénique et à une source pyrolytique quand ce même rapport conduit à une valeur >1 .

Enfin pour distinguer la source pyrolytique de la source pétrogénique la combinaison des deux rapports est utilisée : Quand le rapport **PHE/ANT** est >10 et **FA/PYR** est <1 cela indique que la contribution de la source est de nature pétrogénique. Par contre, la source pyrolytique conduirait à des rapports **PHE/ANT** <10 et **FA/PYR** >1 [19,21].

Le rapport **BaP/(BeP+BaP)** donne une idée sur le vieillissement de l'aérosol sachant qu'à l'émission, le rapport **BaP/(BeP+BaP)** est de 0,5 et que le BaP se dégrade rapidement dans l'atmosphère [22].

Quant le rapport **BaA/(BaA+CHR)** est proche de 0,43 cela indique la contribution significative de la combustion de la biomasse [23].

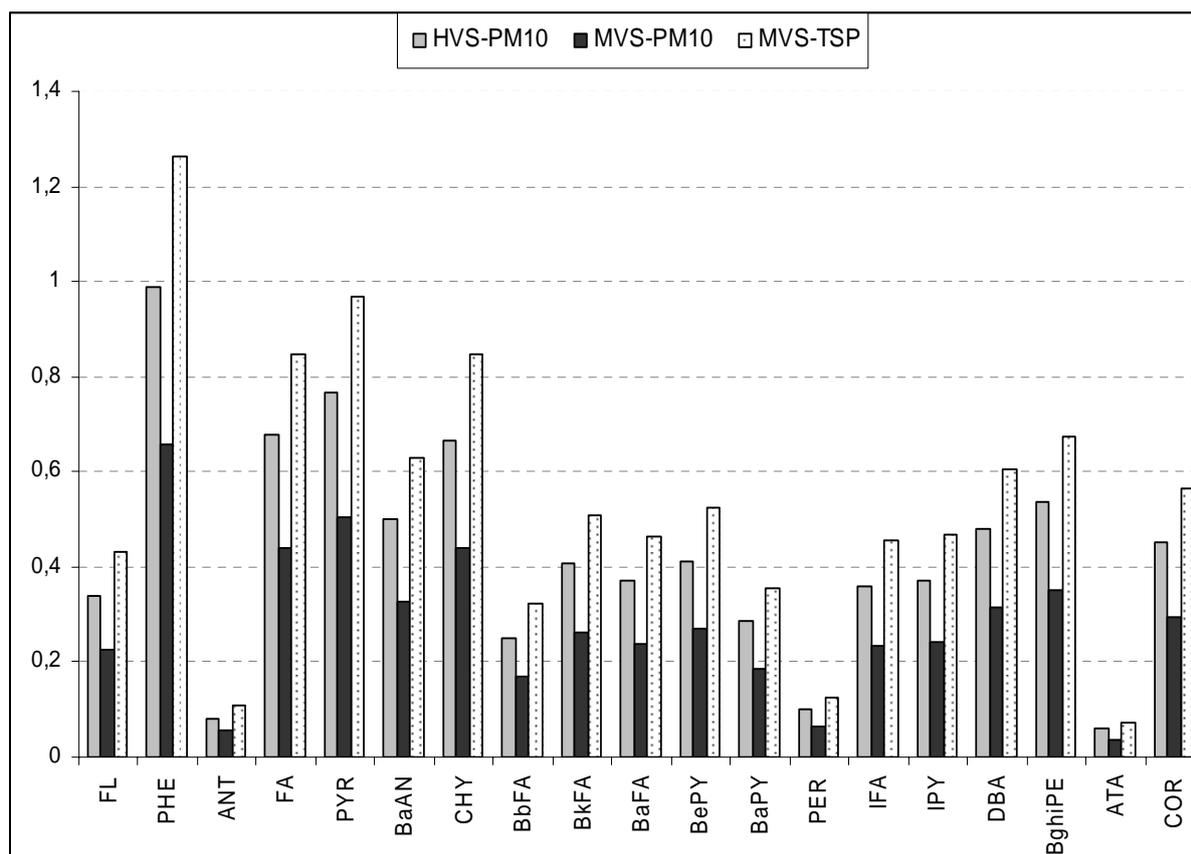


Figure 18 : Histogramme des HAPs

Le profil de distribution des HAPs figure 18 est identique pour les trois techniques d'échantillonnages. Cela est en concordance avec les profils obtenus pour les *n*-alcanes et les *n*-alcanoïques : Ceci confirme que le volume d'air aspiré n'influe pas sur l'analyse.

Le Phénanthrène est l'HAP le plus abondant. La concentration moyenne totale des HAPs de l'aérosol de Bouzareah est comprise entre $6,4 \text{ ng/m}^3$ pour les MVS-PM₁₀, $9,8 \text{ ng/m}^3$ pour le HVS-PM₁₀ et de $12,4 \text{ ng/m}^3$ pour la MVS-TSP.

Le rapport **CPAH/ΣPAH** égal à 0,46 caractérise l'émission véhiculaire non équipée de catalyseur [11,13]. Le rapport **BaP/(BaP +CHR)** égal à 0,5 est caractéristique des échappements de moteur diesel. Le rapport **PHE/ANT** est supérieur à 14 et le rapport **FA/PYR** est inférieur à 1 ; ceci confirme le caractère pétrogénique de la source d'émission. Le rapport **BaP/(BeP+ BaP)** est inférieur à 0,5 ce qui indique qu'il n'y a pas d'anomalie quant à l'âge de l'aérosol.

Le rapport **BaA/ (BaA +CHR)** est égal à 0,43 : la combustion du bois contribue donc dans la formation de l'aérosol de Bouzareah.

Le profil des secteurs éclatés pour les trois techniques d'échantillonnages a montré les proportions suivantes pour les PM_{10} : 71% en acides carboxyliques, 23 à 24 % en alcanes et de 5 à 6% en HAPs, alors que les TSP sont formés de 66% d'acides carboxyliques, 28% d'alcanes et de 6% d'HAPs.

Les concentrations moyennes individuelles pour chaque espèce dans les TSP sont supérieures aux PM_{10} . Cela est dû essentiellement à la collecte de grosses particules.

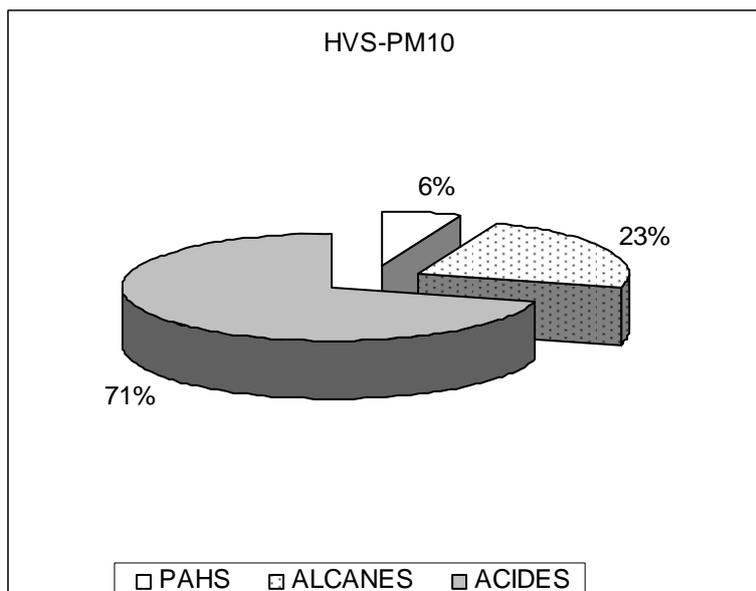


Figure 19 : Profil des secteurs éclatés des différentes espèces de l'échantillon HVS- PM_{10}

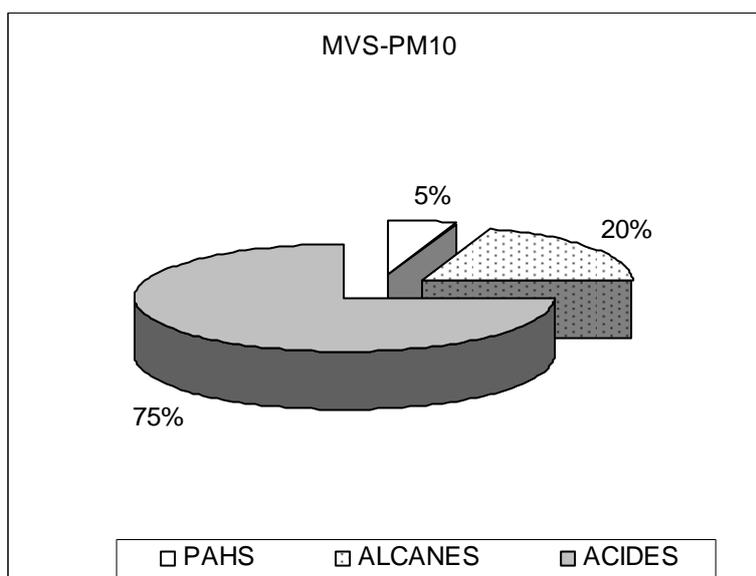


Figure 20 : Profil des secteurs éclatés des différentes espèces de l'échantillon MVS- PM_{10}

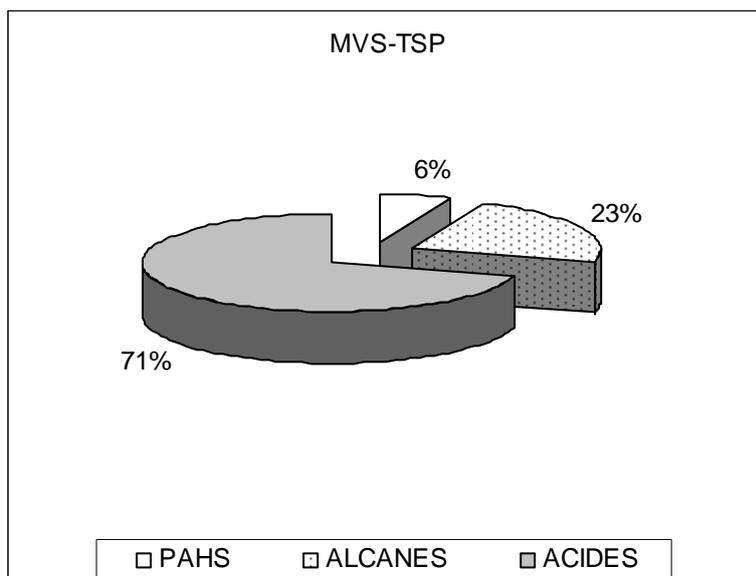


Figure 21 : Profil des secteurs éclatés des différentes espèces de l'échantillon MVS-TSP

II.10 Conclusion

Les analyses qualitative et quantitative par CG/SM de la fraction organique des aérosols collectés au site du CDER de Bouzareah durant la période Février – Mars 2008, a mis en évidence la présence de plus de 76 composés organiques dont 21 *n*-alcanes (plus le Phytane et le Pristane), 21 acides *n*-alcanoïques, et 32 HAPs,

Les acides carboxyliques (valeurs supérieures à 65%) sont majoritaires pour les trois techniques d'échantillonnages.

Les alcanes aliphatiques et les HAPs sont attribués à la même source petrogénique du fait de leurs profils de distribution, du calcul des rapports de critère CPI et des rapports de diagnostics.

La comparaison des techniques d'échantillonnage HVS et MVS a montré de faibles différences dans les concentrations. Pour les échantillonnages TSP et PM₁₀ des différences significatives dans les concentrations ont été observées.

Reference

- [1] Reichel F.X.
Guide Pratique de toxicologie.
Edition De Boeck 2004.
- [2] Masclet P, Hoyau V, Suarez J.
L'aérosol atmosphérique : Analyse de la composante organique.
Anal. Mag., 1998, 26: 17-21.
- [3] Yassaa N.
Caractérisation et quantification des composés organiques volatils et particulaires d'origine biogénique et anthropogénique dans l'atmosphère : qualité de l'air de différents sites algériens
Thèse de Doctorat d'Etat, 2001, USTHB-Alger.
- [4] Ladji R.
Analyse qualitative et quantitative de la fraction organique et inorganique de l'aérosol atmosphérique issue de la décharge municipale de Oued-Smar, Alger. Etude saisonnière, Mémoire de Magistère, USTHB-Alger, 2004.
- [5] Simoneit B.R.T.
Organic matter of troposphere-III Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States.
Atmos. Environ., 1984, 1: 51-67.
- [6] Yassaa N, Meklati B.Y, Cecinato A, Marino F.
Particulate *n*-alkane, *n*-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers city area.
Atmos. Environ., 1999, 35: 1843-1851.
- [7] Gelensér A.T, Barcza G, Kiss A, Molnar J, Meszaros E.
Distribution of *n*-alkanes and PAHs in atmospheric aerosols.
Atmos. Environ., 1998, 46: 223-231.
- [8] Sicre M.A, Marty J.C, Saliot A, Aparicio X.
Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over Mediterranean sea occurrence and origin.
Atmos. Environ., 1987, 21: 2247-2259.
- [9] Simoneit B.R.T, Elias V.O.
Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over ocean.
Mar. Chem., 2000, 69:301-312.
- [10] Ciccioli P, Cecinato A, Brancaleoni E, Montagnoli M, Allegrini I.
Chemical composition of particulate organic matter (POM) collected at Terra Nova Bay in Antarctica international.
J. Environ. Anal. Chem., 1994, 55: 47-59.
- [11] Cecinato A, Marino F, Di Filippo P, Lepore L, Possanzini M.
Distribution of *n*-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fraction of inhalable atmospheric particles.

J. Chromatogr. A, 1999, 826: 255-264.

[12] Standley L.J, Simoneit B.R.T.
Characterization of extractable plant wax, resin and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns.
Environ. Sci. Technol., 1987, 21:163-169.

[13] Rogge W. F, Hildemann L. M, Mazurek M. A, Cass G. R, Simoneit B. R. T.
Sources of fine organic aerosol. 2. Non-catalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks.
Environ. Sci. Technol., 1993. 27: 636–651.

[14] Simoneit, B.R.T.
Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean.
Mar. Chem., 1977, 5: 443-464.

[15] Oros D.R, Simoneit B.R.T
Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees.
Appl. Geochem., 2001, 16: 1545-1565.

[16] Schauer J.J, Kleeman M.J, Cass G.R, Simoneit. B.R.T.
Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C₁-C₂₉ Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood.
Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 1716-1728.

[17] Dachs J, Bayona J.M, Fowler S.W, Miquel J.C, Albaiges J.
Vertical fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorides in the western alboran sea south-western Mediterranean..
Mar. Chem., 1996, 52:75-86

[18] Besombes J.L, Maitre. A, Patissier.O, Marchand.N, Chevron.N, Stoklov. M, Masclet. P.
Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator.
Atmos. Environ., 2001, 35: 6093-6104.

[19] Kavouras I. G, Lawrence J, Koutrakis P, Stephanou E.G, Oyola P.
Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: Source reconciliation and evaluation of sampling artifacts.
Atmos. Environ., 1999, 33: 4977-4986.

[20] Gschwend P. M, Hites R.A.
Fluxes of the polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the Northeastern United States.
Geochim. Cosmochim. Acta., 1981, 45: 2359–2367.

[21] Colombo J C, Pelletier E, Brochu C, Khalil M, Catoggio J.A.
Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbon indexes.
Environ. Sci. Technol., 1989, 23: 888-894.

[22] Baumard P, Budzinski H.

Internal standard quantification method and gas chromatography mass-spectrometry (GS-MS): a reliable tool for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) quantification in natural matrices.

Analisis, 1997, 25 : 246-252.

[23] Li, C. K, Kamens R. M.

The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling.

Atmos. Environ., 1993, 27: 523-532.

Chapitre III

Etude comparative des techniques d'extraction des Aérosols

III.1 Introduction

En 1998 les chimistes américains Anastas P. et Warner J.C. [1], ont élaboré les principes fondateurs de la chimie verte, dans le but de réduire et d'éliminer l'usage de substances néfastes pour l'environnement. A cette effet, ces auteurs recommandent l'utilisation du chauffage par micro-ondes et la réduction des besoins énergétiques afin d'anihiber les répercussions négatives sur l'environnement.

III.2 Extraction au Soxhlet

L'extracteur Soxhlet est un procédé d'extraction continue spécialement conçu pour l'extraction solide-liquide. Avant l'extraction, 10 μ L de solution de toluène contenant des concentrations connues des deux étalons internes, Anthracène- d_{10} , Benzo(a)Anthracène- d_{12} sont mélangés avec les aérosols contenus dans le filtre à échantillon. La fraction organique extractable contenu dans les aérosols est extraite ensuite dans un soxhlet durant 16 heures par le mélange Dichlorométhane-Acétone (DCM-ACE, 4:1 v/v, 125 mL) [2].

III.3 Extraction par solvant accéléré (ASE)

L'utilisation de l'extraction par solvant accéléré (Accelerated Solvent Extraction ASE) à des températures et pressions élevées est de plus en plus fréquente pour extraire des composés organiques dans des matrices solides telles que les sédiments. Cette technique remplace progressivement les extractions liquides classiques telles que le soxhlet, et les ultrasons grâce à des temps d'extraction plus courts et des volumes de solvants réduits [3]. L'ASE a été appliquée à l'analyse environnementale de différents composés organiques, dont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) [4], l'Organochlorine et le Trichlosan [5], le 4-Nonylphénol [6]. Zhang *et al* ont également expérimenté avec succès l'ASE sur des sols contenant des ajouts dosés d'hexogène [7].

Ces resultats nous ont encouragés à faire des essais se rapportant à notre étude. L'extraction et le dosage des composés organiques ont été réalisés sur des filtres d'aérosols collectés au CDER de Bouzareah (Alger), par la méthode d'échantillonnage à grand débit.

Les extractions sont réalisées grâce à l'appareil Dionex ASE 200 figure 22 (Accelerated Solvent Extractor, Dionex, Salt Lake City, Utah) qui permet de faciliter significativement la préparation d'échantillons solides. Pour cela, un solvant, pompé dans une cellule d'extraction contenant l'échantillon, est alors porté à une température et à une pression permettant d'obtenir des conditions proches de la phase supercritique. Après quelques minutes, l'extrait est transféré

de la cellule à un tube collecteur. Le procédé d'extraction est totalement automatisé et permet une extraction rapide consommant de faibles quantités de solvant.



Figure 22 : Extracteur à Solvants Accélérés Dionex ASE 200.



Figure 23 : Cellule d'extraction ASE

Chaque extraction est réalisée sur un filtre d'échantillon d'aérosols préalablement imprégné d'étalon interne spécifique. Ce dernier est enroulé sur lui-même, puis plié à l'aide de pinces brucelles dans une lingette en papier type Kimwipes, de manière à ne pas être manipulé directement et éviter ainsi les pertes de matière par contact avec les gants. Ensuite on l'introduit dans la cellule d'extraction de 11mL figure 23 qui permet d'obtenir des conditions de pression favorables à l'extraction de produits organiques adsorbés sur les filtres HVS.

L'extraction est lancée en utilisant 30 mL d'un mélange de solvants Dichlorométhane-Acétone (DCM-ACE, 4:1 v/v). La pression appliquée à l'intérieur de la cellule est fixée à 1500 psi et la température du four à 100°C. Deux phases d'extraction d'une durée de 5mn se succèdent avec un volume de rinçage fixé à 60% du volume de la cellule, protocole tel qu'appliqué par le Laboratoire de l'Environnement à l'Institut du Hainaut Vigilance Sanitaire Mons (Belgique) et recommandé par Dionex. La durée totale du cycle d'extraction est de 15mn.

III.4 Extraction assistée par micro-ondes ESAM

Dans notre étude nous avons utilisé un four Micro-Onde de cuisine modifié, de marque SAMSUNG serie M1933N TDS triple Distribution Système multifocal.

La puissance d'extraction était de 450 watts et le temps d'extraction a été fixé à 30 minutes par référence à de récents travaux [8].

Le solvant utilisé est un mélange de 50 mL de Dichlorométhane/Acétone DCM-ACE, 4:1 v/v. Avant l'extraction, 10 µL d'une solution de toluène contenant des concentrations connues de deux étalons internes Anthracène-d₁₀ et Benzo(a)Anthracène-d₁₂ sont mélangés avec les aérosols contenus dans le filtre à échantillon. Ce dernier est enroulé sur lui-même, plié à l'aide de pinces brucelles et introduit dans une cartouche de cellulose qui sera suspendue dans une colonne spécifique à l'extraction, comme montré sur la figure ci-dessous.

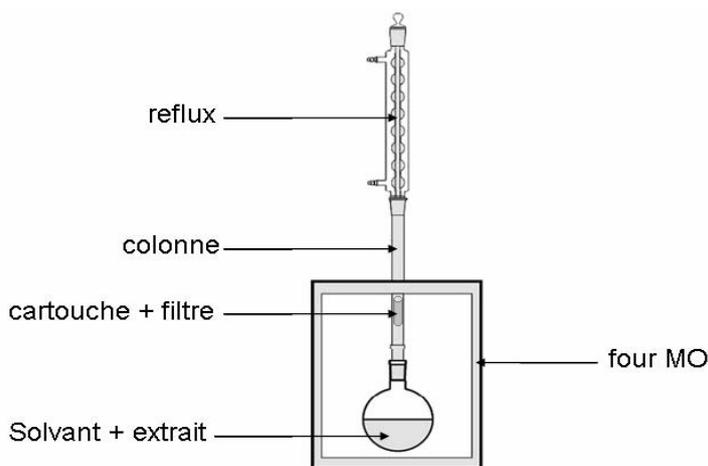


Figure 24 : Schéma de l'ESAM utilisé

III.5 Concentration

Les produits des extractions obtenus par Soxhlet et ESAM sont ensuite concentrés avec le Kuderna-Danish figure 25 jusqu'à l'obtention d'un volume moyen de 1 mL. Ce volume est ensuite concentré à température ambiante sous un faible jet d'azote.



Figure 25 : Montage Kuderna Danish

Les extraits obtenus par ASE sont concentrés par un turbo évaporateur (**TurboVap II Zymark Roissy, France**) figure 26 sous un courant d'azote par évaporation de la solution jusqu'à atteindre un volume de 0.5 mL environ.



Figure 26 : TurboVap II Zymark

III.6 Purification

La majeure partie de chaque extrait (4/5 du total) est éluée à travers une colonne de 1 cm de diamètre interne et de 20 cm de longueur remplie d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 de type Brockman I, fourni par Aldrich Chimica, (Milan, Italie) et partiellement désactivé au laboratoire par 1,5 % d'eau ultra pure pour séparer des composés polaires les espèces aliphatiques apolaires et les HAPs. Deux fractions sont alors collectées en éluant l'extrait respectivement avec l'iso-octane et le Dichlorométhane. L'extrait restant (1/5 du total) est soumis à l'estérification, afin de transformer les acides en esters méthyliques. Pour cela, un mélange de trifluorure de bore (BF_3) dans un excès de méthanol est ajouté au résidu sec et la solution est portée à 60°C pendant 15 min. Après évaporation du méthanol, le résidu est dissous dans le DCM et purifié par chromatographie sur colonne, en utilisant une colonne d'alumine

neutre (même type que celle décrite plus haut). Les dérivés méthylés des acides sont élués par le DCM [9].

III.7 Analyse

Les analyses qualitative et quantitative des *n*-alcanes, des acides *n*-alcanoïques et des HAPs et de leurs dérivés méthylés sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) en mode impact électronique. L'appareil utilisé est de marque Agilent, GC HP 6890 plus MSD HP 5973 A équipé d'un passeur automatique (autosampler) ALS HP7683 B. Les conditions d'analyses appliquées dans ce chapitre sont identiques à celles citées dans le chapitre II.

III.8 Résultats et discussion

L'analyse qualitative a permis l'identification des *n*-alcanes, des HAPs et des acides *n*-alcanoïques présents dans les filtres, après leur extraction par les trois techniques exposées.

III.8.1 Les *n*-alcanes

Le tableau suivant représente les concentrations moyennes (ng/m³) individuelles et totales des *n*-alcanes ainsi que la valeur du CPI pour chaque technique d'extraction

Tableau 14: Concentrations moyennes individuelles (ng/m³) des *n*-alcanes identifiés

Composé	SOX	ESAM	ASE
C ₁₄	0,4	0,5	0,1
C ₁₅	0,1	0,2	0,1
C ₁₆	0,5	0,5	0,2
C ₁₇	1,0	1,0	0,7
C ₁₈	1,1	1,0	0,8
C ₁₉	1,0	0,8	0,6
C ₂₀	3,7	2,1	2,0
C ₂₁	1,6	1,3	0,9
C ₂₂	3,4	2,5	1,5
C ₂₃	3,4	2,0	1,8

Suite du tableau 14: Concentrations moyennes individuelles (ng/m³) des *n*-alcanes identifiés

C ₂₄	4,3	3,0	2,3
C ₂₅	5,6	3,3	2,4
C ₂₆	1,8	0,9	0,7
C ₂₇	1,8	1,1	0,9
C ₂₈	1,4	0,7	0,6
C ₂₉	1,4	0,8	0,6
C ₃₀	0,8	0,6	0,4
C ₃₁	1,2	0,7	0,5
C ₃₂	0,6	0,5	0,3
C ₃₃	0,5	0,4	0,3
C ₃₄	0,3	0,2	0,2
Total	35,8	23,9	18,0
CPI	0,96	0,94	0,98

Les trois techniques d'extraction donnent des profils de distribution identique. Le pentacosane est le plus concentré. Sa teneur est de 5,6 ng/m³ pour le soxhlet et 3,3 ng/m³ pour l'ESAM et 2,4 ng/m³ pour l'ASE. La concentration totale des *n*-alcanes est de 35,78 ng/m³ pour le soxhlet, de 23,88 ng/m³ pour l'ESAM et de 17,96 ng/m³ pour l'ASE. La valeur du CPI calculée pour les trois techniques d'extraction reste proche de 1, ce qui confirme que la source d'émission n'est pas influencée par la technique d'extraction.

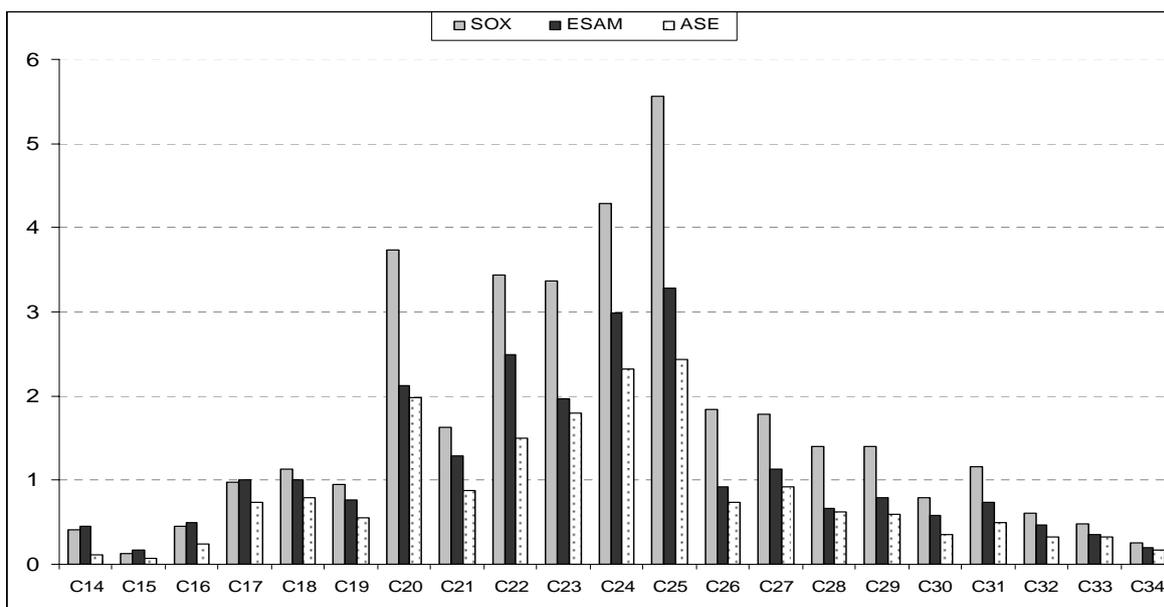


Figure 27 : Histogramme des *n*-alcanes extraits par les trois techniques

D'après le profil de l'histogramme reporté dans la figure 27, on remarque que l'extraction par soxhlet est la mieux adaptée pour notre étude. L'extraction par micro-ondes conduit à un rendement légèrement meilleur que le soxhlet pour les *n*-alcanes allant de C₁₄ à C₁₇. L'extraction par l'ASE aboutit à des concentrations inférieures à celles obtenues par le Soxhlet et par l'ESAM.

III.8.2 Les acides *n*-alcanoïques :

Le Tableau ci-dessous reporte, pour chaque technique d'extraction utilisée, les concentrations moyennes individuelles en ng/m³ des acides *n*-alcanoïques estérifiés.

Tableau 15: Concentrations moyennes individuelles (ng/m³) des acides *n*-alcanoïques

Composé	Soxhlet	ESAM	ASE
A ₁₀	3,8	4,5	3,3
A ₁₁	0,2	0,3	0,2
A ₁₂	1,3	1,4	1,2
A ₁₃	0,2	0,2	0,2
A ₁₄	0,7	0,7	0,6
A ₁₅	0,3	0,4	0,3
A ₁₆	47,9	50,8	43,9
A ₁₇	6,0	6,2	5,3
A ₁₈	22,0	26,5	16,9
A ₁₉	2,4	2,7	2,0
A ₂₀	1,2	1,2	1,1
A ₂₁	3,3	4,0	2,8
A ₂₂	4,4	5,6	3,9
A ₂₃	0,3	0,5	0,3
A ₂₄	2,0	2,3	1,8
A ₂₅	3,9	4,2	3,5
A ₂₆	3,9	4,3	3,4
A ₂₇	1,4	1,8	1,0

Suite du tableau 18: Concentrations moyennes individuelles (ng/m³) des acides *n*-alcanoïques

A ₂₈	2,1	3,3	2,1
A ₂₉	0,8	0,9	0,6
A ₃₀	3,2	3,6	1,8
Total	111,3	125,3	96,1

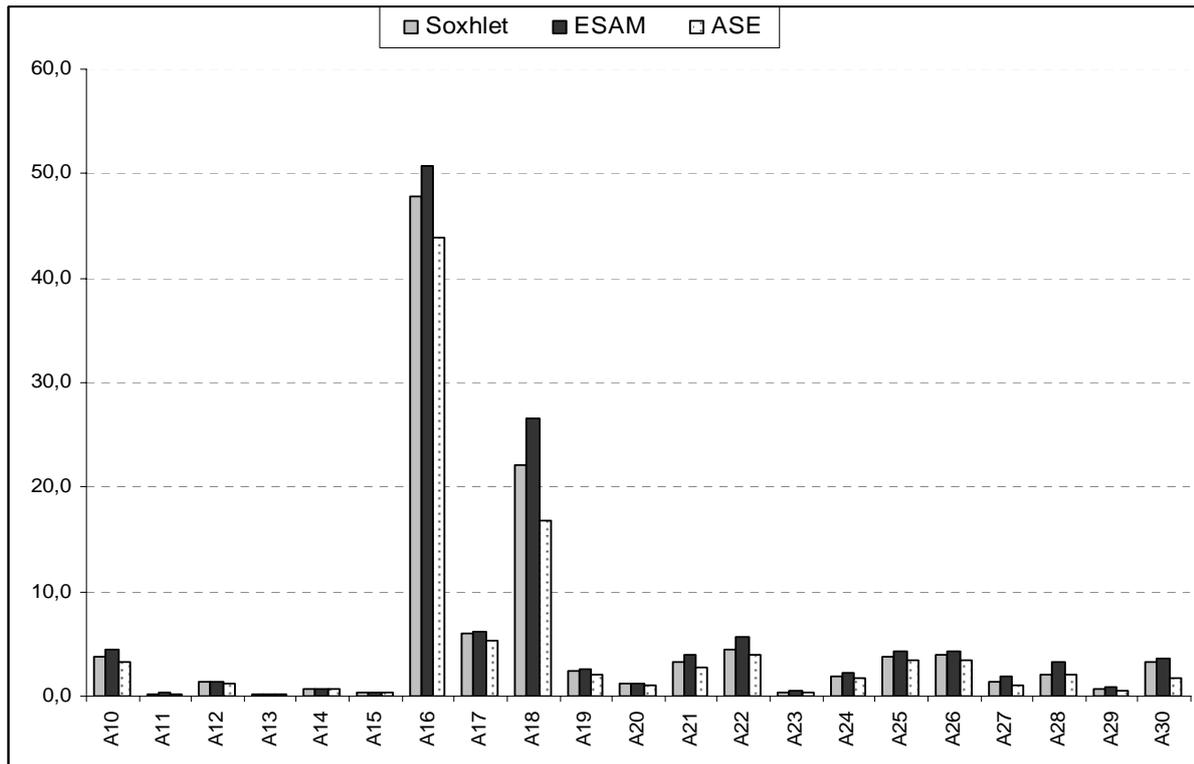


Figure 28 : Histogramme des acides *n*-alcanoïques extraits par les trois techniques

Le profil des barres groupées de distribution des acides *n*-alcanoïques figure 28 est presque identique pour les trois techniques d'extractions. Dans tous les cas, l'acide A₁₆ est le plus abondant. La concentration moyenne totale des acides *n*-alcanoïques de l'aérosol de Bouzareah est de 96,1 ng/m³ pour l'ASE, de 125,3 ng/m³ pour l'ESAM et de 111,3 ng/m³ pour le Soxhlet.

III.8.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Le Tableau 19 ci-dessous reporte les concentrations moyennes individuelles en ng/m³ des HAPs retrouvés dans chacune des trois techniques d'extraction utilisées.

Tableau 16: Concentrations moyennes individuelles (en ng/m³) et valeurs de quelques rapports spécifiques des HAPs identifiés.

Composé	SOX	ESAM	ASE
FL	0,3	0,2	0,2
PHE	1,0	0,7	0,5
ANT	0,1	0,1	-
Me-PHE+Me-ANT	0,5	0,4	0,3
DiMe-PHE+DiMe-ANT	0,2	0,1	0,1
FA	0,7	0,5	0,3
PYR	0,8	0,5	0,4
Me-PYR	0,4	0,3	0,2
BaAN	0,5	0,3	0,3
CHY	0,7	0,5	0,3
BbFA	0,3	0,2	0,1
BkFA	0,4	0,3	0,2
BaFA	0,4	0,3	0,2
BePY	0,4	0,3	0,2
BaPY	0,3	0,2	0,1
PER	0,1	0,1	0,1
IFA	0,4	0,2	0,2
IPY	0,4	0,3	0,2
DBA	0,5	0,3	0,2
BghiP	0,5	0,4	0,3
ATA	0,1	-	-
DBa1PY+DBaePY	0,6	0,4	0,3
COR	0,5	0,3	0,2
CPAH	4,9	3,3	2,5
ΣPAH	9,8	6,6	4,9

Suite du Tableau 19: Concentrations moyennes individuelles en ng/m^3 des HAPs identifiés

CPAH/ΣPAH	0,50	0,50	0,50
PHE/ANT	12,5	12,3	12,6
FA/PYR	0,88	0,89	0,88
BaA/ (BaA +CHR)	0,43	0,43	0,43
BaP/(BeP+ BaP)	0,41	0,41	0,41

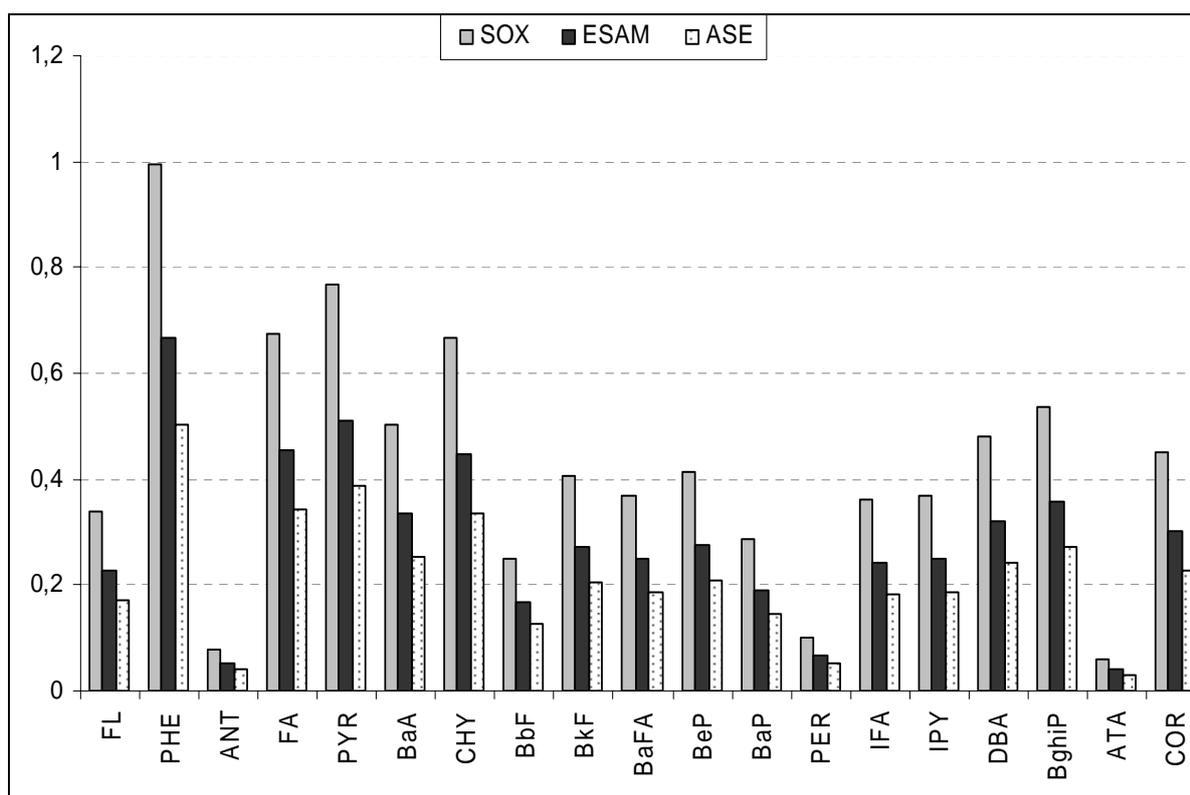


Figure 29 : Histogramme des HAPs extraits par les trois techniques

Le profil des histogrammes de distribution des HAPs figure 29 est identique pour les trois techniques d'extraction. Le Phénanthrène est l'HAP le plus abondant. La concentration totale des HAPs de l'aérosol de Bouzareah est de $4,9 \text{ ng/m}^3$ pour l'ASE, de $6,6 \text{ ng/m}^3$ pour l'ESAM et de $9,8 \text{ ng/m}^3$ pour le Soxhlet.

Le rapport **CPAH/ Σ PAH**, égal à 0,50 caractérise l'émission véhiculaire équipée de catalyseur.

Le rapport **PHE/ANT**, supérieur à 12, et le rapport **FA/PYR** inférieur à 1, confirment le caractère pétrogénique de la source d'émission.

Le rapport $BaP/(BeP+ BaP)$ inférieur à 0,5 indique qu'il n'y a pas d'anomalie quant à l'âge de l'aérosol.

Le rapport $BaA/(BaA +CHY)$ égal à 0,43 confirmerait le fait que la combustion du bois contribuerait dans la formation de l'aérosol de Bouzareah.

Le profil des secteurs éclatés des différentes espèces pour les trois techniques d'extraction montre des proportions identiques pour l'ESAM et l'ASE : 81% en acides carboxyliques, 15 % d'alcanes et 4% d'HAPs, contrairement au SOXHLET (71% d'acides carboxyliques, 23% d'alcanes et 6% d'HAPs.).

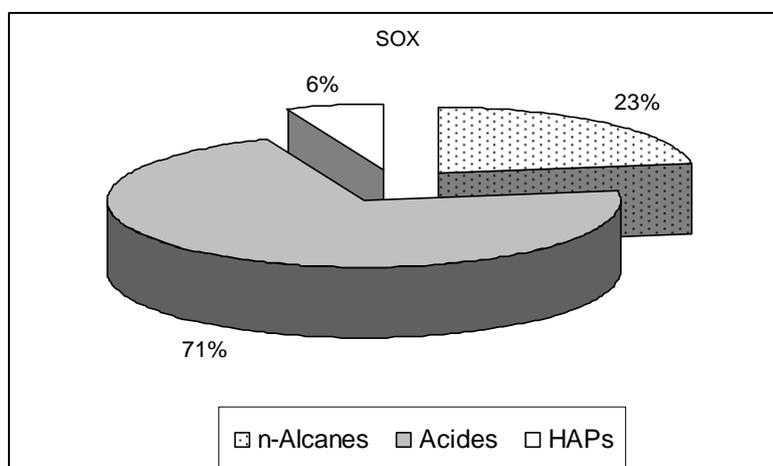


Figure 30 : Profil des secteurs éclatés des différentes familles extraites par soxhlet

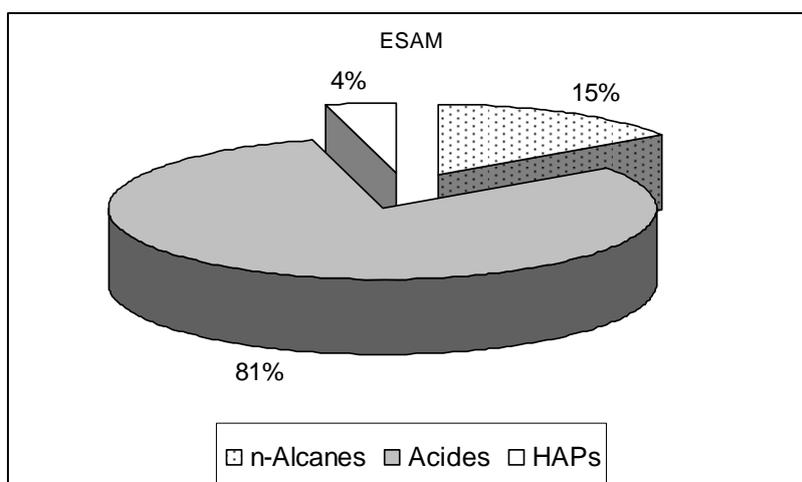


Figure 31 : Profil des secteurs éclatés des différentes familles extraites par ESAM

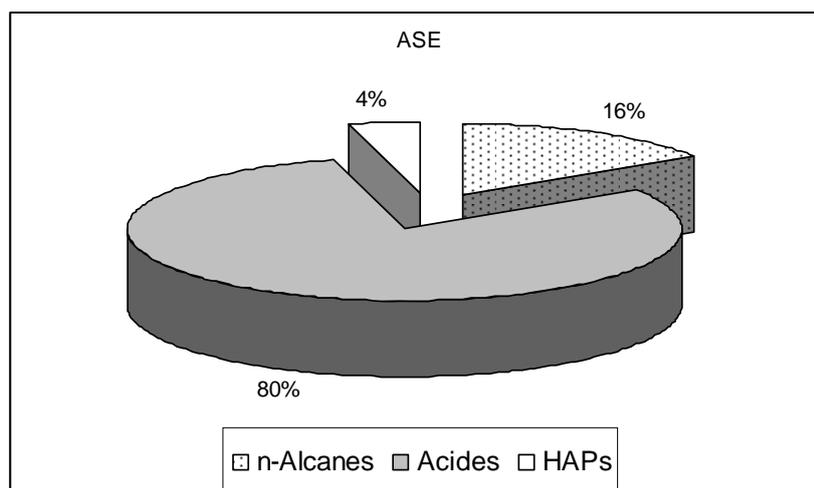


Figure 32 : Profil des secteurs éclatés des différentes familles extraites par ASE

III.9 Conclusion

Les objectifs de ce chapitre, étaient de pouvoir extraire la fraction organique particulaire des aérosols collectés sur des filtres d'échantillonnage, tout en diminuant la durée d'extraction et en simplifiant les protocoles opératoires. Une nouvelle technique d'extraction avec solvant assistée par micro-ondes a été appliquée et comparée à la méthode conventionnelle d'extraction avec solvant au soxhlet, ainsi qu'avec la méthode d'extraction par solvant accéléré.

Les résultats obtenus ont montré que si d'un point de vue qualitatif aucune différence n'était perceptible, entre les trois techniques d'extraction, d'un point de vue quantitatif :

- L'ESAM serait nettement plus performante que le soxhlet ou l'ASE pour l'extraction des acides *n*-alcanoïques.
- Pour les *n*-alcane, les extractions par SOX et ESAM ont conduit à des concentrations moyennes individuelles identiques pour les hydrocarbures « légers » C₁₄-C₁₈ et conjointement supérieures à celle de l'ASE. A partir du l'hydrocarbure C₁₉ (Nonadécane), l'ordre décroissant suivant SOX > ESAM > ASE est observé en ce qui concerne les concentrations moyennes individuelles.
- Pour les HAPs, l'extraction par soxhlet est nettement supérieure à celles de l'ESAM et de l'ASE, où de mêmes concentrations individuelles (prés de 2 fois) sont sensiblement observées.

Des études par « Standard Reference Materials » (SRM) doivent être effectuées pour établir une corrélation entre les trois méthodes d'extraction dans le but de rendre la méthode ESAM méthode alternative aux deux compte tenu des temps courts dans l'extraction.

De plus, la récente mise au point d'un extracteur Soxhlet assisté par chauffage sous micro-ondes [8] nous permettra de projeter la poursuite de ce travail par cette nouvelle technique, où les techniques d'extraction SOX et ESAM examinées présentement sous forme individuelles, agiraient alors sous forme combinée.

Référence

- [1] Anastas P, Warner J.
Green Chemistry: Theory and Practice.
Oxford University Press: New York, 1998, 29.
- [2] Yassaa N.
Caractérisation et quantification des composés organiques volatils et particulaires d'origine biogénique et anthropogénique dans l'atmosphère : qualité de l'air de différents sites algériens
Thèse de Doctorat d'Etat, 2001, USTHB-Alger.
- [3] Ramos L, Kristenson E.M, Brinkman U.A.T.
Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in environmental analysis.
J. Chromatogr. A. 2002, 975: 3-29.
- [4] Wilcke W, Krauss M, Amelung W.
Carbon Isotope Signature of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Evidence for Different Sources in Tropical and Temperate Environments.
Environ. Sci. Technol. 2002, 36: 3530-3535.
- [5] Senthil F, Kumar K, Kannan K, Giesy J.P, Masunaga S.
Distribution and Elimination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Biphenyls, and p,p'-DDE in Tissues of Bald Eagles from the Upper Peninsula of Michigan.
Environ. Sci. Technol. 2002, 36: 2789-2796.
- [6] Meesters R.J.W, Schroder H.F.
Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge.
Anal. Chem., 2002, 74: 3566-3574.
- [7] Zhang B, Pan X., Cobb, G.P, Anderson T.A.
Use of pressurized liquid extraction (PLE)/gas chromatography-electron capture detection (GC-ECD) for the determination of biodegradation intermediates of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in soils.
J. Chromatogr. B. 2005, 824: 277-282.
- [8] Virot M, Tomao V, Colnagui G, Visinoni F, Chemat F.
New microwave-integrated Soxhlet extraction An advantageous tool for the extraction of lipids from food products.
J. Chromatogr. A. 2007, 1174: 138-144.
- [9] Yassaa N, Meklati B.Y, Cecinato A.
Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area.
Atmos. Environ., 2001, 35: 1843-1851.

Chapitre IV

Echantillonnage passif des Hydrocarbures

Aromatique Polycycliques HAPs

IV.1 Introduction

Le prélèvement de la phase gazeuse par adsorption sur support solide est la méthode le plus souvent employée pour les composés organiques [1]. La diversité des adsorbants existants est liée d'une part au grand nombre de composés organiques présents dans l'atmosphère, et d'autre part à la variabilité de leurs propriétés physico-chimiques. La figure 33 représente les domaines d'utilisation des principaux adsorbants en fonction du point d'ébullition des composés étudiés.

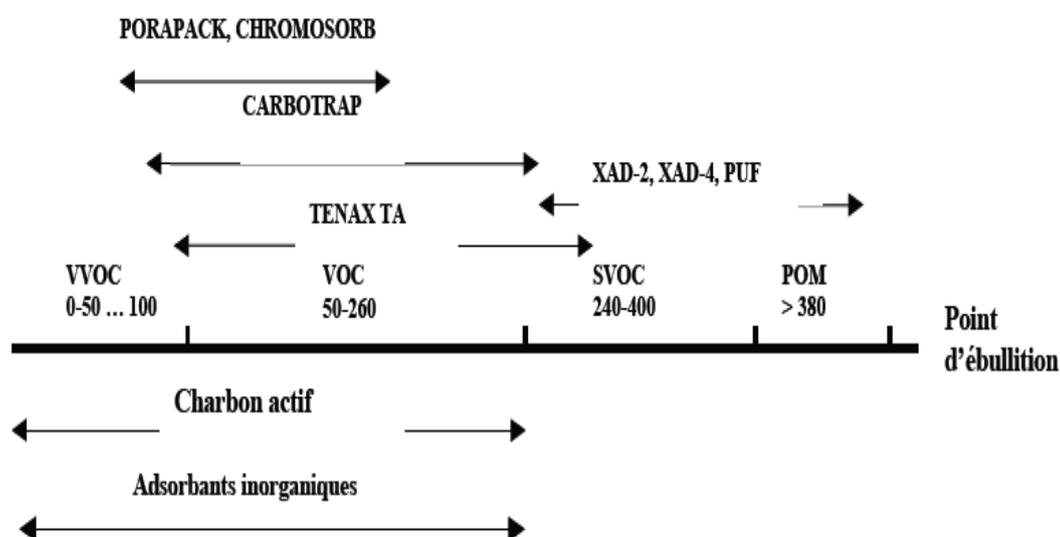


Figure 33 : Choix de l'adsorbant en fonction de la volatilité des composés

Compte tenu de l'impératif que nous nous sommes fixés dans notre étude l'analyse directe des HAPs listés par l'US-EPA les critères prioritaires à prendre en compte dans le choix de l'adsorbant sont :

- La surface spécifique de l'adsorbant, afin d'accroître sa capacité de rétention,
- L'efficacité d'extraction des composés piégés,
- La sélectivité du piégeage, afin de réduire le bruit de fond lors de l'analyse.

Parmi les adsorbants théoriquement utilisables pour le piégeage des HAPs Tableau 20 seuls quelques adsorbants peuvent remplir l'ensemble de ces exigences.

Tableau 17: Principales caractéristiques des adsorbants pour le piégeage des HAPs gazeux.

Adsorbant		Surface Spécifique (m ² /g)	Piégeage des HAPs	Sélectivité	Extraction
Carboné	Charbon actif	500 à 2000	++	Néant	Solvant
	Noir de carbone Graphitisé (Carbotrap)	100 à 200	++	Néant	Solvant Thermique
Organique	Tenax TA, GC	15 à 35	-	Non polaire	Thermique
	PUF		-	Non polaire	Solvant
	XAD-2	350	++	Non polaire	Solvant
	XAD-4	750	+++	Non polaire	Solvant

En effet, les adsorbant carbonés, sont utilisés pour piéger de nombreux composés organiques dont les HAPs [2-4].

Les adsorbants organiques, représentent la catégorie d'adsorbants la plus communément utilisée pour le prélèvement de composés semi volatils tels que les HAPs, car ils permettent une extraction directe. Les plus utilisés parmi eux pour le piégeage des HAPs sont la mousse polyuréthane (PUF), le Tenax TA, le Tenax GC, et les résines Amberlite XAD-2, XAD-4.

IV.2 Définition des méthodes d'échantillonnages passifs

L'échantillonnage passif consiste à utiliser une boîte cylindrique ouverte, dont les surfaces planes adsorbent les molécules gazeuses. Cette méthode présente l'avantage de permettre de multiplier les points de mesure dans une zone donnée, et n'oblige pas à employer de pompes comme dans l'échantillonnage dynamique mais elle est lente et nécessite un solvant pour l'extraction.

En 1989 Arthur et Pawliszyn [5] ont mis au point la Micro Extraction en Phase Solide (SPME Solide Phase Micro Extraction). Ils utilisèrent une micro fibre en silice fondue couverte par des polymères liquides et solides et publièrent un premier article sur son utilisation en 1990.

Dès 1995, les cartouches Radiello basées sur la diffusion radiale comme leur nom l'indique, ont été introduites par la Fondazione Salvatore Maugeri de Padova, Italie. Elles sont utilisées pour l'échantillonnage de polluants organiques comme par exemple le benzène-toluène-Ethylbenzène-xylènes (BTEXs) et inorganiques [6].

Les badges communément appelés OVM (Organic Vapor Monitor) ont été introduits dès 1993 par 3 M (Neuss, Germany). L'OVM est constitué d'une membrane perméable et d'un bloc de charbon actif. Il permet l'échantillonnage simultané d'une multitude de gaz et de vapeurs organiques présents dans l'atmosphère [7].

En 2000 les premières cartouches ANALYST furent construites par Allegrini et al., pour l'échantillonnage des composés organiques volatils [8-10]. Elles seront adaptées plus tard pour les NOx, l'ozone [11] et les HAPs [12-14].

Dans notre étude, nous avons utilisé les cartouches ANALYST II, tubes cylindriques d'environ 2 cm de longueur, imprégnés de 400 mg d'une phase absorbante spécifique (Carbopack C 30 mesh), comme le montre la Figure 34.

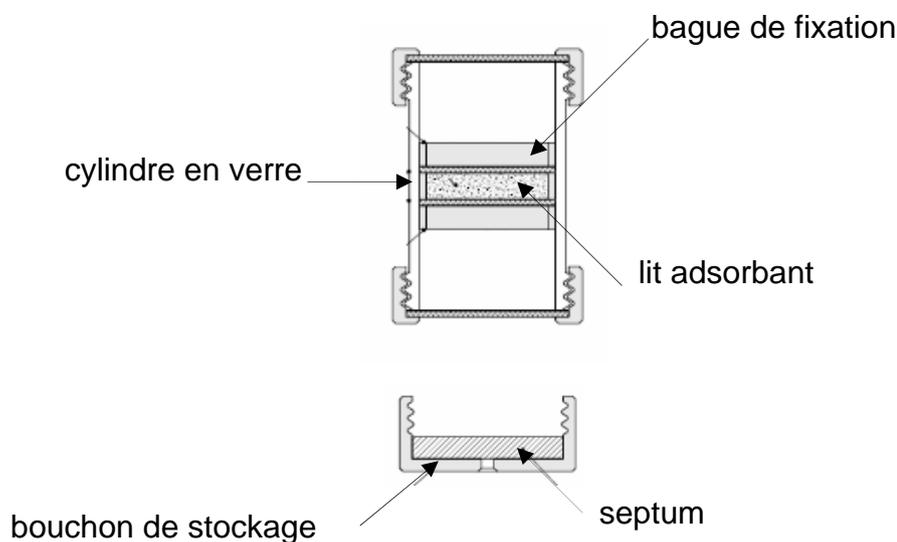


Figure 34 : Schéma d'un échantillonneur passif Analyst II pour la mesure des HAPs

IV.3 Principe de fonctionnement

L'échantillonnage passif consiste à exposer à l'air libre les cartouches ANALYST II pendant une durée de temps allant de deux à six mois. Les cartouches sont fixées à une hauteur du sol d'environ 3 mètres. Par simple diffusion axiale (figure 35) de l'air les HAPs vont être piégés par l'échantillonneur [15].

Après une exposition de quelques jours à quelques semaines selon le polluant surveillé, les tubes sont récoltés et analysés dans le laboratoire, afin de connaître la concentration moyenne en polluant durant la période d'exposition [11].

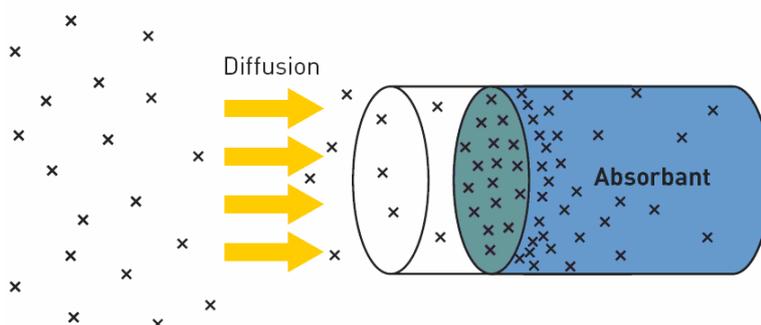


Figure 35 : Schéma de diffusion axiale de l'air à travers la cartouche Analyst II

La capacité de la cartouche Analyst II à collecter les HAPs gazeux a été étudiée par comparaison avec l'échantillonnage actif, en utilisant une cartouche contenant 400 mg de Carpack C (30 mesh). Une petite pompe a été employée pour aspirer l'air avec un débit de 10 à 20 mL/min. Le débit optimum a été évalué à 18,5 mL/min [12].

IV.4 Description du site d'échantillonnage

Le site de NAFTAL branche « Carburant Terre » de l'aéroport Houari Boumediene (Dar el Beida Alger) a la position géographique suivante : 36° 41' 48" de latitude Nord et 3° 12' 55" de longitude Est et se trouve à 25 mètres d'altitude (figure 36). Il a été choisi pour la mesure des HAPs du fait de la disponibilité des produits pétroliers (qui pourraient conduire à des risques de fuite et à des réactions photochimiques), et des données météorologiques journalières de ce site. Les cartouches Analyst II sont exposées dans différentes zones autour des bacs de stockage ainsi que dans le laboratoire d'analyse.



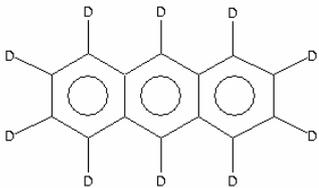
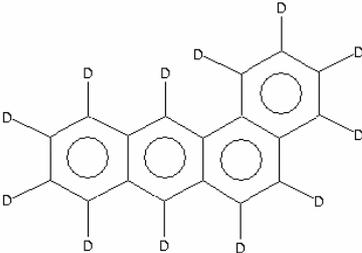
Figure 36 : Photo satellite du site d'échantillonnage (source Google Earth 2008)

IV.5 Partie expérimentale

IV.5.1 Mesure de l'efficacité de désorption

L'utilisation des cartouches analyst II nécessite la mesure de l'efficacité de l'extraction. Pour cela, on utilise une solution de concentration connue des deux étalons, Anthracène-d10 et Benzo(a)anthracène-d12 (Tableau 21). On ajoute 1 mL de toluène on agite pendant 30 minutes et on laisse au congélateur pendant 24 heures.

Tableau 18: Etalons interne utilisés

Composé	Formule brute	Formule développée	Masse Molaire
Anthracène-d10	$C_{14}D_{10}$		188
Benzo(a)anthracène-d12	$C_{18}D_{12}$		240

L'analyse de l'efficacité des cartouches à blanc par GC/MS dans le mode SIM a conduit à des chromatogrammes tels que celui représenté sur la Figure 37.

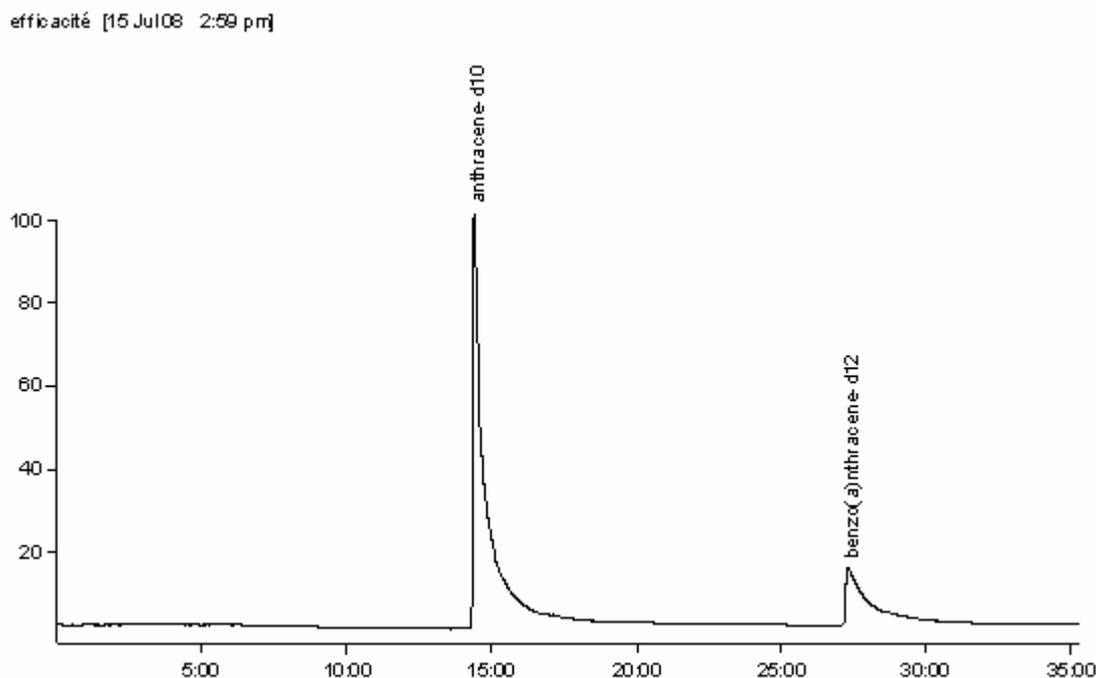


Figure 37 : Profil chromatographique de l'analyse de l'efficacité

La mesure de l'efficacité de désorption consiste à injecter la solution étalon préparée ainsi que l'extrait de la « cartouche à blanc ». L'efficacité de désorption est calculée par le rapport de surfaces des chromatogrammes obtenus pour chaque injection selon la formule suivante :

$$EF = \frac{S_b}{S_e}$$

EF est le pourcentage d'efficacité de désorption

S_b surface du blanc

S_e surface de l'étalon

Le calcul de l'efficacité a conduit à un résultat de 96%. Cela veut dire qu'un facteur de correction est appliqué à chaque concentration d'analyte mesurée.

IV.5.2 Extraction des HAPs adsorbés sur les échantillonneurs

Les composés organiques non polaires ou moyennement polaires peuvent être récupérés des cartouches par ajout d'un solvant approprié afin de réaliser l'équilibre solide-liquide. Les méthodes à reflux ou de sonification sont à exclure du fait de la fragilité de l'adsorbent ainsi que de la quantité importante de solvant à utiliser [13].

Notre étude concerne les HAPs formés de deux à quatre cycles : en particulier le naphthalène et ses dérivés méthylés, le fluorène, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, le chrysène, le benzo(a)anthracène Les premiers existent principalement dans la phase vapeur, et les autres sont partagés entre la phase vapeur et les particules. La plupart d'entre eux sont persistants dans l'atmosphère.

L'extraction des HAPs collectés dans les cartouches se fait par une simple désorption au toluène. On ajoute 100 µl d'un mélange de deux étalons internes composé d'Anthracène-d10 et de benzo(a)Anthracène-d12, puis 1 mL de toluène. On agite alors pendant 30 min, pour un meilleur rendement d'extraction et on laisse la cartouche au congélateur pendant 24h.

IV.6 Analyse des échantillons

Les analyses qualitative et semi quantitative des HAPs et de leurs dérivés méthylés sont effectuées par CG/SM dans le mode impact électronique. Ces composés sont caractérisés dans le mode de sélection de masse des ions (SIM, Selected Ion Mass). Les analyses ont été effectuées selon les conditions opératoires suivantes :

Chromatographe en phase gazeuse :

- * Appareil : HP 6890
- * Température de l'injecteur : 250°C
- * Mode d'injection : sans division
- * Température de la colonne: 80 °C (2 min), 20°C/min, 170°C (2 min), 4°C/min, 280°C 30 min pour les HAPs et leurs dérivés.
- * Colonne capillaire en silice fondue (HP5-MS 5% phényl et 95% méthyl polysiloxane; 30m x 0.25mm DI x 0.25µm.)
- * Gaz vecteur : Hélium (0.7 mL/min)

Spectrométrie de masse : mode impact électronique (Mass Selective Detector).

- * Appareil : MSD5973
- * Température de l'auxiliaire : 280 °C.

- * Température source : 230°C
- * Température quadripôle : 150°C
- * Potentiel d'ionisation : 70 eV.

IV.6.1 Analyse qualitative

L'analyse qualitative des HAPs est établie par combinaison des ions moléculaires ($m/z = M$), des ions fragments ($m/z = M-1$) et des ions isotopiques ($m/z = M+1$). Tous les étalons internes ont été identifiés à partir de leurs ions moléculaires.

Le tableau ci-dessous représente les résultats obtenus.

Tableau 19: Temps de rétention (t_r) des HAPs identifiés.

Composés	t_r	Laboratoire	Zone 1	Zone 2
Naphtalène	6,16	+	+	+
2-méthylnaphtalène	7,23	+	+	+
1-méthylnaphtalène	7,42	+	+	+
Biphényle	7,70	+	+	+
2.6-diméthylnaphtalène	8,65	+	+	+
Acénaphthylène	9,35	+	+	+
Acénaphthène	9,91	+	+	+
1-méthylphénanthrène	11,34	+	+	+
Fluorène	15,19	+	+	+
Phénanthrène	15,44	+	+	+
Anthracène	17,63	+	+	+
Fluoranthène	21,08	+	+	+
Pyrène	22,16	+	+	+
Benzo(a)anthracène	28,91	+	+	+
Chrysène	29,15	+	+	+

On remarque que les HAPs formés de 5 et 6 cycles ne sont pas détectés.

IV.7 Analyse quantitative

La méthode utilisée pour l'analyse quantitative des HAPs est la méthode de l'étalonnage interne, réalisée avec le concours d'une solution mère de 16 HAPs (US-EPA 610 référence Supelco Inc.,USA).

IV.7.1 Résultats et discussion

Tableau 20: Concentrations (ng/m³) des 10 HAPs détectés dans les zones d'échantillonnage

Composé	Laboratoire	Zone 1	Zone 2
Naphtalène	2724	1383	1332
Acénaphthylène	2,6	0,5	0,4
Acénaphthène	3,1	2,3	2,2
Fluorène	1,9	1,6	1,4
Phénanthrène	54,6	42,5	36,4
Anthracène	15,3	11,2	7,1
Fluoranthène	4,5	3,7	2,6
Pyrène	2	1,8	1
Benzo(a)anthracène	1,3	0,4	0,4
Chrysène	3,6	1,2	1,1
Total	2813	1448	1385

On remarque qu'après le Naphtalène, le Phénanthrène est le plus abondant ce qui est logique dans un site pétrolier. Sa teneur est de 54,6 ng/m³ au laboratoire, de 42,5 ng/m³ dans la zone 1 et de 36,4 ng/m³ dans la zone 2.

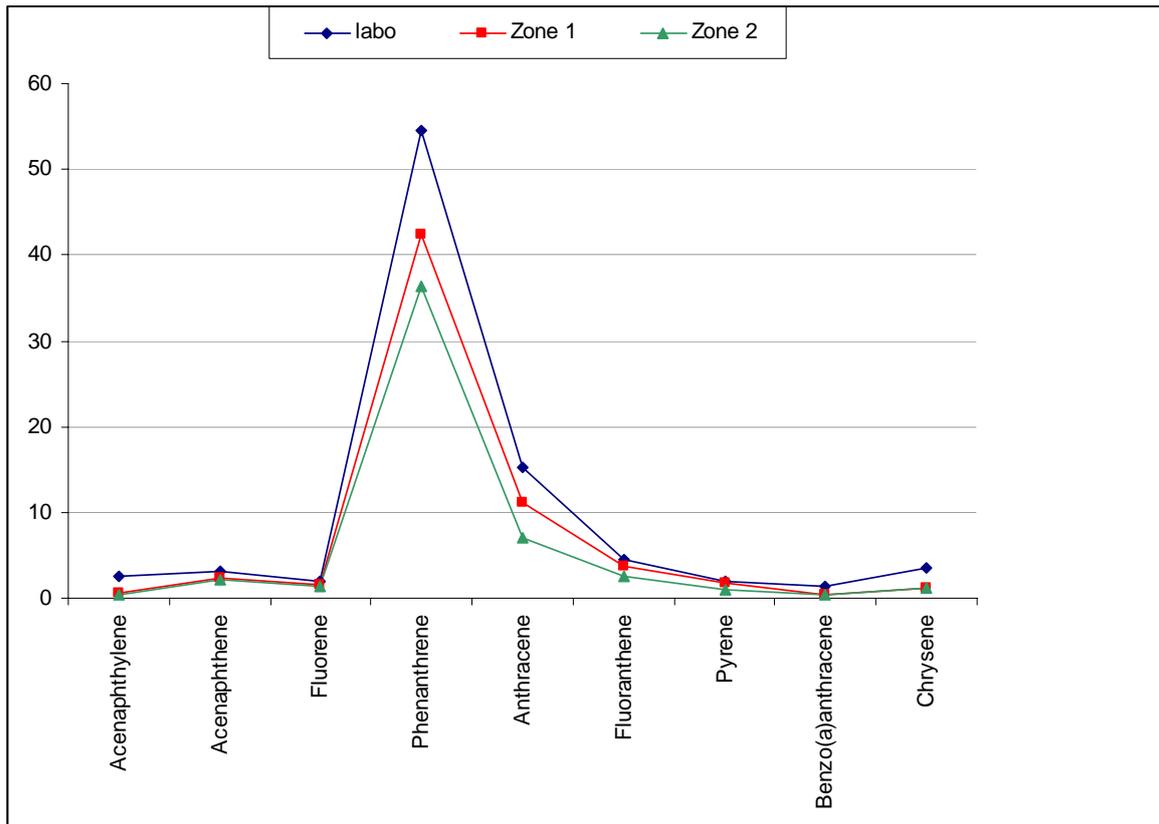


Figure 38 : Profil des concentrations cumulées des HAPs gazeux collecté à NAFTAL

La détection des HAPs dans l'air ambiant du laboratoire, avec une concentration totale élevée est justifiée par l'activité même du laboratoire, qui est la mesure du point éclair des lubrifiants ainsi que des différents carburants commercialisés par la firme NAFTAL.

Le point éclair est un concept pétrolier. Il est défini comme étant la température la plus basse à laquelle le liquide considéré fournit suffisamment de vapeurs pour former avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique telle qu'une flamme, mais pas suffisamment pour que la combustion s'entretienne d'elle-même. La diminution du point éclair signifie la présence de combustibles imbrûlés (source de HAPs) ou la présence anormale de solvants divers [16].

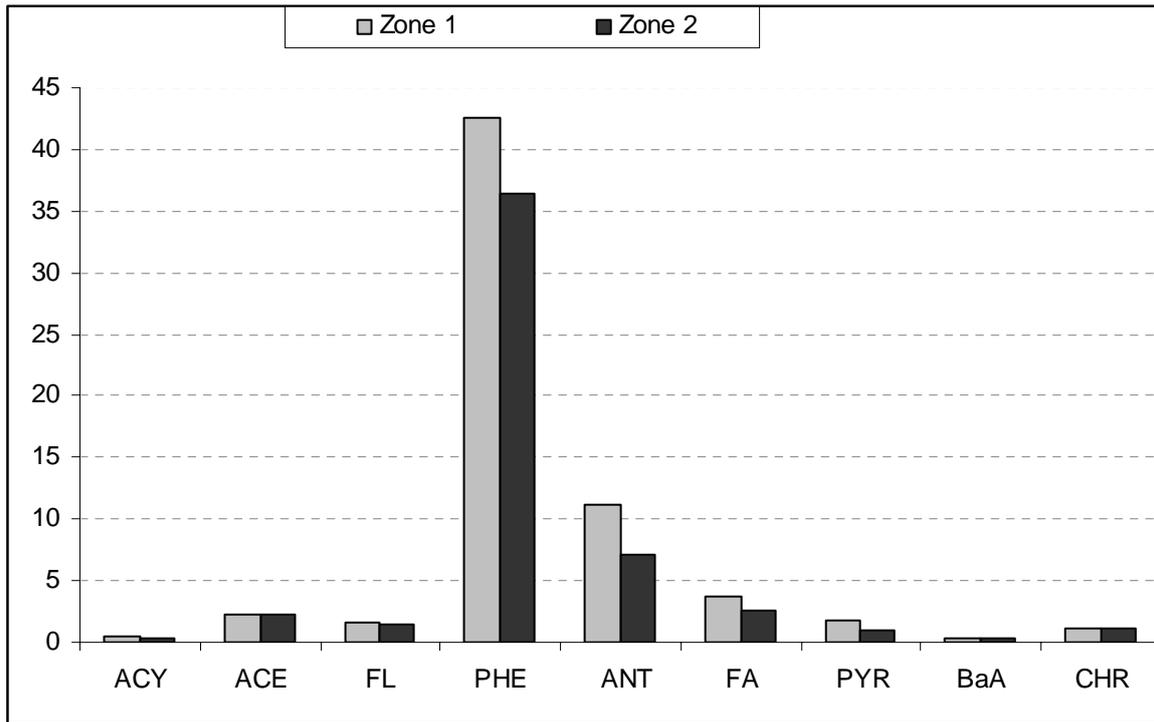


Figure 39 : Comparaison des concentrations moyennes ng/m³ des HAPs dans les zones 1 et 2

On remarque que les concentrations mesurées dans la zone 1 sont légèrement supérieures aux concentrations mesurées dans la zone 2. Cela serait dû à la direction du vent qui influe sur la propagation des polluants [17]. Le suivi des conditions météorologiques durant la période d'échantillonnage nous a permis de dessiner la carte de distribution de la direction du vent comme le montre la figure 40.

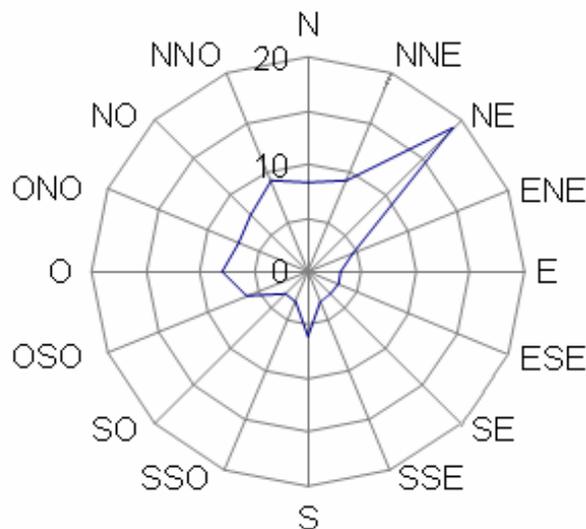


Figure 40 : Rose des vents sur la totalité de la campagne

Durant la période d'exposition des cartouches, on remarque que la vitesse du vent était très faible. Elle a varié entre 4 à 17 nœuds. Le vent a soufflé beaucoup plus vers la direction Nord-Est (NE), que vers la direction Sud-Ouest (SO). Cela explique la différence des concentrations dans la mesure où la zone 1 se trouve dans la direction NE, et la Zone 2 se trouve dans la direction SO par rapport à la source de pollution.

IV.8 Conclusion

Les analyses qualitative et quantitative par CG/SM des échantillons captés par les cartouches Analyst II ont mis en évidence la capacité de ces dernières à absorber les HAPs présents dans la phase vapeur. Les HAPs à cinq et six cycles ne sont pas piégés du fait de leurs faibles présences dans la phase gazeuse.

Les cartouches Analyst II sont très sensibles aux variations météorologiques et ont une utilisation privilégiée dans les zones explosibles du fait que toute source électrique (pompes d'échantillonnage par exemple) est à proscrire.

Références

- [1] Peltonen K, Kuljukka T.
Air sampling and analysis of PAHs.
J. Chromatogr. A, 1995, 710: 93-108.
- [2] Eatough D.J.
Determination of particulate carbonaceous material using diffusion denuder sampling. In Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. 2, Lane D.A.
Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam. (1999) 233-285.
- [3] Kavouras I.G, Lawrence J, Koutrakis P, Stephanou E.G, Oyola P.
Measurements of particulate aliphatic and PAH's in Santiago de Chile. Source reconciliation and evaluation of sampling artifacts.
Atmos. Environ., 1999, 33: 4977-4986.
- [4] Risse U, Flammenkamp E, Kettrup A.
Denuder sampling system for the determination of gaseous and particle-bound organic health hazardous substances.
Fresenius J. Anal. Chem., 1994, 350: 454-460.
- [5] Arthur C.L, Pawliszyn J.
Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers.
Anal. Chem., 1990, 62: 2145-2148.
- [6] Cocheo V, Boaretto C, Sacco P.
High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption.
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1996, 57: 897-904.
- [7] Mannino D.M, Schreiber J, Aldous K, Ashley D, Moolenaar R, Almaguer D.
Human exposure to volatile organic compounds: A comparison of organic vapor monitoring badge levels with blood levels.
Int. Arch. Occup. Environ. Health, 1995, 67: 59-64
- [8] Bertoni G, Tappa R, Allegrini I.
Assessment of new device for the monitoring of benzene and other volatile aromatic compounds in atmosphere.
Annal. Chim., 2000, 90: 249-263.
- [9]. Muller JF, Hawker DH, Connell DW, Komp P, McLachlan M.S.
Passive sampling of atmospheric SOCs using tristearin-coated fibreglass sheets.
Atmos. Environ., 2000, 34:3525-3534.
- [10] Kingston JK, Greenwood R, Mills GA, Morrison GM, Persson LB.
Development of a novel passive sampling system for the time averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments.
J. Environ. Monit., 2002, 2:487-495.

- [11] Bertoni G, Tappa R, Allegrini I.
The Internal Consistency of the 'Analyst' Diffusive Sampler - A Long-Term Field Test.
Chromatographia, 2001, 54, 653-657.
- [12] Bertoni G, Tappa R, Cecinato A.
Environmental Monitoring of Semi-Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Means
of Diffusive Sampling Devices and GC-MS Analysis.
Chromatographia Suppl., 2001, 53, Suppl : 312-316.
- [13] Bertoni G, Cecinato A, Mabilia R, Tappa R.
Long-term Sampling: Suitable Monitoring Strategy for Determination of Semi-Volatile PAHs
at Outdoor and Indoor Sites.
Chromatographia, 2002, 56 : 361-365
- [14] Kozdron-Zabiegała B, Namiesnik J, Przyjazny A.
Determination of Selected Volatile Organic Compounds in an Indoor Environment.
Indoor. Built. Environ., 1995, 5:189-203.
- [15] Namiesnik J, Zabiegała B, Kot Wasik A, Partyka M, Wasik A.
Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review
Anal. Bioanal. Chem., 2005, 381: 279-301.
- [16] Gérin M.
Collection Médecine du Travail : Solvants Industriels, Santé, Sécurité, Substitution.
Editions Masson, 2002, 200-201.
- [17] Sharma A.P, Tripathi B. D.
Assessment of atmospheric PAHs profile through *Calotropis gigantea* R.Br. leaves in the
vicinity of an Indian coal-fired power plant.
Environ. Monit. Assess., 2009, 149: 477-482.

Conclusion générale

IV Conclusion

Les analyses qualitative et quantitative par CG/SM de la fraction organique des aérosols collectés durant la période Février – Mars 2008 dans le site du Centre de Développement des Energies Renouvelables CDER de Bouzareah ont mis en évidence la présence de plus de 76 composés organiques comprenant 21 *n*-alcanes (en plus du Phytane et du Pristane), 21 acides *n*-alcanoïques, et 32 HAPs.

Les acides carboxyliques avec des valeurs supérieures à 70% sont majoritaires dans les trois techniques d'échantillonnage.

Les techniques d'échantillonnage entre HVS et MVS ont montré de faibles différences dans les concentrations des composés collectés.

L'ESAM paraît une méthode plus performante que le soxhlet ou l'ASE pour l'extraction des acides *n*-alcanoïques. Pour les *n*-alcanes compris entre le C₁₄ et C₁₈, l'ESAM donne des concentrations légèrement supérieures au soxhlet ; cela serait probablement dû à la volatilité de ces hydrocarbures.

Pour les trois techniques d'extraction le profil des secteurs éclatés des trois familles alcanes, acides carboxyliques et HAPs a montré des résultats identiques pour l'ESAM et l'ASE, (81% d'acides carboxyliques, 15 % d'alcanes et 4% d'HAPs) différemment du SOXHLET (71% d'acides carboxyliques, 23% d'alcanes et 6% d'HAPs).

Dans le site de NAFTAL « carburant terre » de Dar el Beïda, les analyses qualitative et quantitative par CG/SM des échantillons adsorbés par les cartouches Analyst II ont mis en évidence leur capacité d'adsorption des HAPs présents dans l'air. Les HAPs à six cycles ne sont pas piégés du fait de leurs faibles concentrations en phase vapeur, alors qu'ils existent, à l'émission en concentration plus élevée sous forme particulière.

De ce fait, l'échantillonnage par voie passive est le mieux indiqué dans les zones explosibles comme dans ce cas précis.