

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de : **DOCTORAT**

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par :

M. Riad LADJI

Sujet :

**Analyse qualitative et quantitative des composés organiques
volatils, semi-volatils et particulaires dans l'air**

Soutenue publiquement le 06 Décembre 2009, devant le jury composé de :

M. MOUZALI Mohamed	Professeur	U.S.T.H.B.	Président
M. YASSAA Nouredine	Maître de Conférences	U.S.T.H.B.	Directeur de Thèse
M. MEKLATI Brahim Youcef	Professeur	U.S.T.H.B.	Examineur
M. HAMDI Boualem	Professeur	E.N.S.S.M.A.L.	Examineur
M. BOUARAB Rabah	Professeur	E.N.P.	Examineur
M. GHRIB Hocine	Maître de Conférences	E.N.P.	Examineur
M. CECINATO Angelo	Directeur de Recherche	IIA-CNR, Italie	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B.) 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 YASSAA Nouredine, Maître de Conférences à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, auquel je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, pour sa compréhension, son aide précieuse ainsi que pour ses perpétuels conseils et encouragements.

Mes profonds remerciements vont à Monsieur B. Y. MEKLATI, Professeur et Directeur du C.R.A.P.C. pour son aide matérielle, ses encouragements et également d'avoir accepté de juger ce travail.

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. de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je prie Monsieur M. MOUZALI, Professeur à l'U.S.T.H.B., d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Ma gratitude va également à Messieurs B. HAMDI, Professeur à l'I.S.M.A.L., R. BOUARAB, Professeur à l'E.N.P. et H. GHRIB, Maître de Conférences à l'E.N.P. qui me font l'honneur d'examiner ce manuscrit et de faire partie du jury.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration précieuse et chaleureuse de Monsieur A. CECINATO, Directeur de Recherche à l'Institut de Pollution Atmosphérique (CNR, Rome, Italie). Je tiens à le remercier très vivement pour les conseils éclairés, les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués ainsi de m'avoir permis de profiter de ses compétences et d'avoir mis à ma disposition tous les instruments d'analyse. Je le remercie également de m'avoir d'une part assuré les meilleures conditions du séjour au CNR lors de mes séjours à Rome et d'autre part de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de

thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur E. Guerriero d'avoir mis à ma disposition tout le nécessaire pour l'analyse des PCDD/Fs et des HAMs.

Il m'est agréable d'adresser mes remerciements à Monsieur G. NERVEGNA, G. TAGLIACOZZO et Madame C. BALDUCCI pour leur sympathie, soutien et précieuse aide.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur A. BOKADOUME responsable du réseau de surveillance de la qualité de l'air d'Alger SAMA SAFIA pour avoir mis à ma disposition les deux stations de Bab El-Oued et Ben Aknoun, à Monsieur M. SI AHMED, cadre supérieur à l'ENTMV, pour m'avoir aidé à effectuer les prélèvements à Tafourah, à Monsieur A. ZAN chef du service hygiène et sécurité du CRD-Boumerdes ainsi qu'à toute l'équipe de la garde forestière de Chréa de m'avoir permis de placer l'équipement d'échantillonnage des aérosols à Boumerdes et Chréa, respectivement.

J'exprime mes remerciements 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.

À la mémoire de mon très cher frère Mohammed

*À mes très chers parents, beaux parents, frères et sœurs
ainsi qu'à toute ma famille*

À ma femme et ma fille

Introduction	1
<u>Chapitre I:</u>	
Généralités sur l’atmosphère et les principaux polluants atmosphériques : définition, sources et impacts sur la santé et l’environnement.	
I.1 L’atmosphère.....	4
I.1.1 Introduction.....	4
I.1.2 Composition chimique.....	5
I.1.3 Les oxydants troposphériques.....	6
a) L’ozone.....	7
b) Les oxydes d’azote.....	9
c) Le radical hydroxyle.....	9
I.2. Les Composés Organiques Volatils.....	10
I.2.1. Définition et sources.....	10
I.2.2. Sources des COVs.....	12
a) Les émissions anthropiques.....	12
b) Les émissions biogéniques.....	12
I.2.3. Impacts des COVs sur l’environnement	13
a) précurseurs d’ozone dans la basse atmosphère.....	13
b) l’appauvrissement de la couche d’ozone.....	15
c) Participation à l’effet de serre.....	15
I.2.3. Impacts sur la santé.....	16
I.3. Les aérosols atmosphériques	17
I.3.1. Définition.....	17
I.3.2. Origines et sources d’émission.....	18
I.3.3. Propriétés physiques.....	19
I.3.4. Composition chimique.....	20
a) Les aérosols minéraux.....	21
b) Les aérosols carbonés.....	21
b.1) Le carbone élémentaire (EC).....	21
b.2. Le carbone organique (OC).....	22
I.3.5. Toxicité.....	23
I.3.6. Impacts climatologiques.....	24
I.3.7. Autres impacts.....	27
I.3.8. Réglementations.....	28

Références.....	28
-----------------	----

Chapitre II :

Analyse des PCDDs et PCDFs atmosphériques par CGHR-SMHR.

II.1	Introduction.....	33
II.2	Partie Expérimental.....	34
II.2.1.	Echantillonnage.....	34
II.2.2.	Extraction purification.....	34
II.2.3.	Analyse par HRCG/HRSM.....	35
II.2.4.	Qualité contrôle.....	36
II.3.	Résultats et discussion.....	40
II.4.	Conclusion.....	47
	Références.....	47

Chapitre III :

Suivi journalier et diurne des Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques dans l'air.

III.1.	Introduction.....	50
III.2.	Partie expérimental.....	50
III.2.1.	Tafourah.....	53
III.2.1.1.	Echantillonnage.....	53
III.2.1.2.	Analyse par TDC-CG/SM.....	54
III.2.1.3.	Qualité de la méthode.....	55
III.2.2.	Ben Aknoun.....	59
III.3.	Résultats et discussion.....	61
III.4.	Conclusion.....	71
	Références.....	71

Chapitre IV :

Analyse des carbonyles volatils dans l'air par CLHP-SM-DAD.

IV.1.	Introduction.....	75
IV.2.	Expérimental.....	77
IV.2.1.	Echantillonnage.....	77
IV.2.2.	Principe de piégeage.....	77
IV.2.3.	Analyse.....	79
IV.2.4.	Qualité de la méthode.....	80
IV.3.	Résultats et discussion.....	82

IV.4.	Conclusion.....	88
	Références.....	88

Chapitre V :

**Caractérisation chimique des aérosols organiques inhalables PM₁₀ : Etude
saisonnière.**

V.1	Introduction.....	92
V.2.	Partie expérimentale.....	93
V.2.1.	Description des sites.....	93
V.2.2.	Echantillonnage.....	93
V.2.3.	Extraction et fractionnement.....	94
V.2.4.	Analyse des échantillons.....	96
V.2.5.	Identification des composés.....	96
V.2.6.	Qualité de la méthode.....	112
V.3.	Résultats et discussion.....	112
V.3.1.	<i>n</i> -Alcanes.....	113
V.3.2.	Acides Organiques.....	119
V.3.3.	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....	123
V.3.4.	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Nitrés.....	128
V.3.5.	Fraction polaire.....	131
V.4.	Conclusion.....	133
	Références.....	135

Chapitre VI :

**Répartition de la fraction organique des aérosols atmosphériques
inhalables entre fines et grosses particules.**

VI.1.	Introduction.....	143
VI.2.	Partie expérimentale.....	144
VI.2.1.	Description des sites d'échantillonnages.....	144
VI.2.2.	Echantillonnage, préparation d'échantillon et analyse.....	144
VI.3.	Résultats et discussion.....	145
VI.3.1	Teneurs et distribution de la matière organique particulaire (MOP).....	145
VI.3.2.	Détermination des sources.....	156
VI.3.3.	Toxicité des aérosols.....	162
VI.4.	Conclusion.....	162

Références.....	163
-----------------	-----

Chapitre VII :

**distribution des *n*-alcanes et hydrocarbures aromatiques polycycliques
selon six fractions granulométriques des particules inhalables.**

VII.1.	Introduction.....	169
VII.2.	Expérimental.....	170
VII.2.1.	Description des sites d'échantillonnages.....	170
VII.2.2.	Echantillonnage, préparation d'échantillon et analyse.....	170
VII.3.	Résultats et Discussions.....	171
VII.3.1.	<i>n</i> -Alcanes.....	171
VII.3.2.	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....	182
VII.4.	Conclusion.....	190
	Références.....	191
	Conclusion générale.....	194

Liste des abréviations

ACE :	Acétone
AOS :	Aérosols Organiques Secondaires
BAK :	Ben Aknounce
BaPE :	Benzo[a]pyrene-equivalent carcinogenic power
BEO :	Bab El-Oued
BTEXs :	Benzène, toluène, éthylbenzène, méta-, para- et ortho-xylènes)
CCN :	Cloud Condensation Nuclei
CFCs :	Chlorofluorocarbones
CG/DIF :	Chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme
CG/SM :	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
CGHR/SMHR :	Chromatographie en phase Gazeuse à Haute Résolution couplée à la Spectrométrie de Masse à Haute Résolution
CIRC :	Centre international de recherche sur le cancer
COVBs :	Composés organiques volatils biogéniques
COVNM :	Composés Organiques Volatils Non Méthaniques
COVs :	Composés organiques volatils
CPI :	Carbon Preference Index
DAD :	Détecteur à barrette de diodes
DCM :	Dichlorométhane
DNPH :	2,4-dinitrophénylhydrazine
DOAS :	Differential Optical Absorption Spectroscopy
Dp :	Diamètre aérodynamique moyen des particules atmosphériques
EC :	Carbone élémentaire
GES :	Gaz à Effet de Serre
HAMs :	Hydrocarbures aromatiques monocycliques
HAPs :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCFC :	hydrochlorofluorocarbures
HFC :	hydrofluorocarbures
<i>iso</i> -C ₈ :	<i>iso</i> -octane
I-TEQ :	International Toxic Equivalents
KI :	iodure de potassium
K _{OH} :	Constantes de vitesse pour les réactions en phase gazeuse de OH
LC :	Chromatographie en phase liquide

Liste des abréviations

N ₂ O :	protoxyde d'azote
<i>n</i> -acides :	Acides à chaîne carbonée linéaire
<i>n</i> -alcane :	Alcane à chaîne carbonée linéaire
NCS :	Niveau de Compréhension Scientifique
NEC :	National Emission Ceilings
NHAPs :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés
NIST :	National Institute of Standards and Technology
NO _x :	Oxydes d'azote
OC :	Carbone organique
O(¹ D)	Oxygène atomique dans un état électronique excité (singulet ¹ D)
OEP :	odd to even predominance
OHAPs :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques oxygénés
O(³ P)	Oxygène atomique dans son état électronique fondamental (triplet ³ P)
PAN :	peroxyacetyl-nitrate
PCDDs :	polychlorodibenzo-para-dioxines
PCDFs :	polychlorodibenzofuranes
PCOP :	Potentiel de Création d'Ozone Photochimique
PFC :	hydrocarbures perfluorés
PM ₁ :	Particules atmosphériques ayant un diamètre inférieur à 0.95 µm
PM ₁₀	Particules atmosphériques ayant un diamètre inférieur à 10µm
PM ₁₋₁₀	Particules atmosphériques ayant un diamètre compris entre 0,95 et 10 µm
pptv :	Partie par billion et par volume
PUF :	mousse de polyuréthane
SACO :	Substances Appauvrissant la Couche d'Ozone
SIM :	Selected Ion Mass
SM :	Spectrométrie de Masse
TEF :	Facteur d'Equivalence Toxiques
TIC :	Total Ion Current
tr :	Temps de rétention
UCM :	Unresolved Complex Mixture
US EPA :	l'agence américaine de la protection de l'environnement
wax-Cn :	concentration de l'alcane biogénique

Liste des tableaux

Tableau I.1.	Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère.....	6
Tableau I.2.	Classification des COVs selon leur température d'ébullition.....	11
Tableau I.3.	Classification des COVs selon leur rôle dans la production d'ozone.....	14
Tableau I.4.	Potentiel de création d'ozone photochimique de quelques COVs.....	14
Tableau I.5.	Classification de quelques COVs selon leurs effets cancérigènes.....	17
Tableau II.1	Données relatives à l'échantillonnage des dioxines et furanes dans la décharge publique de Oued Smar (DOS) et à Tafourah (TF).....	35
Tableau II.2	Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ) des congénères PCDDs et PCDFs (fg m ⁻³).....	37
Tableau II.3	Temps de rétention et facteur d'équivalence toxiques (TEF) des 17 PCDDs et PCDFs toxiques (* étalons internes marqués avec ¹³ C).....	38
Tableau II.4	Concentrations en fg m ⁻³ et en fg I-TEQ m ⁻³ dans l'atmosphère de la décharge publique de Oued Smar (DOS) et à Tafourah (TF), Mars-Avril 2008.....	41
Tableau II.5	Concentrations atmosphériques de la somme de 17 congénères de PCDDs et PCDFs (fg TEQ m-3) enregistrés à Alger et dans certaines villes du monde.....	42
Tableau III.1	Temps de rétention (min) et ions caractéristiques des HAMs identifiés.....	56
Tableau III.2	Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ) en (partie par milliard (trillion) et par volume, pptv).....	58
Tableau III.3	Conditions d'échantillonnage, de désorption et d'analyse des COVs mesurés à Ben Aknoun.....	60
Tableau III.4	Concentrations (partie par milliard (trillion) et par volume, pptv) des hydrocarbures aromatiques monocycliques enregistrés à Tafourah ainsi que quelques rapports diagnostiques.....	63-64
Tableau III.5	Concentrations (ppbv) des hydrocarbures aromatiques monocycliques enregistrés à Tafourah ainsi que quelques rapports diagnostiques.....	65
Tableau III.6	Constantes de vitesse (K _{OH}) pour les réactions en phase gazeuse de OH avec les BTEXs et durées de vie typiques τ_i (en heures) selon Atkinson.....	67
Tableau III.7	Concentrations en ppbv des BTEXs dans certaines villes du monde.....	70
Tableau IV.1	Temps de rétention des hydrazones identifiées et quantifiées dans l'atmosphère urbaine d'Alger.....	80

Liste des tableaux

Tableau IV.2	Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ) en $\mu\text{g m}^{-3}$	81
Tableau IV.3	Concentrations journalières des carbonyles volatils dans l'atmosphère d'Alger ($\mu\text{g m}^{-3}$).....	83
Tableau IV.4	Concentrations en $\mu\text{g m}^{-3}$ du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans certaines villes du monde.....	84
Tableau V.1	Temps de rétention des <i>n</i> -alcanes identifiés.....	108
Tableau V.2	Temps de rétention et ions caractéristiques des acides identifiés.....	109
Tableau V.3	Temps de rétention et ions caractéristiques des HAPs identifiés.....	110
Tableau V.4	Temps de rétention et ions caractéristiques des HAPs nitrés identifiés.....	111
Tableau V.5	Temps de rétention et ions caractéristiques des composés organiques détectés dans la fraction polaire.....	111
Tableau V.6	Concentrations saisonnières totales (ng m^{-3}) des <i>n</i> -alcanes, <i>n</i> -acides, acides dicarboxylique, HAPs et leurs dérivés nitrés et oxygénés (N-PAHs, O-PAHs) enregistrées à Ben Aknoun (BAK) et à Bab El-Oued (BEO), 2005/2006.....	113
Tableau V.7	Concentrations moyennes saisonnières des <i>n</i> -alcane (ng m^{-3}), 2005/2006.....	114
Tableau V.8	Moyenne saisonnière des concentrations des acides <i>n</i> -alcanoïques et dicarboxyliques (ng m^{-3}), 2005/2006.....	120
Tableau V.9	Concentrations moyennes saisonnières des HAPs (ng m^{-3}) et quelques rapports caractéristiques, (2005/2006).....	125
Tableau V.10	Concentrations moyennes saisonnières des N-HAPs (pg m^{-3}), 2005/2006.....	130
Tableau V.11	Concentrations moyennes saisonnières des O-HAPs, nicotine, caféine, acridine et carbazole (ng m^{-3}), 2005/2006.....	132
Tableau VI.1	Concentrations et indices diagnostiques des <i>n</i> -alcanes et isoprénoides (ng m^{-3}), Octobre 2006.....	146
Tableau VI.2	Concentrations moyennes des acides <i>n</i> -alcanoïques (ng m^{-3}), Octobre 2006.....	148
Tableau VI.3	Concentrations moyennes des HAPs (pg m^{-3}) et leurs rapports diagnostiques, Octobre 2006.....	150
Tableau VI.4	Concentrations (ng m^{-3}) des <i>n</i> -alcanes, <i>n</i> -acides, HAPs et benzo(a)pyrène particulières mesurées dans cette étude et celles reportées dans certaines villes du monde.....	152

Liste des tableaux

Tableau VI.5	Concentrations moyennes de dérives nitrées des HAPs (N-HAPs), Octobre 2006.....	153
Tableau VI.6	Concentrations moyennes des O-HAPs, nicotine, caféine, acridine et carbazole (ng m^{-3}), Octobre 2006.....	154
Tableau VII.1	Donnés d'échantillonnages.....	171
Tableau VII.2	Concentrations et rapports diagnostiques des <i>n</i> -alcanes et HAPs pour différentes classes granulométriques.....	173
Tableau VII.3	Diamètre médian (μm) et déviation géométrique standard (σ_g), des <i>n</i> -alcanes.....	182

Fig.I.1	Couches et profil vertical des températures de l'atmosphère.....	4
Fig. I.2	Représentation schématique des principaux processus de la chimie atmosphérique.....	5
Fig. I.3	Cycle de l'ozone troposphérique en milieu non pollué (a) et en milieu pollué (b) (en présence de COV, d'oxydes d'azote et de lumière).....	8
Fig. I.4	Distribution granulométrique tri-modale de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain.....	20
Fig. I.5	Déposition des particules en fonction de leur diamètre dans les différentes parties du système respiratoire humain.....	24
Fig. I.6	Forçage radiatif moyen à l'échelle du globe en 2005.....	26
Fig. II.1	Structure générale des PCDDs et PCDFs.....	33
Fig. II.2	Chromatogramme HRCG/HRMS montrant la technique de dilution isotopique pour les HexaCDFs en mode SIM, (* étalon interne marqué avec ^{13}C , HCDF?: HCDFs non quantifiés (non toxiques)).....	39
Fig. II.3	Chromatogramme HRCG/HRMS montrant la technique de dilution isotopique pour les HexaCDDs en mode SIM (* étalon interne marqué avec ^{13}C , HCDD?: HCDD non quantifié (non toxique)).....	39
Fig. II.4	Profils de distribution des PCDDs et PCDFs dans l'atmosphère de la décharge publique de Oued Smar.....	43
Fig. II.5	Profils de distribution des PCDDs et PCDFs dans l'atmosphère de Tafourah.....	44
Fig. II.6	Profils de distribution des PCDDs et PCDFs dans l'atmosphère de la décharge publique de Oued Smar et á Tafourah (calcul fait en utilisant la concentration en fg I-TEQ m^{-3}).....	45
Fig. II.7	Profile de distribution des dioxines et furanes d'origine véhiculaire (MD : moteur de véhicule diesel, ME SP : moteur de véhicule essence sans plomb).....	46
Fig. III.1	Schéma montrant la constitution d'une cartouche de prélèvement d'air utilisée pour l'échantillonnage des COVs à Tafourah.....	54
Fig. III.2	Chromatogrammes en courant ionique total des BTEXs séparés sur une colonne VOCOLTM ainsi que les profils des ions correspondants aux pics de base ($m/z = 78$ pour le benzène, $m/z = 98$ pour le toluène-d8 et $m/z = 91$ pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes).....	57

Fig. III.3	Chromatogramme en courant ionique total d'un mélange étalon de BTEXs séparés sur une colonne à base de beta-cyclodextrine.....	61
Fig. III.4	Variation journalière des BTEXs à Tafourah (Avril 2008).....	66
Fig. III.5	Variations diurnales des BTEXs à Ben Aknoun (Novembre 2005).....	66
Fig. IV.1	Implication des composés carbonylés dans les processus de la photochimie atmosphérique.....	76
Fig. IV.2	Mécanisme réactionnelle conduisant à la dérivation des aldéhydes et cétones avec le 2,4-dinitrophénylhydrazine.....	78
Fig. IV.3	Chromatogramme LC-DAD-MS d'un mélange d'étalons d'hydrazones à 0,5 ppm.....	81
Fig. IV.4	Corrélation du formaldéhyde avec d'autres carbonyles. (Tafourah, Avril 2008).....	86
Fig. IV.5	Corrélation de l'acétaldéhyde avec d'autres carbonyles ainsi que du glyoxal avec le méthylglyoxal. (Tafourah, Avril 2008).....	87
Fig. V.1.	Procédure analytique adoptée pour la détermination des aérosols organiques.....	95
Fig. V.2	Spectre de masse et quelques mécanismes de fragmentations proposés pour octadécanoate de propyle.....	98
Fig. V.3	Spectres de masse montrant les pics caractéristiques des HAPs (a: anthracène, b: benzo(a)pyrène, c: coronène).....	99
Fig. V.4	Chromatogramme (SIM) montrant les ions caractéristiques des HAPs de poids moléculaire 252 ainsi que leur étalon interne.....	100
Fig. V.5	Chromatogramme (SIM) présentant les ions caractéristiques des HAPs méthylés.....	101
Fig. V.6	Spectres de masse montrant les pics caractéristiques des NHAPs.....	102
Fig. V.7	Spectres de masse montrant les pics caractéristiques des OHAPs.....	103
Fig. V.8	Spectre de masse et quelques mécanismes de fragmentation proposés pour la nicotine.....	104
Fig. V.9	Spectre de masse et quelques mécanismes de fragmentation proposés pour la caféine.....	105
Fig. V.10	Spectre de masse et quelques mécanismes de fragmentation proposés pour la cocaïne.....	106

Fig. V.11	Chromatogrammes (SIM) de quelques composés identifiés dans la fraction polaire.....	107
Fig. V.12	Chromatogramme des <i>n</i> -alcanes particuliers dans l'atmosphère de Bab-El-Oued (Janvier 2006).....	115
Fig. V.13	Variation saisonnière des <i>n</i> -alcanes individuels à Ben Aknoun (BAK) et à Bab-El-Oued (BEO) (2005/2006).....	116
Fig. V.14	Contributions des alcanes d'origine végétale à Ben Aknoun et à Bab-El-Oued (2005/2006).....	118
Fig. V.15	Courbe OEP des <i>n</i> -alcanes (moyenne annuelle).....	119
Fig. V.16	Chromatogramme en courant ionique total des acides <i>n</i> -carboxyliques propyl esters d'un échantillon PM ₁₀ collecté à Bab El-Oued en Janvier 2006.....	121
Fig. V.17	Distribution saisonnière des acides <i>n</i> -alcanoïques (2005/2006).....	122
Fig. V.18	Variations saisonnières des HAPs individuels à Ben Aknoun et à Bab-El-Oued (2005/2006).....	126
Fig. V.19	Schéma réactionnel conduisant à la formation du 2NFA et 2N-PY dans l'atmosphère. X représente les radicaux OH ou NO ₃ selon que la réaction se fait respectivement le jour ou la nuit.....	130
Fig. V.20	Composition relative de chaque famille de polluants (Bab El-Oued et Ben Aknounge, 2005/2006).....	134
Fig. VI.1	Distribution granulométrique des <i>n</i> -alcanes, Octobre 2006.....	147
Fig. VI.2	Profile de distribution des HAPs entre les PM ₁ et PM ₁₋₁₀ (pg m ⁻³).....	151
Fig. VI.3	Distribution granulométrique (%) des composés organiques particuliers, Octobre 2006.....	155
Fig. VI.4	Diagramme de distribution de source des <i>n</i> -alcanes (ng m ⁻³).....	158
Fig. VI.5	Chromatogrammes GC-FID des <i>n</i> -alcanes associés aux particules fines (PM ₁).....	159
Fig. VII.1	profils de distribution des <i>n</i> -alcanes individuels.....	174
Fig. VII.2	Courbes de distributions différentielles en concentrations individuelles de <i>n</i> -alcanes	176-178
Fig. VII.3	Courbes de distributions différentielles en concentrations totales des <i>n</i> -alcanes et <i>n</i> -alcanes biogéniques.....	180

Liste des figures

Fig.VII.4	Droite de pourcentage de la concentration cumulative de pentacosane utilisée pour le calcul du MMD (échelle log-probabilité).....	184
Fig.VII.5	Profils de distribution des <i>n</i> -alcanes individuelles (TAF : Tafourah, ZI : Zone industrielle Rouiba-Réghaia).....	181
Fig.VII.6	Courbes de distributions différentielles en concentrations des HAPs individuels.....	186-188
Fig.VII.7	Courbes de distributions différentielles en concentrations des HAPs totaux....	189
Fig. VII.8	Droite de pourcentage de la concentration cumulative de benzo(a)pyrène utilisé pour le calcul de MMD (échelle log-probabilité).....	189

INTRODUCTION GENERALE

L'atmosphère est un réservoir de gaz et de particules solides et liquides. Ce réservoir est à l'interface entre l'espace, d'où provient la lumière du soleil, et la surface du globe. Pour les espèces vivant sur Terre, l'atmosphère joue plusieurs rôles absolument cruciaux pour leur survie : régulation de la température de surface, effet de serre, filtration des rayons UV du soleil, formation des précipitations, respiration... C'est dans cette optique que la compréhension de l'ensemble des mécanismes entrant en jeu dans le système atmosphérique devient fondamentale afin de prévoir l'avenir de ceux qui en dépendent. Prévoir cet avenir est aussi un enjeu capital dans la mesure où l'influence conséquente de l'homme sur ces mécanismes est désormais acquise.

La pollution atmosphérique découle des modifications de la composition chimique de l'air, sous l'effet des activités humaines. Elle peut se manifester depuis l'échelle urbaine et locale jusqu'à l'échelle planétaire et les risques liés à ces changements ne sont pas de même nature selon l'échelle spatio-temporelle concernée. Les changements de la composition chimique de l'air à l'échelle planétaire se manifestent notamment par un accroissement des teneurs en gaz à effet de serre tels que le gaz carbonique ou le méthane, et génèrent principalement un risque de modification majeure du climat de la planète. En revanche, les pollutions locales, en milieu industriel ou urbain par exemple, présentent surtout des risques pour la santé humaine du fait des teneurs en polluants tels que le benzène, le toluène, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et leurs dérivés nitrés et oxygénés, les dioxines et furannes, qu'on peut alors rencontrer.

Cependant pour agir sur les polluants atmosphériques, il faut au préalable disposer d'une bonne connaissance des atteintes à l'environnement. De même, lorsque les actions sont entreprises, il faut en évaluer les effets et, pour ce faire, disposer de données fiables sur ces polluants. Ainsi, les législations internationales, nationales et régionales fixent les valeurs limites en polluants et imposent une surveillance des rejets et un suivi de la qualité de l'air.

Le présent travail porte sur la détermination qualitative et quantitative des polluants organiques volatils, semi-volatils et particuliers dans l'atmosphère d'Alger et ses environs. Généralement les polluants organiques atmosphériques sont à l'état de trace, ce qui rend leur détermination difficile, c'est la mise au point de méthodes d'échantillonnage et d'analyse

simples, fiables, sensibles et adéquates pour chaque famille des polluants qui constitue la cheville ouvrière de notre étude.

Ce présent manuscrit est constitué de sept chapitres. Le premier chapitre bibliographique regroupe quelques généralités sur la pollution atmosphérique notamment sur les composés organiques volatiles et les particules atmosphériques (sources, formations, classifications) et leurs impacts sur la santé et l'environnement. Nous entamerons ensuite notre étude dans le chapitre II, où nous décrirons, pour la première fois en Algérie, la détermination par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (CGHR/SMHR) les concentrations de dioxines et furannes (PCDDs et PCDFs) les plus toxiques dans l'atmosphère urbaine d'Alger et dans l'atmosphère de la décharge publique d'Oued Smar.

Les chapitres trois et quatre seront consacrés à l'étude des composés organiques volatils dans l'atmosphère urbaine. Nous allons ainsi étudier, en premier lieu, les variations journalières de plus de vingt hydrocarbures aromatiques monocycliques par adsorption-désorption thermique CG/SM (Chapitre III). Par la suite, nous réaliserons une étude complémentaire en nous intéressant tout particulièrement aux aldéhydes et cétones, et ce en utilisant la dérivation *in situ* par 2,4-DNPH des carbonyles et la chromatographie liquide à haute performance avec détecteur à barrettes de diodes (DAD) couplée à la spectrométrie de masse en mode d'ionisation chimique négative à pression atmosphérique (APCI) (CLHP-DAD-SM) (Chapitre IV).

Le cinquième chapitre portera sur l'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme (CG/DIF) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) de la composition organique des particules atmosphériques ayant un diamètre inférieur à 10 μ m (PM₁₀). Ainsi, nous étudierons les variations saisonnières de plus de 100 composés organiques contenus dans l'aérosol atmosphérique dans deux sites urbains (Bab El-Oued et Ben Aknoun) durant la période allant de Juillet 2005 à Juin 2006. Des rapports entre les concentrations de certains polluants seront utilisés afin d'interpréter les relations entre les composés et leurs sources d'émission.

La distribution des composés organiques particuliers entre les particules fines (PM₁) et les grosses particules (PM₁₋₁₀) sera étudiée dans le sixième chapitre, et ce pour trois

atmosphères différentes (urbaine, ville de Boumerdes ; industrielle, zone industrielle Rouiba-Réghaia et forestière, Chréa).

Enfin, le dernier chapitre sera dédié à l'étude de la distribution des teneurs des *n*-alcane et des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans deux atmosphères différentes, urbaine (Tafourah) et industrielle (zone industrielle Rouiba-Réghaia) selon six fractions granulométriques des PM₁₀ (F1 ($D_p \leq 0,49 \mu\text{m}$), F2 ($0,49 \mu\text{m} \leq D_p < 0,95 \mu\text{m}$), F3 ($0,95 \mu\text{m} \leq D_p < 1,5 \mu\text{m}$), F4 ($1,5 \mu\text{m} \leq D_p < 3 \mu\text{m}$), F5 ($3 \mu\text{m} \leq D_p < 5 \mu\text{m}$) et F6 ($5 \mu\text{m} \leq D_p < 10 \mu\text{m}$)).

CHAPITRE I

**GENERALITES SUR L'ATMOSPHERE ET LES
PRINCIPAUX POLLUANTS ATMOSPHERIQUES :
DEFINITION, SOURCES ET IMPACTS SUR LA
SANTÉ ET L'ENVIRONNEMENT**

I.1 L'atmosphère

I.1.1 Introduction

L'atmosphère qui enveloppe la Terre est un mélange de différents gaz et particules. Elle est constituée de plusieurs couches concentriques, dont les limites correspondent à des inversions du gradient vertical de température (Fig. I.1). On distinguera ainsi : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère.

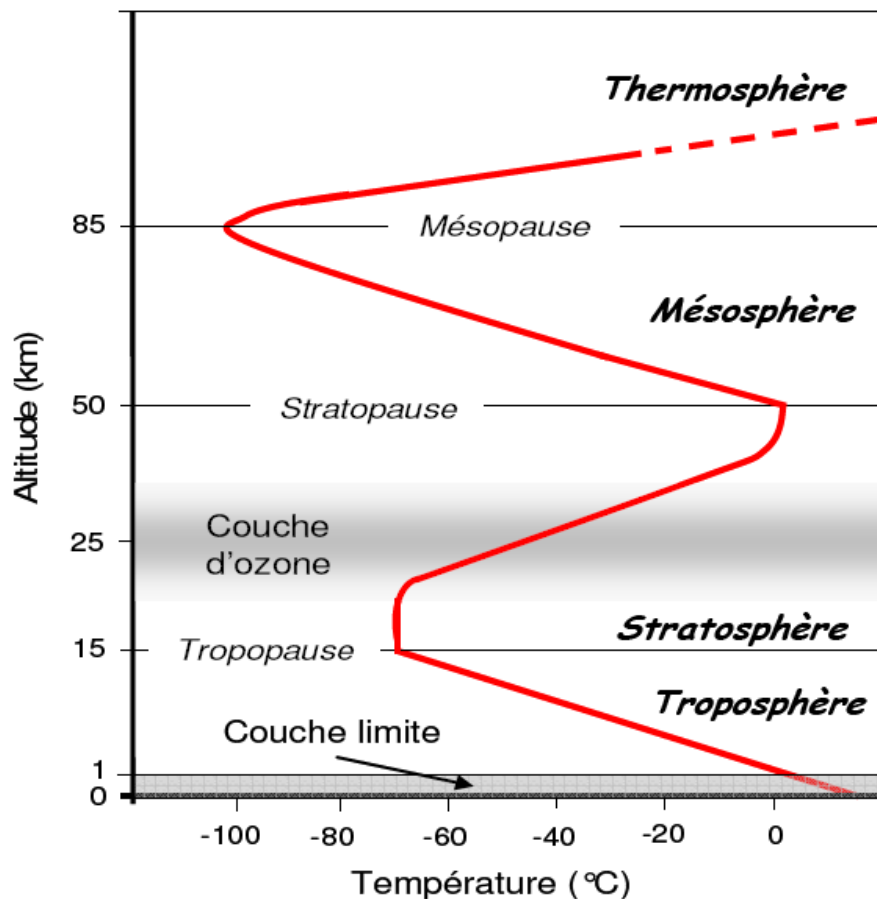


Fig. I.1 : Couches et profil vertical des températures de l'atmosphère.

C'est dans la première couche que se manifeste principalement la pollution. En effet la troposphère constitue le réceptacle de toutes les émissions atmosphériques, d'origines naturelle ou anthropique (Fig. I.2), et représente 80 % de la masse totale de l'atmosphère. Lorsqu'un composé est émis dans cette couche, il peut y subir des réactions photochimiques ou réagir avec d'autres composés atmosphériques, mais également être transporté vers la stratosphère ou être déposé à la surface de la Terre [1].

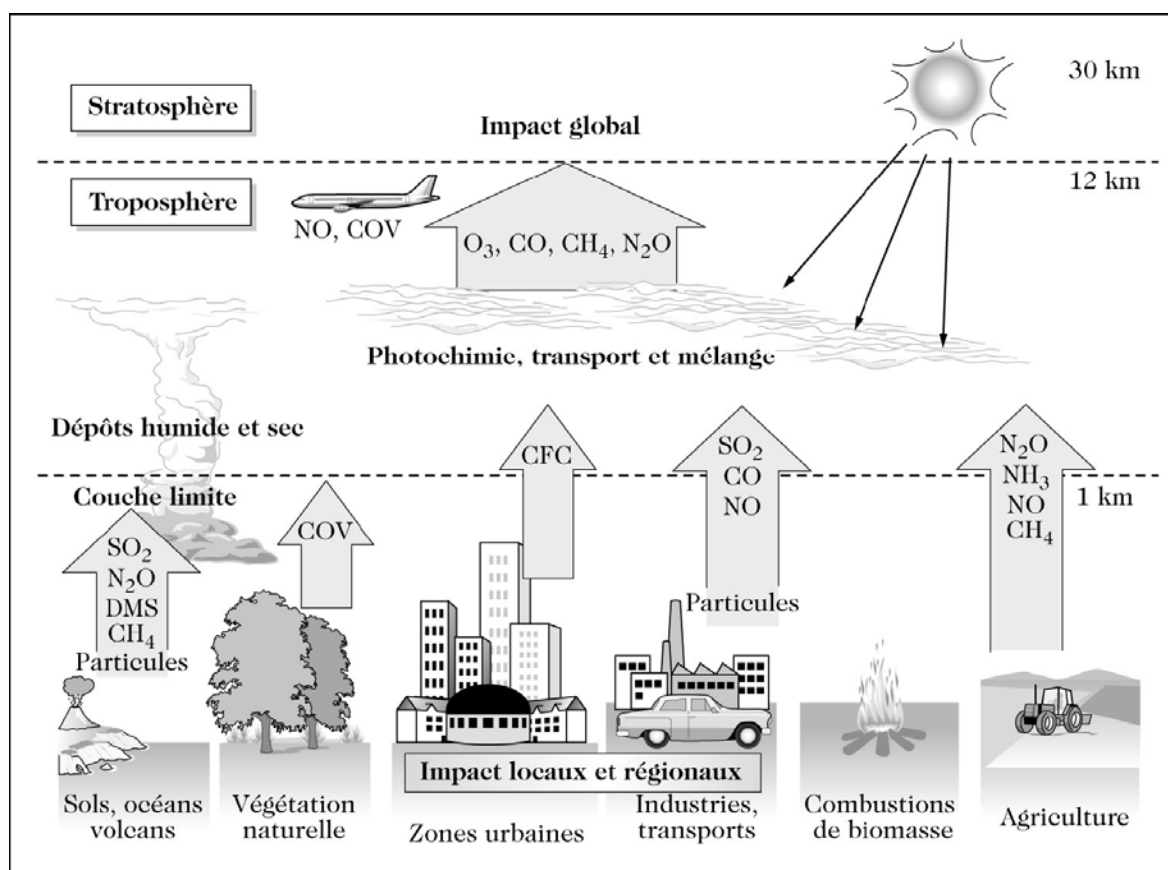


Fig. I.2 : Représentation schématique des principaux processus de la chimie atmosphérique [2].

La troposphère, et surtout la « couche limite », qui s'étend jusqu'à un kilomètre et où vivent majoritairement les hommes, présente donc un grand intérêt dans les études sur la pollution atmosphérique.

I.1.2 Composition chimique

L'atmosphère est constituée majoritairement d'espèces chimiques à l'état gazeux, dont les principales sont le diazote (78 %), le dioxygène (21 %) et l'argon (1 %). En plus de ces trois éléments qui constituent 99,96 % de son volume sec, l'atmosphère contient un très grand nombre d'espèces chimiques comme les autres gaz rares, les oxydes de carbone, d'azote et de soufre, le dihydrogène, le méthane, l'ozone, l'ammoniac, les acides chlorés, nitrés et soufrés, mais aussi des composés organiques saturés, insaturés, aromatiques, oxygénés, soufrés et nitrés, ainsi que des espèces instables telles que les radicaux hydroxyle (OH), peroxydes (RO_2)... L'eau, quant à elle, joue un rôle particulier car son pourcentage peut varier de 0 à 4 % de la composition atmosphérique (0,33 % en moyenne) (Tableau I.1)[2].

Tableau I.1 : Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère [2].

Constituant	Formule chimique	Pourcentage volumique (%)	Temps de résidence moyen dans l'atmosphère
Diazote	N ₂	78,084	15 10 ⁶ ans
Dioxygène	O ₂	20,948	8 10 ³ ans
Argon	Ar	0,934	infini
Dioxyde de carbone	CO ₂	0,0370	15 ans
Néon	Ne	1,818 10 ⁻³	Infini
Hélium	He	1,818 10 ⁻³	Infini
Méthane	CH ₄	~ 1,7 10 ⁻⁴	9 ans
Hydrogène	H ₂	~ 5,0 10 ⁻⁵	10 ans
Protoxyde d'azote	N ₂ O	~ 3,1 10 ⁻⁵	150 ans
Monoxyde de carbone	CO	~ 1,2 10 ⁻⁵	2 mois
Ozone	O ₃	2-200 10 ⁻⁶	1 à 2 mois
Ammoniac	NH ₃	~ 0,1 à 1 10 ⁻⁶	20 jours
Dioxyde d'azote	NO ₂	~ 1 10 ⁻⁷	1 jour
COVs	C _x H _y O _z	~ 0,1 à 1 10 ⁻⁶	heures-jours
Dioxyde de soufre	SO ₂	~ 2 10 ⁻⁸	1 jour
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	~ 2 10 ⁻⁸	1 jour
Vapeur d'eau	H ₂ O	variable	6 à 15 jours

I.1.3 Les oxydants troposphériques

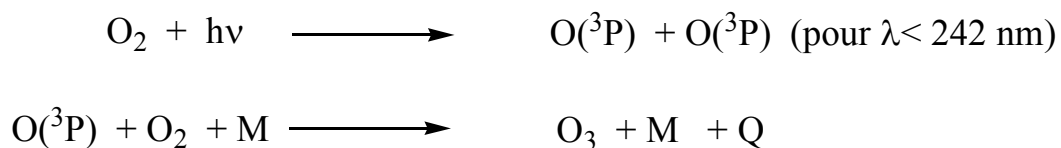
Dans l'atmosphère, on trouve des oxydants sous forme moléculaire (ozone, peroxyacetyl-nitrate (PAN)...) ou radicalaire ($\dot{\text{O}}\text{H}$, $\text{H}\dot{\text{O}}_2$, $\text{R}\dot{\text{O}}_2$, $\text{N}\dot{\text{O}}_3$...) à très courtes durées de vie. Ces derniers, notamment le radical hydroxyle ($\dot{\text{O}}\text{H}$), sont les principaux agents responsables des transformations chimiques dans l'atmosphère. Leurs concentrations sont très faibles, mais leur taux de production peut être très élevé. Ces composés présentent une grande importance dans la pollution troposphérique car ils jouent un rôle majeur sur les temps de vie de la plupart des composés organiques.

a. L'ozone

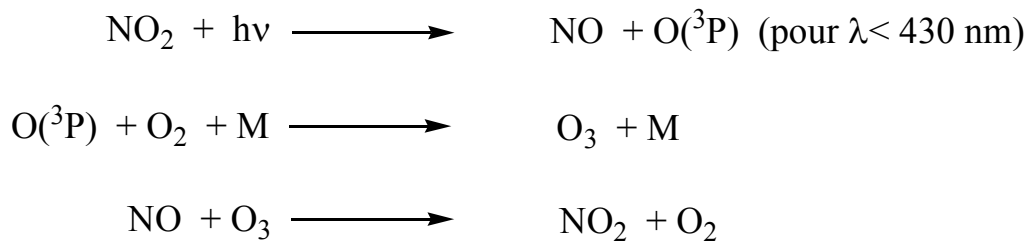
Si l'ozone (O_3) joue un rôle protecteur dans la stratosphère en absorbant une partie du rayonnement solaire, il constitue par contre, dans la troposphère, un polluant qui menace les voies respiratoires et diminue les défenses immunitaires [3].

Ozone stratosphérique :

Dans la stratosphère, l'oxygène et l'ozone absorbent des rayons UV qui pourraient causer des lésions irréversibles aux cellules organiques. Pour une longueur d'onde inférieure à 220 nm, l'oxygène stratosphérique absorbe une grande partie des radiations. Entre 220 et 330 nm, l'ozone stratosphérique joue son rôle de barrière protectrice contre les rayons UV (280 - 315 nm), principalement responsables du cancer de la peau. La présence d'ozone dans la stratosphère est donc essentielle au maintien de la vie sur Terre. La production d'ozone stratosphérique est décrite par le mécanisme de Chapman (1930), c'est-à-dire que la photolyse de l'oxygène par le rayonnement UV produit des atomes d'oxygène qui réagissent avec O_2 pour former une molécule d'ozone stable par suite d'un choc moléculaire (M) (M : étant le troisième corps qui stabilise la molécule d'ozone formée avec un excès d'énergie, c'est-à-dire soit O_2 , soit N_2) et d'un dégagement de chaleur Q [4] :

**Ozone troposphérique :**

Tandis que l'ozone stratosphérique est d'une importance fondamentale au maintien de la vie à la surface de la Terre, l'ozone troposphérique est néfaste pour la santé en raison de ses fortes propriétés oxydantes. L'ozone ne possède pas de source primaire directe. Il sera toujours présent dans l'atmosphère suite à des réactions chimiques nécessitant l'action d'un rayonnement lumineux. Ainsi, dans la troposphère, l'ozone se forme photochimiquement à partir d'oxygène et d'oxydes d'azote. La photodissociation du dioxyde d'azote aux longueurs d'ondes inférieures à 430 nm produit un atome d'oxygène, qui se combine ainsi à l'oxygène moléculaire pour former de l'ozone. Finalement, l'ozone formé va très vite réagir avec NO pour reformer du dioxyde d'azote [5].



Dans les zones urbanisées, la présence de nombreux polluants organiques, notamment les Composés Organiques Volatils (COVs), dans l'atmosphère perturbe le cycle précédent conduisant, à travers leur dégradation, à d'autres voies de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. Ces mécanismes d'oxydation, qui déplacent l'équilibre naturel, conduisent à des concentrations d'ozone parfois très nettement supérieures à celles rencontrées dans des milieux naturels non pollués (Fig. I.3)[5].

La concentration journalière moyenne d'ozone mesurée dans des stations à faible bruit de fond est de l'ordre de 40 à 80 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans l'hémisphère nord [6]. Cependant les concentrations troposphériques peuvent être bien plus élevées. Les plus fortes concentrations sont atteintes après l'oxydation complète de NO, des heures après le début de la formation du smog (et souvent à des kilomètres de la source de pollution), pouvant ainsi dépasser 500 $\mu\text{g m}^{-3}$, proche des agglomérations les plus polluées [7].

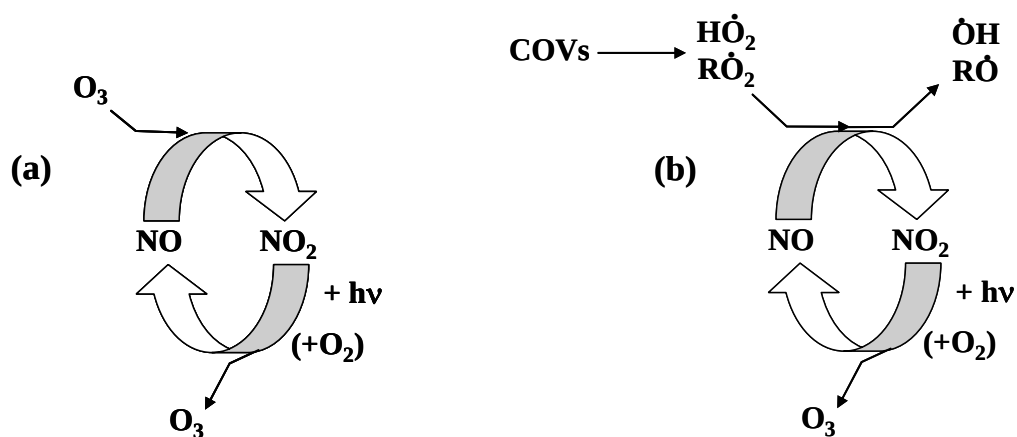


Fig. I.3 : Cycle de l'ozone troposphérique en milieu non pollué (a) et en milieu pollué (b) (en présence de COV, d'oxydes d'azote et de lumière) [5].

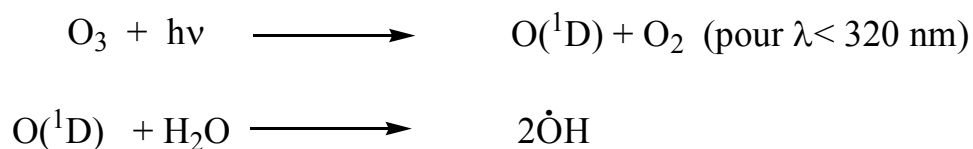
b. Les oxydes d'azote

Les oxydes d'azote constituent une famille de composés formés d'azote et d'oxygène dont le protoxyde d'azote (N_2O , le plus abondant), le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2), le radical nitrate (NO_3), N_2O_5 ... Dans la chimie troposphérique, NO et NO_2 , communément appelés NO_x , sont les formes les plus importantes car beaucoup plus réactives. Ainsi ils jouent un rôle très important pour la qualité de l'air à cause de leur rôle central dans les cycles photochimiques de formation de polluants secondaires (ozone, PAN...). Ces composés sont principalement produits lors des processus de combustion de carburants fossiles ou de biomasse (50 % des émissions), à partir de l'azote organique du combustible et de l'azote dans l'air. L'activité biologique dans les sols constitue également une source importante (31 % des émissions) [2].

D'un point de vue toxicologique, NO est réducteur et peu toxique, mais NO_2 est oxydant et doit être surveillé et contrôlé. Ainsi, la réglementation européenne a fixé pour objectif une moyenne annuelle de concentration inférieure à $40 \mu\text{g m}^{-3}$ pour l'année 2010. [8]

c. Le radical hydroxyle

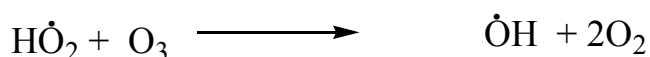
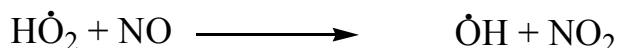
Le radical hydroxyle ($\dot{\text{O}}\text{H}$) joue un rôle important dans l'atmosphère à cause de sa grande réactivité aussi bien avec les composés organiques qu'inorganiques qui peuvent y être présents. Bien que sa durée de vie est relativement courte, il possède cependant plusieurs sources, ce qui lui permet d'être quand même présent dans la troposphère, même si c'est en faible concentration. Ainsi le jour, la première source d' $\dot{\text{O}}\text{H}$ est la photodissociation de O_3 pour former de l'oxygène atomique, suivie de sa réaction avec une molécule d'eau [4] :



La production de radicaux hydroxyles peut également provenir de la photolyse de HONO dans les atmosphères polluées, ainsi que de celle de H_2O_2 [4]:



Une autre source importante de radicaux hydroxyles est la réaction de HO_2 avec NO (ou avec O_3), qui résulte d'une réaction en chaîne [4] :



Les sources majoritaires initiales de radicaux OH le jour sont donc la photodissociation d' O_3 et, dans une moindre mesure, de HONO, mais la photo-oxydation du formaldéhyde et de l'acétone peuvent également jouer un rôle important dans la formation de ce radical. La nuit, la formation du radical OH est également possible, notamment par des réactions initiées par le radical NO_3 . Cependant ces sources restent très faibles par rapport à celles pouvant avoir lieu la journée [5].

En ce qui concerne les concentrations troposphériques, la moyenne globale annuelle est de l'ordre de $(5 - 10) \times 10^5$ molécules cm^{-3} . Cependant, lors d'épisodes de pollution locale, comme lors de smogs photochimiques, les concentrations mesurées pourront être beaucoup plus élevées ; à l'inverse, en période hivernale, l'ensoleillement étant plus faible, les concentrations le seront beaucoup moins [9].

I.2. Les Composés Organiques Volatils

I.2.1. Définition et sources

La définition d'un composé organique volatil repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. En effet, les COVs sont tout d'abord des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, etc. De plus, les COVs se caractérisent par leur grande volatilité : ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions normales de pression et de température. Cependant, il existe des hétérogénéités, dans les définitions couramment

utilisées pour les COVs. Ces hétérogénéités s'expliquent en partie par le fait que différents critères peuvent être utilisés pour déterminer si un composé est volatil, notamment sa pression de vapeur saturante ou sa température d'ébullition. La température d'ébullition d'un composé correspond à la température à laquelle le changement d'état liquide-gaz a lieu. Aux températures supérieures à cette température d'ébullition, le composé n'est plus que sous sa forme gazeuse. Donc, plus la température d'ébullition d'un composé est faible, plus ce composé est volatil. La pression de vapeur saturante correspond, quant à elle, à la pression de la phase gazeuse du composé se trouvant en équilibre au-dessus de sa phase liquide, à une température donnée. Plus la pression de vapeur saturante d'un composé est élevée, plus le composé est volatil. Il est donc possible de raisonner à partir de l'un ou l'autre des critères pour aboutir à une définition des COVs [10].

Ainsi, une définition précise, et souvent reprise, est celle de la directive européenne n° 1999/13/CE [11] qui repose sur la pression de vapeur saturante. Cette directive définit un composé organique volatil comme « un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ». Une autre façon de définir les COVs est celle de la norme NF ISO 16000-6 définit les COVs selon leur température d'ébullition et distingue, d'après la classification adoptée par l'OMS en 1989, les composés organiques très volatils, volatils et semi-volatils [12]. Le Tableau I.2 présente cette classification.

Tableau I.2 : Classification des COVs selon leur température d'ébullition

Volatilité	Température d'ébullition
Très volatils	< 50°C
Volatils	50 °C à 100 °C
Semi-volatils	100 °C à 260 °C

D'autres définitions plus vagues, ou du moins plus générales, peuvent être retrouvées dans la réglementation. Dans ce sens, d'après la directive NEC (National Emission Ceilings) n° 2001/81/CE [13], les COVs sont tous les composés organiques découlant des activités humaines, autres que le méthane, et capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote en présence de lumière solaire.

En général, le méthane n'est pas pris en compte dans les études sur les COVs en raison de sa large présence naturelle dans l'air et de son innocuité. En effet, le méthane est notamment issu de la décomposition bactérienne de la matière organique. De plus, il est pratiquement inerte du point de vue photochimique. On parle alors parfois de **Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM)**.

D'après les définitions des COVs, un très grand nombre de composés organiques peuvent être considérés comme volatils. Ce sont plutôt des petites molécules, qui possèdent peu de liaisons entre molécules, et il peut s'agir de gaz ou de liquide à température ambiante. Toutes les familles chimiques sont susceptibles d'être concernées. Ainsi, les COVs appartiennent à des familles chimiques très diverses telles que les hydrocarbures (alcane, alcène, alcyne, hydrocarbures aromatiques), les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les éthers, les dérivés chlorés, nitrés, aminés, etc. Plusieurs milliers de substances commercialisées répondent à la définition de COVs.

I.2.2. Sources des COVs.

Les émissions peuvent être réparties en deux familles principales, celle des émissions anthropogéniques et celle des émissions biogéniques.

a) Les émissions anthropiques

Les émissions anthropogéniques sont celles qui sont dues à des activités uniquement humaines. Elles sont particulièrement importantes en milieu urbain où la plus grande part a pour origine les transports (notamment le trafic automobile) et les industries mais aussi le chauffage en hiver. Les émissions anthropiques sont formées: d'hydrocarbures (saturés et insaturés, linéaires et cycliques), d'aldéhydes, de cétones et d'acides et de leurs dérivés [14,15].

b) Les émissions biogéniques

Les sources biogéniques (ou naturelles) de COVs sont liées à l'activité biologique des sols, des océans et de la végétation [16,17]. A l'échelle planétaire, les émissions naturelles (principalement isoprène et terpènes émis par les forêts) excèdent largement les émissions anthropiques de COVs dues à l'activité humaine [17]. Les composés organiques émis par les

plantes ou les arbres sont connus sous l'appellation « Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVBs) ».

I.2.3. Impacts des COVs sur l'environnement

L'impact environnemental des COVs est lié à leur réactivité chimique avec les oxydants atmosphériques. Ils jouent un rôle majeur dans la formation de l'ozone troposphérique et sont des précurseurs photochimiques. Les COVs interviennent également dans les processus conduisant à la formation des gaz à effet de serre.

a) précurseurs d'ozone dans la basse atmosphère

Dans la troposphère, en d'autres termes la basse atmosphère qui va du sol à 10 km d'altitude, les concentrations d'ozone devraient être naturellement faibles. Cependant, des réactions photochimiques, c'est-à-dire nécessitant l'intervention de la lumière, peuvent aboutir à la formation d'ozone qui est nocif à cette altitude pour la santé humaine. En effet, l'ozone résulte de la transformation chimique, sous l'effet des rayonnements solaires, de précurseurs qui sont émis par les activités humaines et par la nature. Il s'agit principalement de l'oxydation des COVs en présence d'oxydes d'azote (NO et NO₂). Les réactions chimiques mises en jeu sont des réactions en chaîne, initiées par le radical OH. [4]

Tout COVs peut contribuer à la formation d'ozone. Cependant, cette contribution varie de manière importante entre les différents COVs, en fonction notamment de leur capacité à réagir avec le radical $\dot{\text{O}}\text{H}$. Ainsi, les hydrocarbures très peu réactifs tels le méthane, le méthanol, l'éthane et certains hydrocarbures chlorés n'ont pratiquement aucune part dans ce processus. En revanche, d'autres composés comme les alcènes (éthylène, propylène, etc.) et certains composés mono-aromatiques (Tableau I.4) contribuent plus fortement à la formation d'ozone. Le Tableau I.3 classe les familles chimiques des COVs en trois groupes selon leur rôle dans la production d'ozone. Pour estimer cette contribution, un **P**otentiel de **C**réation d'**O**zone **P**hotochimique (PCOP) a été défini. Il s'agit d'une échelle de réactivité relative qui permet notamment de classer les COVs en fonction de leur contribution à la formation d'ozone [18]. Ces potentiels, déterminés par modélisations ou expériences de laboratoire, sont variables dans l'espace et le temps. La référence pour calculer le PCOP est l'éthylène dont le potentiel est fixé arbitrairement à 100 (Tableau I.4).

Tableau I.3 : Classification des COVs selon leur rôle dans la production d'ozone

Groupe	COVs
Rôle assez important	Alcènes, Aromatiques (sauf benzène), Alcanes > C6 (sauf diméthylpentane), Aldéhydes (sauf benzaldéhyde), COVs naturels (isoprène)
Rôle peu important	Alcanes, Cétones, Alcools, Esters
Rôle très peu important	Alcanes (méthane, éthane), Alcynes (acétylène), Aromatiques (benzène), Aldéhydes (benzaldéhyde), Cétones (acétone), Alcools (méthanol), Esters (acétate de méthyl), Hydrocarbures chlorés (méthylchloroforme, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène)

Tableau I.4 : Potentiel de création d'ozone photochimique de quelques COVs[18].

Famille chimique	COVs	PCOP	Durée de vie dans l'atmosphère
Alcynes	Acétylène	28	-
Alcènes	Ethylène	100	1,3 j
	Propène	108	-
Mono-aromatique	Benzène	33	9,4 j
	Toluène	77	1,9 j
	Ethylbenzène	81	1,6 j
	<i>m</i> -xylène	109	11,8 h
	<i>p</i> -xylène	95	19,4 h
	<i>o</i> -xylène	83	20,3 h

b) l'appauvrissement de la couche d'ozone

La couche d'ozone ou ozonosphère désigne la partie de la stratosphère contenant une quantité relativement importante d'ozone. Cet ozone est produit par l'action du rayonnement solaire sur les molécules de dioxygène à haute altitude (entre 20 et 50 km d'altitude). La couche d'ozone filtre une partie des UV et constitue ainsi un écran protecteur essentiel contre ces rayons particulièrement nocifs pour l'homme et de nombreux êtres vivants.

Cependant, l'émission dans l'atmosphère de certains produits chimiques industriels peut causer l'appauvrissement de la couche d'ozone. On parle alors de Substances Appauvrissant la Couche d'Ozone (SACO)[10,19]. La plupart des SACO partagent certaines caractéristiques communes. Tout d'abord, elles contiennent des halogènes, principalement du chlore et/ou du brome, catalyseurs puissants favorisant la transformation de l'ozone en oxygène. De plus, ce sont des composés stables, ils ne se détruisent pas facilement dans la troposphère et la stratosphère. Les plus abondantes et les plus destructrices sont les chlorofluorocarbures (CFC). Ces gaz sont composés de carbone, de chlore et de fluor et sont extrêmement stables. De par leurs propriétés (grande stabilité, ininflammabilité et capacité d'absorber beaucoup de chaleur), ils présentent de nombreuses applications, notamment comme fluides frigorigènes dans les systèmes de refroidissement et de conditionnement d'air (réfrigérateurs, congélateurs, climatiseurs...). comme gaz propulseurs des bombes aérosols ou encore comme agent de gonflage, de nettoyage de pièces électroniques ou en tant que solvants. Parmi les autres gaz courants, on retrouve les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), les halons et d'autres molécules isolées telles que le bromochlorométhane, le bromure de méthyle, le tétrachlorure de carbone, etc. Des substituts potentiels à long terme des SACO ont été identifiés : il s'agit des PFC (hydrocarbures perfluorés) et des HFC (hydrofluorocarbures) qui ne contiennent ni chlore, ni brome et ne participent donc pas de façon notable à l'appauvrissement de la couche d'ozone [20].

c) Participation à l'effet de serre

L'effet de serre est un phénomène naturel grâce auquel la température moyenne à la surface de la Terre est de l'ordre de 15 °C. En effet, les rayons du soleil qui atteignent la Terre sont absorbés à hauteur des deux tiers et le tiers restant est renvoyé sous forme de rayonnement infrarouge vers l'espace. Une partie de ce rayonnement infrarouge est piégé par la vapeur d'eau et des gaz présents dans l'atmosphère, c'est ce qu'on appelle effet de serre.

Toutefois, l'accumulation de **Gaz à Effet de Serre (GES)** dans l'atmosphère accentue ce phénomène et provoque un réchauffement de la planète [20].

Les COVs sont susceptibles de participer directement à l'effet de serre (HFC, PFC, SF6) et indirectement en tant que précurseurs d'ozone. Toutefois, la contribution des COVs à l'effet de serre reste marginale. En effet, si l'on considère les six GES pris en compte dans le protocole de Kyoto du fait de leur pouvoir de réchauffement, les émissions régionales sont essentiellement dues au dioxyde de carbone (90 %). Le méthane et le protoxyde d'azote contribuent, quant à eux, à environ 8 % des émissions régionales. Concernant les gaz fluorés (PFC, HFC SF6), bien qu'ayant de forts pouvoirs de réchauffement (plusieurs milliers de fois supérieurs à celui du CO₂), ils ne représentent que 2 % des émissions de GES [21].

I.2.3. Impacts sur la santé

Le pouvoir toxique et le potentiel cancérigène des COVs sont des données assez bien connues pour certains d'entre eux (Tableau I.5) ; elles ont été obtenues par des études de laboratoire sur animaux et par des enquêtes épidémiologiques (étude de la toxicité aiguë et de la toxicité à moyen et à long terme) [22].

Les alcanes, les alcènes et les alcynes sont des composés, en général, peu toxiques. Les hydrocarbures aromatiques et les oléfines sont des irritants des yeux et sont cancérigènes ; le risque de leucémie liée au benzène est bien connu.

Les hydrocarbures halogénés sont toxiques et les aldéhydes sont de puissants irritants des muqueuses ; l'acétaldéhyde, l'acroléine, le formaldéhyde, etc. sont aussi des substances cancérigènes. Les effets de synergie entre polluants sont peu connus.

Le CIRC classe les substances en quatre groupes : groupe 1 pour les agents cancérigènes pour l'homme, groupe 2 pour les agents probablement (2A) ou peut-être (2B) cancérigènes pour l'homme, groupe 3 pour les agents inclassables quant à leur cancérogénicité et groupe 4 pour les agents qui sont probablement non cancérigènes. Le Tableau I.5 présente la classification des principaux COVs selon leurs effets cancérigènes [23].

Tableau I.5 : Classification de quelques COVs selon leurs effets cancérogènes.

Groupe	Composés
Groupe 1 : <i>L'agent est cancérogène pour l'homme.</i>	Benzène, Butadiène-1,3, Formaldéhyde, Gaz moutarde, Oxyde d'éthylène.
Groupe 2A : <i>L'agent est probablement cancérogène pour l'homme.</i>	Chlorure de benzal, Chlorure de benzyl, Tétrachloréthylène, Trichloroéthylène, Trichloro-1,2,3 propane.
Groupe 2B : <i>L'agent est peut-être cancérogène pour l'homme.</i>	Acétaldéhyde, Acide dichloroacétique, Chloroforme, Chloro-1 méthyl-2 propène, Dichloro-1,2 éthane, Dichlorométhane, Dichloro-1,3 propène, Ethylbenzène, Isoprène, Nitrobenzène, Tétrafluoroéthylène.
Groupe 3 : <i>L'agent est inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme.</i>	Bromoéthane, Chloroéthane, Chlorofluorométhane, Cyclohexanone, 1,2-Dichlorobenzène, 1,3-Dichlorobenzène, Ethène, Toluène, Xylènes

I.3. Les aérosols atmosphériques

Si l'atmosphère est principalement constituée de gaz, elle contient également de la matière en suspension (gouttelettes, particules), en phase liquide et solide, qui constitue l'aérosol atmosphérique.

Parmi l'ensemble des particules, celles qui présentent un intérêt quant à leur effet toxique sont principalement les particules solides. Celles-ci sont d'une très grande diversité, à la fois dans leurs origines, leurs sources d'émission, leurs compositions chimiques et leurs propriétés physiques : elles constituent donc des milieux particulièrement complexes.

I.3.1. Définition

D'une manière générale, les particules atmosphériques peuvent être liquides ou solides et celles qui sont dignes d'intérêt en chimie et en physique de l'atmosphère ont un diamètre compris entre 0,002 et environ 10 μm .

La définition du terme aérosol est différente selon les auteurs. Certains définissent par exemple, un aérosol comme étant la suspension dans un milieu gazeux, de particules solides ou liquides, ou bien d'un ensemble liquide-solide, présentant une vitesse de chute négligeable dans l'air ($< 0,25$ m/s). Dans les conditions normales, ceci correspond à des particules de diamètre inférieur à $100\text{ }\mu\text{m}$ [1].

Dorénavant, nous nous intéresserons uniquement aux particules solides puisque notre travail est basé sur l'étude des composés organiques associés aux particules solides.

I.3.2. Origines et sources d'émission

La source des particules détermine à la fois la composition et la taille des aérosols. Les particules organiques peuvent être émises directement dans l'atmosphère (source primaire), mais également être formées par réaction de composés en phase gazeuse (source secondaire).

Les contributions relatives de ces deux sources dépendent aussi bien des types d'émission que des conditions météorologiques ou des conditions chimiques dans l'endroit considéré. Une grande partie des particules solides a une origine naturelle. La majorité d'entre elles sont minérales et de taille assez grossière (supérieure à $10\text{ }\mu\text{m}$). Il existe de très nombreuses sources, et donc de variétés de particules. En effet, elles peuvent être formées par l'érosion éolienne des sols ou encore par l'entraînement de poussières terrestres par le vent dans l'atmosphère. Cependant, les océans constituent une des sources naturelles les plus importantes car des sels marins sont injectés dans l'atmosphère sous l'effet d'un pétilllement résultant de l'éclatement de bulles à la surface des mers. Ces sels sont appelés embruns marins et sont à la fois des particules liquides et solides. A côté de ces émissions, des particules carbonées de taille plus réduite sont également émises naturellement lors d'éruptions volcaniques ou de feux de végétation [24]. Concernant les sources secondaires, de nombreux composés émis en phase gazeuse par la végétation, tels que les terpènes, peuvent être impliqués dans la formation d'**Aérosols Organiques Secondaires (AOS)**[1].

En ce qui concerne les sources anthropiques, les particules sont essentiellement issues de processus pyrolytiques tels que les émissions industrielles, automobiles et domestiques, mais aussi les incinérations d'ordures. Ces particules sont essentiellement carbonées et fines, mais certaines plus grossières peuvent être émises par l'abrasion des pneus ou encore par les industries (cimenteries...). La formation d'AOS peut également être d'origine anthropique,

notamment à partir de composés monoaromatiques tels que l'indène ou le 2-méthyl-styrène, relargués dans l'atmosphère, qui réagissent avec les oxydants troposphériques [24].

I.3.3. Propriétés physiques

Les particules sont divisées en plusieurs catégories, en fonction de leur taille, qui peut varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Ainsi, en fonction de leurs sources et de leur nature, on peut séparer les particules en trois classes (Fig. I.4) :

- le mode « nucléation » est constitué des particules ultrafines dont le diamètre est inférieur à 0,1 μm . Elles sont issues, en grande partie, de la combustion des moteurs ou des processus de conversion gaz-solide, c'est-à-dire de la condensation et/ou polymérisation d'espèces gazeuses de faible pression de vapeur saturante.
- le mode « accumulation » concerne les particules fines dont le diamètre est compris entre 0,1 μm et 1 μm . Les particules du mode d'accumulation sont formées par coagulation (particules du mode de nucléation entre elles ou entre particules du mode des nucléations et du mode d'accumulation) et par nucléation hétérogène c'est-à-dire condensation de gaz sur des particules préexistantes. La coagulation entre les 2 modes est plus probable que la coagulation au sein du mode de nucléation à cause de la grande mobilité des petites particules combinée à l'importante surface que constituent les plus grosses [1,2] Ces processus de coagulation ont pour effet de diminuer le nombre et d'augmenter la taille des particules sans en affecter la masse totale[2].
- le mode des « grosses particules » est constitué des particules ayant un diamètre supérieur à 2 μm et sont formées principalement par des processus mécaniques.

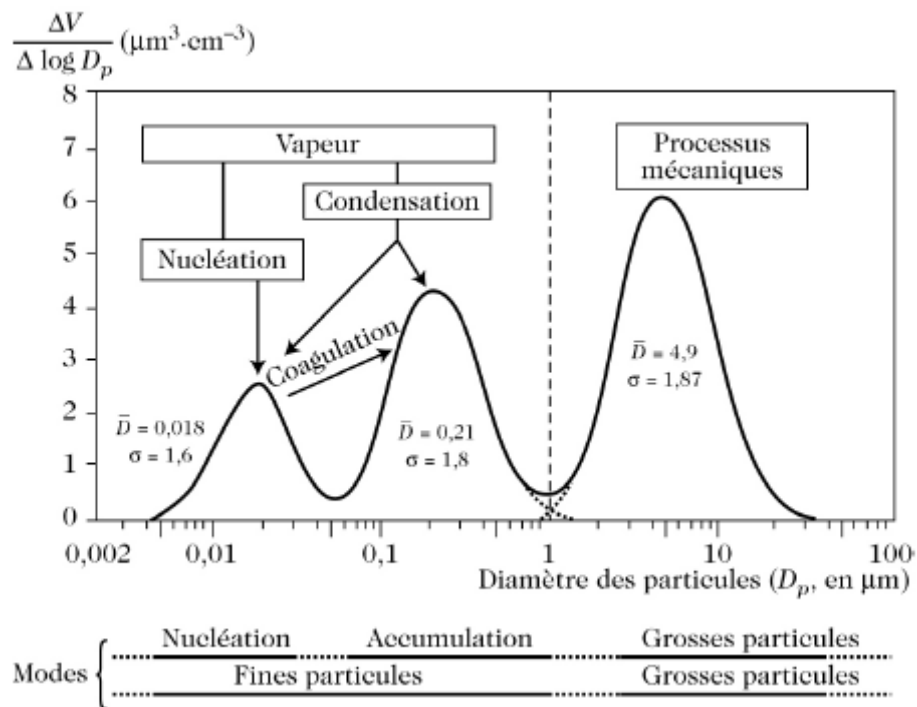


Fig. I.4 : Distribution granulométrique tri-modale de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain [2].

Le temps de résidence des particules dans l'atmosphère est relativement faible et peut varier de quelques minutes à quelques semaines. Les particules sont éliminées du système atmosphérique principalement par deux mécanismes :

- dépôt à la surface terrestre par gravitation (dépôt sec). Ce mécanisme concerne principalement les grosses particules.
- incorporation dans des gouttelettes de nuage ou lors des précipitations (dépôt humide).

D'autres propriétés importantes caractérisent les particules telles que la surface spécifique, la porosité ou encore l'hygroscopicité. En effet, ces paramètres peuvent être très différents en fonction des particules et donc jouer un rôle important dans les réactions hétérogènes sur ces particules.

I.3.4. Composition chimique

La caractérisation et la classification des particules atmosphériques sont faites non seulement selon leurs propriétés physiques, mais également à partir de leur composition chimique, fortement dépendante de leurs sources d'émission. Ainsi, on distinguera principalement deux groupes : les aérosols minéraux et les aérosols carbonés.

a. Les aérosols minéraux

Comme il a été montré précédemment, l'érosion de roches ou de sables, ainsi que la formation des sels marins constituent les principales sources de particules minérales (ou inorganiques). Ainsi, les premières sont composées d'éléments chimiques tels que le silicium, l'aluminium, le calcium, le fer, le potassium, le manganèse, le titane et le strontium, souvent sous forme d'oxydes, et en proportions variées selon leurs sources. L'aérosol marin, quant à lui, est principalement constitué de sodium, de chlorures et de potassium, mais aussi de bromures, de nitrates, de sulfates et d'ammonium [1]. Certaines activités humaines (bâtiment, plâtrerie...) conduisent également à l'émission de particules de type minéral contenant principalement des oxydes de calcium, de silicium et d'aluminium. Les particules de glace et d'acides à l'état solide, situées dans la haute troposphère ou la stratosphère, font également partie de la classe des particules minérales.

b. Les aérosols carbonés

L'aérosol carboné est défini comme étant l'ensemble des particules contenant une forte proportion de carbone dans leur composition chimique. Ces particules sont essentiellement issues des processus de combustion, d'origine naturelle ou anthropique. La production de ces particules représente chaque année entre 12 et 24 millions de tonnes [26]. Elles ont généralement des diamètres inférieurs à 1 μm . On distingue deux fractions dans l'aérosol carboné ; le carbone élémentaire et le carbone organique.

b.1. Le carbone élémentaire (EC)

Le carbone élémentaire, appelé également « black carbon » ou carbone réfractaire est quasi-exclusivement constitué d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés. Sa structure s'apparente à du graphite impur. Il est émis directement dans l'atmosphère au cours de processus de combustion et est inerte chimiquement [27]. Les estimations des émissions globales d'EC sont de l'ordre de 10 à 12 millions de tonnes par an. Elles se répartissent de manière sensiblement égale entre les combustions de combustibles fossiles (6,6 Tg an⁻¹) (1 Terra gramme = 10¹² gramme) et la combustion de biomasse (5,6 Tg an⁻¹) [28]. Les émissions d'EC sont concentrées sur des zones géographiques réduites telles que des lieux densément peuplés (Amérique du nord, Europe, Chine...) ou caractérisés par des combustions de biomasse importantes (Amérique du sud, Afrique sub-saharienne...). Les

feux de savane et de forêt tropicale constituent une source très importante d'EC avec un flux moyen annuel estimé entre 2,2 et 4,1 Tg an⁻¹ [28,29]. Au niveau urbain, la source véhiculaire est prépondérante. Les facteurs d'émission sont très variables et dépendent de nombreux paramètres tels que le carburant utilisé ou les caractéristiques du moteur. La distribution granulométrique de l'EC, associée aux émissions véhiculaires, présente un caractère unimodal et centré sur les particules de 0,1 µm de diamètre [30].

En ce qui concerne les concentrations atmosphériques d'EC, il existe une grande variabilité spatiale. Ainsi, les plus faibles concentrations (de l'ordre de quelques ng m⁻³) sont rencontrées dans les zones éloignées de toute source, comme l'Arctique et l'Antarctique alors que les plus élevées (40 µg m⁻³) sont mesurées dans les mégaloïles densément peuplées comme Santiago du Chili ou Taiwan [31,32].

b.2. Le carbone organique (OC)

Le Carbone Organique (OC) peut être défini comme la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés. Il peut être émis directement dans l'atmosphère (OC primaire), mais peut aussi se former in situ par nucléation ou condensation des produits de dégradation photochimique des composés organiques volatils (OC secondaire)[27]. Le carbone organique est ainsi constitué d'une multitude de composés organiques différents (les *n*-alcanes, les acides carboxyliques saturés et insaturés, les acides dicarboxyliques, hydrocarbures aromatiques polycycliques, les acides diterpénoïques, les stérols, les hopanes, les dioxines...). Les concentrations d'OC sont globalement comprises entre quelques centaines de ng m⁻³, dans les régions les plus reculées, et quelques dizaines de µg m⁻³ en milieu urbain. Comme pour l'EC, les concentrations d'OC sont plus faibles dans les milieux ruraux, même si ces différences sont moins accentuées. Au regard des contributions massiques, la part d'OC est, en atmosphère rurale, sensiblement équivalente à celle observée en milieux urbains. Ce phénomène traduit les apports différenciés d'OC soit anthropiques ou biogéniques primaires, soit secondaires. Il existe donc une grande variabilité dans les contributions de l'OC qui vont dépendre non seulement du type de source et de leur proximité du site étudié, mais aussi des conditions photooxydantes rencontrées au cours du transport de l'aérosol. L'interprétation de ces données est donc plus complexe que celles relatives à l'EC [27].

I.3.5. Toxicité

Les teneurs très élevées de particules fines, notamment dans les atmosphères urbaines et périurbaines, ont un impact sanitaire majeur sur la population. Ainsi, de nombreuses publications ont souligné ces dernières années, le rôle des particules atmosphériques dans la survenue d'une vaste gamme d'effets sanitaires et leur impact sur les écosystèmes [33-38].

Les particules dont le diamètre est inférieur à 10 μm ont un impact particulièrement élevé sur les hommes car elles ont un temps d'existence suffisamment long et, comme les gaz, peuvent pénétrer jusqu'aux poumons. La toxicité des particules dépend ainsi de nombreux paramètres dont les principaux sont leur composition chimique et leur taille. Ce dernier est un facteur important dans le processus d'inhalation, qui est la voie majoritaire d'introduction des particules dans l'organisme, en dehors de l'ingestion. Plus les particules sont fines, plus leur pénétration dans le système respiratoire est profonde (Fig. I.5) [39] :

- les particules les plus grosses (diamètre $> 9 \mu\text{m}$) sont filtrées par le système ciliaire du nez et ne parviennent pas à pénétrer dans le système respiratoire. Elles peuvent toutefois être absorbées par voie digestive et avoir des effets extra-pulmonaires.

- entre 2,2 et 9 μm (fraction thoracique), les particules sont piégées efficacement en amont des poumons. Elles peuvent se déposer au niveau de l'arbre respiratoire trachéo-bronchique. Elles ont un effet localisé sur les voies respiratoires supérieures (larynx, trachée, bronches...) et sont généralement évacuées par des mécanismes naturels comme la déglutition ou la toux.

- les particules les plus fines, de diamètre inférieur à 2,2 μm , peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et provoquer une irritation des parois de ces dernières. De plus, les particules peuvent transporter des composés toxiques qui pourront éventuellement passer la barrière sanguine.

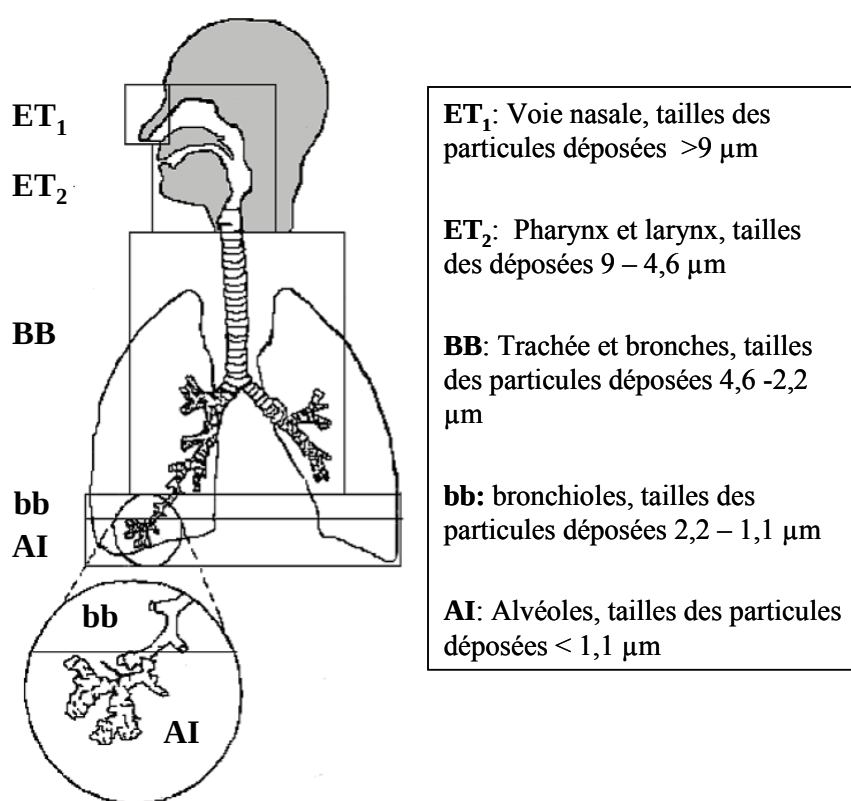


Fig. I.5 : Déposition des particules en fonction de leur diamètre dans les différentes parties du système respiratoire humain [39].

Il est aujourd'hui admis que le risque sanitaire provient essentiellement des particules les plus fines. Les manifestations leur étant attribuables peuvent être de nature épisodique (irritation aiguë de la muqueuse respiratoire, hypersensibilité et allergie réactionnelle, épisodes asthmatiques...), mais également chronique (irritation de la muqueuse respiratoire et bronchite chronique, altération de la fonction respiratoire, asthme...), de par leur rémanence dans l'atmosphère urbaine [40].

I.3.6. Impacts climatologiques

Le rôle des aérosols dans la problématique générale du changement climatique est désormais reconnu [41]. Néanmoins, de grandes incertitudes quant à leurs impacts réels et la façon de modéliser leurs effets subsistent. Le niveau général de compréhension des interactions climat/particules est encore très faible. Toutefois, les aérosols affectent de façon significative le bilan radiatif terrestre par deux effets (Fig. I.6) [41].

D'abord, les particules diffusent et absorbent les radiations lumineuses (effets directs). Pour appréhender l'effet des phénomènes de diffusion, il faut distinguer les radiations solaires (flux incident à la surface terrestre) des radiations thermiques (ré-émises par la surface terrestre). Les radiations solaires ont des longueurs d'onde inférieures à 4 μm (essentiellement dans les longueurs d'ondes visibles), tandis que celles des radiations thermiques sont globalement comprises entre 4 et 20 μm (infrarouge). Etant donné que les aérosols sont principalement de taille inférieure à 4 μm et que les particules diffusent plus fortement les radiations dont la longueur d'onde est voisine de leur taille, les phénomènes de diffusion par les aérosols atmosphériques ont lieu, préférentiellement, dans le spectre solaire. La diffusion du rayonnement solaire engendre une diminution du flux incident et induit un forçage climatique négatif (refroidissement). L'importance de ce forçage négatif est en relation directe avec le nombre de particules, principalement les fines. Notons également que les particules de diamètre supérieur à 2 μm diffusent les radiations thermiques [41].

Les phénomènes d'absorption induisent, quant à eux, un réchauffement de l'air environnant et donc un forçage positif. Ils sont particulièrement marqués pour le EC, mais dépendent de son degré de mélange avec les autres constituants (composés organiques fonctionnalisés, sulfates, eau...) [42]. Dans le cas de mélanges internes, c'est-à-dire associé aux autres constituants sur une même particule (et par opposition aux mélanges externes où les différents constituants sont considérés comme des entités distinctes), Jacobson [43] a estimé un forçage radiatif du EC supérieur à celui du méthane, deuxième gaz à effet de serre émis par l'homme après le dioxyde de carbone. L'absorbance des particules est donc intimement liée à leur composition, et donc à leurs sources et aux processus de transformations (dégradations chimiques, coagulation...) intervenant au cours de leur transport.

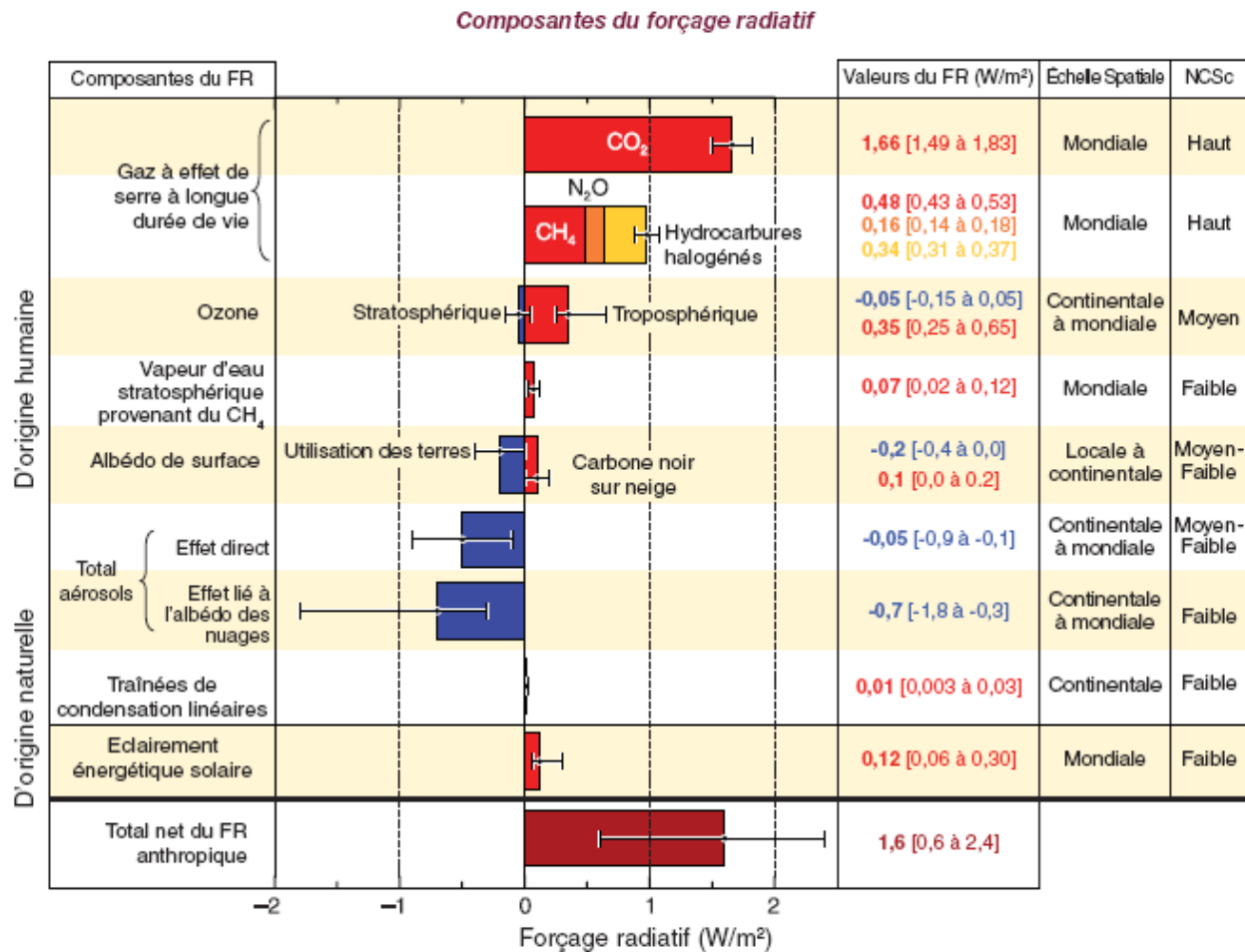


Fig. I.6 : Forçage radiatif moyen à l'échelle du globe en 2005 (valeurs les plus probables et intervalles d'incertitude de 5 à 95 %) par rapport à 1750 pour le CO₂, le CH₄, le N₂O et d'autres agents et mécanismes importants, ainsi que l'étendue géographique type (échelle spatiale) du forçage et le Niveau de Compréhension Scientifique (NCS). Les aérosols émis lors des éruptions volcaniques explosives sont un facteur de refroidissement épisodique additionnel pendant les quelques années qui suivent une éruption. La fourchette correspondant aux traînées de condensation linéaires ne tient pas compte des autres effets éventuels de l'aviation sur la nébulosité [41].

Le second type d'impact des aérosols consiste en une modification de la microphysique et probablement de la durée de vie et de la quantité des nuages (effets indirects) [42]. Ces effets indirects engendrent une modification de l'albédo planétaire et donc du flux lumineux incident à la surface terrestre. L'impact de cet effet indirect sur le bilan radiatif planétaire est considéré comme négatif (Fig. I.6). Les différents processus gouvernant les effets indirects des aérosols sont excessivement complexes et des discussions détaillées sont proposées, notamment par Penner et al. [42] et Schwartz et Slingo [44]. Notons cependant que ces impacts vont dépendre en premier lieu de la capacité des aérosols à se comporter comme des CCN (Cloud Condensation Nuclei, c.à.d. noyau de condensation nuageuse). Cette capacité sera fonction principalement de la taille des particules mais

également de leur composition en surface, liée à leur hygroscopicité ou à leur solubilité. Une meilleure connaissance de la composition des aérosols, et notamment en ce qui concerne la matière organique, apparaît là encore comme indispensable, accompagnée d'études de ses propriétés. En effet, le rôle de ses propriétés n'est pas encore clair et certaines études ont montré que les composés organiques inhibaient la formation de gouttelettes [45] alors qu'au contraire Novakov et Penner [46] ont mis en évidence que les aérosols organiques pouvaient contribuer significativement à la masse totale des CCN, ce phénomène apparaissant comme particulièrement vrai pour les aérosols organiques secondaires [47]

Notons, enfin, que l'impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre (effets directs et indirects) est globalement négatif et tend à s'opposer au forçage radiatif positif des gaz à effet de serre [41]. Toutefois, même s'il était établi que l'effet de refroidissement par les aérosols était de même ampleur que l'effet de réchauffement des gaz à effet de serre, l'hétérogénéité spatiale des concentrations, des tailles, et des compositions des aérosols, associée à leur faible temps de résidence, empêcherait de considérer que leur impact pourrait compenser effectivement le réchauffement induit par les gaz [41]

I.3.7. Autres impacts.

- **réduction de la visibilité** : Par leurs propriétés optiques de dispersion et d'absorption des radiations lumineuses du visible, les aérosols interviennent de manière prépondérante dans les phénomènes de réduction de la visibilité (formation de brumes et de brouillards lors des épisodes de pollution photochimique intense) [48,49].
- **Précurseurs d'Ozone** : Les substances organiques, surtout si elles sont présentes à la surface de particules peuvent interagir avec les oxydants de l'atmosphère par réactions hétérogènes chimiques ou photochimiques. Elles modifient ainsi le bilan des réactions photochimiques avec les radicaux OH et sont fréquentes avec les composés organiques particuliers. Au même titre que les gaz, l'aérosol peut donc être un puits ou une source d'ozone [50-52].
- **support pour les réactions chimiques hétérogènes** : Les particules participent également aux processus physico-chimiques atmosphériques en tant que support

pour les réactions chimiques hétérogènes. Ces réactions peuvent avoir lieu entre une molécule présente en phase gazeuse et la surface d'une molécule directement, ou entre une molécule en phase gazeuse et une molécule adsorbée à la surface d'une particule [53].

I.3.8. Réglementations

La réglementation Algérienne du 7 Janvier 2006 pour les particules fines en suspension fixe une valeur guide de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ avec $80 \mu\text{g m}^{-3}$ comme valeur limite [54

+

]. La directive européenne 2008/50/CE concernant les PM_{10} stipule une valeur journalière de $50 \mu\text{g m}^{-3}$, similaire à celle fixée par la réglementation algérienne, mais la valeur annuelle à ne pas dépasser à partir de 2010 est de seulement $40 \mu\text{g m}^{-3}$ [8].

Références

- [1] Finlayson-Pitts B. J., Pitts Jr. J.N. 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques. Edition Wiley Interscience.
- [2] Delmas R., Mégie G. et Peuch V. H., 2005. Physique et Chimie de l'Atmosphère, Edition Belin.
- [3] Armstrong B. K. 1994. Stratospheric Ozone and Health. Int. J. Epidemiol. 23, 873-855.
- [4] Le Cloirec P. 1998. Les Composés Organiques Volatils (COV) dans l'environnement. Edition Tec.& Doc. Lavoisier.
- [5] Atkinson R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x . Atmos. Environ., 34, 2063-2101.
- [6] Vingarzan R. 2004. A review of surface ozone background levels and trends. Atmos. Environ. 38, 3431-3442.
- [7] European Environmental Agency, 2006. Air pollution by ozone in Europe in summer 2005. EEA Technical Report n°3.
- [8] Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 Mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe.
- [9] Krol M., van Leeuwen P.J., Lelieveld J. 1998. Global OH trend inferred from methylchloroform measurements. J. Geophys. Res. 103, 10697–10711.

- [10] Grange D., Host S., Gremy I. 2007. Les composés organiques volatils (COV) : Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé. Observatoire régional de santé d'Ile-de-France.
- [11] Directive n° 1999/13/CE du Conseil européen du 11 Mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.
- [12] NF ISO 16000-6: 2004, Air intérieur. Partie 6: Dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et enceintes d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS/FID.
- [13] Directive NEC (National Emission Ceilings) n° 2001/81/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 Octobre 2001 fixant des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques.
- [14] Friedrich R., Obermeier A. 1999. Anthropogenic emissions of volatile organic compounds. Dans: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. Edité par N. Hewitt, Academic Press, New York, pp. 2-38.
- [15] Popescu M., Blanchard J. M., Carré J. 1998. Analyse et Traitement Physico-Chimique des Rejets Atmosphériques Industriels. Emissions, Fumées, Odeurs et Poussières. Edition Tec. & Doc. Lavoisier.
- [16] Atkinson R., Arey J. 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* S2 37, S197–S219
- [17] Guenther A., Hewitt C., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J., Zimmerman P. 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J Geophys. Res.* 100, 8873–8892.
- [18] Derwent R. G., Jenkin M. E., Saunders, S. M., 1996. Photochemical Ozone Creation Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons Under European Conditions. *Atmos. Environ.* 30, 181-199.
- [19] USEPA (United State Environmental Protection Agency), 1993. ODS Phase-out Schedule Final Regulation, 58 FR 65018, 10 December 1993.
- [20] Fontan J. 2003. Les pollutions de l'air : les connaître pour les combattre Edition Vuibert.
- [21] Airparif. 2006. Les gaz à effet de serre en Ile-de-France : par qui sont-ils émis ? Airparif Actualité. n°28, pp.1-8.

- [22] World Health Organization, 2000. Air quality guidelines for Europe, WHO Regional Publications, European Series, No. 91, Second Edition. WHO, Copenhagen, pp. 92–96.
- [23] Site web de IARC - International Agency for Research on Cancer <http://monographs.iarc.fr/FR/Classification/index.php>.
- [24] Bliefert C., Perraud R. 2001. Chimie de l'environnement (air, eau, sols, déchets). Edition De Boeck.
- [25] Whitby K. T. 1978. The physical characteristics of sulphur aerosol. *Atmos. Environ.* 12, 135–159.
- [26] Chughtai A. R., Williams G. R., Atteya M. M. O., Miller N. J. et Smith, D.M. 1999. Carbonaceous particle hydration. *Atmos. Environ.* 33, 2679-2687.
- [27] Marchand N. 2003. Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique. Thèse de doctorat, Université de Savoie.
- [28] Liousse C., Penner J. E., Chuang C., Walton J. J., Eddleman H. et Cachier H. 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res.* 101, 19411-19432.
- [29] Yamasoe M. A., Artaxo P., Migue A. H., Allen, A. G. 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: Watersoluble species and trace elements. *Atmos. Environ.* 34, 1641-1653.
- [30] Venkatamaran C., Lyons J. M., Friedlander K. 1994. Size distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization. *Environ. Sc. Technol.* 28, 555-562.
- [31] Chen Y., Shah N., Huggins F. E. et Huffman G. P. 2006. Microanalysis of ambient particles from Lexington, KY, by electron microscopy. *Atmos. Environ.* 40, 651-663.
- [32] Didyk B. M., Simoneit B. R. T., Alvaro Pezoa L., Luis Riveros M. et Anselmo Flores A. 2000. Urban aerosol particles of Santiago Chile: Organic content and molecular characterization. *Atmos. Environ.* 34, 1167-1179.
- [33] Peters A., Wichmann H. E., Tuch T., Heinrich J., Heyder, J. 1997. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 155, 1376-1383.
- [34] Abbey D. E., Nishino N., McDonnell W. F., Burchette R. J., Knutsen S. F., Beeson W. L. et Yang J. X. 1999. Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in non smokers. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 159, 373-382.

- [35] Salvi S., Blomberg A., Rudell B., Kelly F., Sandström T., Holgate S.T., Frew A. 1999. Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 159, 702-709.
- [36] De Kok T. M. C. M., Driece, H. A. L., Hogervorst, J. G. F., Briedé J. J. 2006. Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies. *Mut. Res.* 613, 103-122.
- [37] Schwartz J., Laden F. et Zanobetti A. 2002. The concentration-response relation between PM_{2.5} and daily deaths. *Environ. Heal. Persp.* 110, 1025-1029.
- [38] Villalobos-Pietrini R., Hernández-Mena L., Amador-Muñoz O., Munive-Colín Z., Bravo-Cabrera J.L., Gómez-Arroyo S., Frías-Villegas A., Waliszewski S., Ramírez-Pulido J., Ortiz-Muñiz R. 2007. Biodirected mutagenic chemical assay of PM₁₀ extractable organic matter in Southwest Mexico City. *Mutat. Res.* 634, 192-204.
- [39] Berico M., Luciani A., Formignani M. 1997. Atmospheric aerosol in an urban area, measurements of TSP and PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessments. *Atmos. Environ.* 31, 3659-3665.
- [40] Penttinen P., Timonen K. L., Tiittanen P., Mirme A., Ruuskanen J., Pekkanen J. 2001. Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. *Eur. Respir. J.* 17, 428-35.
- [41] IPCC. 2007. Climate Change 2007. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Editeurs: Solomon, S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K. B., Tignor M., Miller H. L. Cambridge University Press, U.K. and New York, USA.
- [42] Penner J. E., Hegg D., Leaitch R. 2001. Unraveling the role of aerosols in climate change. *Environ. Sc. Technol.* 35, 332A-340A.
- [43] Jacobson M. Z. 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* 409, 695-697.
- [44] Schwartz S. E., Slingo A. 1996. Enhanced shortwave cloud radiative forcing due to anthropogenic aerosols, dans: *Clouds, Chemistry and Climate*. pp. 191-236. Eds. Springer-Verlag, New York.
- [45] Jacobson M. C., Hansson H.-C., Noone K.J., Charlson R.J. 2000. Organic atmospheric aerosols review and state of the science. *Rev. Geophys.* 38, 267-294.

- [46] Novakov T., J. E. Penner. 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud condensation nuclei concentrations. *Nature* 365, 823-826.
- [47] Cruz C. N., Pandis S. N. 1997. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei. *Atmos. Environ.* 31, 2205-2214.
- [48] Blando J. D., Turpin B. J. 2000. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmos. Environ.* 34, 1623-1632.
- [49] Malm W. C., Day D. E., Kreidenweis S. M., Collett J. L., Lee T.. 2003. Humidity-dependent optical properties of fine particles during the Big Bend Regional Aerosol and Visibility Observational Study, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), 4279, doi:10.1029/2002JD002998.
- [50] R. Martin D.J. Jacob R.M. Yantoscal M. Chin, P. Ginoux. 2003. Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols, *J. Geophys. Res.* 108, doi:10.1029/2002JD002622.
- [51] Bian H., Han S., Tie X., Sun M., Liu A. 2007. Evidence of impact of aerosols on surface ozone concentration in Tianjin, China. *Atmos. Environ.* 41, 4672–4681.
- [52] Sitaras I. E., Siskos P. A. 2008. The role of primary and secondary air pollutants in atmospheric pollution: Athens urban area as a case study. *Environ. Chem. Let.* 6, 59–69.
- [53] Andrea M. O., Crutzen P. J. 1997. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science*. 276, DOI: 10.1126/science.276.5315.1052.
- [54] Décret exécutif n° 06-02 du 7 Dhou El Hidja 1426 correspondant au 7 janvier 2006 définissant les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique.

CHAPITRE II

ANALYSE DES PCCDs ET PCDFs ATMOSPHERIQUES PAR CGHR-SMHR

II.1. Introduction

Les dioxines (polychlorodibenzo-para-dioxines ou PCDDs) et les furanes (polychlorodibenzofuranes ou PCDFs) sont des polluants organiques persistants (POPs). Ils ont une structure chimique tricyclique chlorée (Fig. II.1), sont stables à température élevée (jusqu'à 850°C) [1] et sont fortement lipophiles (solubles dans les solvants et les graisses) et peu biodégradables, d'où une bioaccumulation dans la chaîne alimentaire et même dans le corps humain (tissus adipeux, foie, lait maternel...) [2,3].

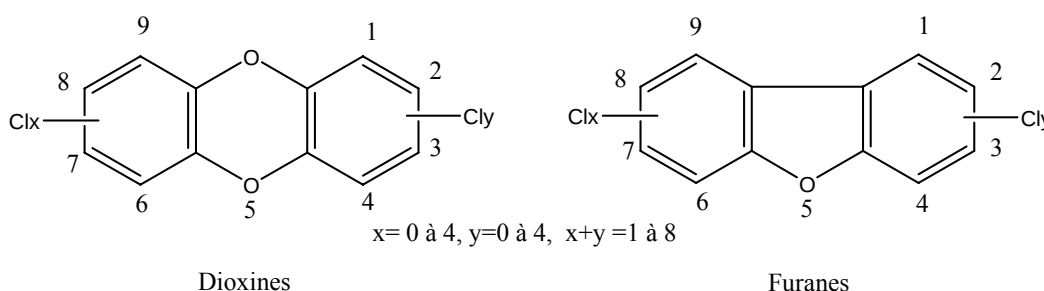


Fig. II.1: Structure générale des PCDDs et PCDFs.

Il existe ainsi un grand nombre de congénères issus des différentes combinaisons liées au nombre d'atomes de chlore et aux positions qu'ils occupent. Le résultat conduit à 75 PCDDs (dioxines) et 135 PCDFs (furanes).

Parmi les 210 congénères des dioxines et furanes, seuls 17 polluants sont reconnus comme étant toxiques. Ces 17 dioxines et furanes toxiques ont une toxicité allant d'un facteur égal à 1 pour la 2, 3, 7, 8-tétra-chlorodibenzo-*para*-dioxine (TCDD) à 0,001 pour les octa-chlorodibenzo-*para*-dioxine (OCDD) et octachlorodibenzofurane (OCDF). La détermination de la toxicité d'un échantillon passe donc par l'analyse quantitative des 17 congénères toxiques, auxquels est appliqué le facteur d'équivalence toxique international (I-TEQ : *International Toxic Equivalents*), ce qui permet d'obtenir pour un échantillon donné, sa teneur en «équivalent toxique» [4].

Les dioxines et furanes sont des composés organiques semi-volatils, ils ont des pressions de vapeur variables selon le degré de chloration (la pression de vapeur diminue en augmentant le degré de chloration), ces pressions sont comprises entre 10^{-2} et 10^{-8} pascal à

25°C. Ces polluants sont présents dans l'air sous forme gazeuse (10%) mais aussi adsorbés sur les particules atmosphérique (90%) qui contribuent de manière prépondérante au transport des dioxines et furanes. Ces polluants ont une durée de vie élevée dans l'atmosphère ce qui permet leur transport sur de longues distances [5].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'analyse qualitative et quantitative des PCDDs et PCDFs atmosphériques ayant au moins quatre atomes de chlore en position 2, 3, 7 et 8, et ce en raison de leur haute toxicité ; cette étude a été effectuée en utilisant la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (CGHR/SMHR).

II.2. Partie Expérimental

II.2.1. Echantillonnage

L'échantillonnage des PCDDs et PCDFs a été réalisé en menant deux campagnes de prélèvement d'échantillons d'air : la première dans la décharge publique de Oued Smar (Alger) du 08 au 26 Mars 2008 et la seconde à Alger centre (Tafourah) du 31 Mars au 7 Avril 2008 (Tableau II.1). Ces polluants ont été adsorbés simultanément sur des cartouches en mousse de polyuréthane (PUF) ainsi que sur des filtres en quartz à l'aide d'une pompe à haut débit ($1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$) (model TE-6070V, Tisch Environmental Inc., Ohio, Les Etats Unis) composée d'un porte-filtre et d'un porte-cartouche PUF et dotée d'un sélecteur de taille PM_{10} .

II.2.2. Extraction et purification

Les PCDDs et PCDFs semi-volatils piégés dans les cartouches PUF ainsi que leurs homologues particulaires, collectés sur des filtres, ont été extraits par « Soxhlet » durant 24 heures en utilisant le toluène. Les extraits obtenus ont été concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif. La purification de l'extrait a été effectuée en utilisant une colonne chromatographique multicouche remplie successivement par : 2g de gel de silice, 2g de gel de silice- AgNO_3 , 10%, 0.5g de gel de silice, 10 g de gel de silice- H_2SO_4 , 44%, 2 g de gel de silice, 2 g Na_2SO_4 . L'extrait purifié a été ensuite concentré et la séparation des polychlorobiphényles (PCBs), PCDDs et PCDFs, a été réalisée par élution de l'extrait, une nouvelle fois à travers une colonne chromatographique remplie par de l'alumine neutre. Les PCBs ont été éliminés par

élution avec un mélange hexane : dichlorométhane (98 :2, v/v) alors que les PCDDs et PCDFs ont été récupérés avec un mélange hexane : dichlorométhane (50 :50, v/v).

Deux mélanges d'étalons internes marqués au ^{13}C ont été utilisés. Le premier mélange était constitué de 6 congénères de PCDDs et de 7 congénères de PCDFs dont les concentrations variaient de 4 à 8 pg/ μl pour chaque congénère. Ce mélange a été ajouté aux filtres et aux PUF avant l'extraction. Le deuxième mélange composé de deux autres congénères de tétra-PCDDs de concentration de 16 pg/ μl a été ajouté aux extraits juste avant l'analyse.

Tableau II.1: Données relatives à l'échantillonnage des dioxines et furanes dans la décharge publique de Oued Smar (DOS) et à Tafourah (TAF)

	Date d'échantillonnage	Volume d'air échantillonné (m^3)	Température ($^{\circ}\text{C}$) (max –moy-min)	Humidité relative (%) (max –moy-min)
DOS1	Du 08/03/2008 au 12/03/2008	5245,4	23-13-0	100-73-43
DOS2	Du 12/03/2008 au 17/03/2008	6688,4	26-15-05	100-78-33
DOS3	Du 17/03/2008 au 22/03/2008	6688,1	21-13-05	100-72-33
DOS4	Du 22/03/2008 au 26/03/2008	5356,6	20-12-03	100-65-39
TAF1	Du 31/03/2008 au 05/04/2008	6425,2	21-13-05	100-72-34
TAF2	Du 05/04/2008 au 09/04/2008	5183,1	30-18-03	100-64-22

II.2.3. Analyse par HRCG/HRSM

L'analyse des congénères des PCDDs et PCDFs a été effectuée par CGHR/SMHR à ionisation positive (impact électronique) en mode de sélection d'ions (SIM, Selected Ion Mass) pour une résolution en masse de 10000 ($R = M/\text{DM} = 10000$ à 10% de vallée). La détection des PCDDs et PCDFs a été réalisée avec un spectromètre de masse à haute résolution AUTOSPEC modèle ULTIMA (Micromass, Manchester) qui est considéré comme étant l'appareil le plus sensible existant sur le marché pour l'analyse des PCDDs et PCDFs. Il

est équipé d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un passeur automatique d'échantillon. Cet ensemble instrumental permet de procéder à un étalonnage complet avec quatre solutions d'étalonnage pour les PCDDs/Fs lors de chaque séquence analytique.

Les analyses ont été effectuées selon les conditions opératoires suivantes :

➤ Chromatographe en phase gazeuse.

- Appareil : FISIONS 8000 (Fisons Instruments, Manchester, Royaume Unie)
- Température de l'injecteur : 270°C
- Mode d'injection : sans division (mode splitless)
- Température de la colonne: 140 °C (0,5 min), 25°C/min, 205°C (0 min), 1,9°C/min, 235°C (1 min), 2,6° C /min, 250°C (1 min), 5°C/min, 300 °C (8 min), 35°C/min, 310°C (2 min).
- Colonne capillaire en silice fondue (Rtx[®] 5-MS, 5% phényl et 95% méthyl polysiloxane) (60m x 0,25mm DI x 0,25 µm.)
- Gaz vecteur : Hélium ultra pur (1 mL/min)

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

- Appareil : AUTOSPEC modèle ULTIMA (Micromass, Manchester, GB)
- Température de la source : 250 °C.
- Potentiel d'ionisation : 70 eV.
- Balayage : 50-550 uma.
- Logiciel : Xcalibur

II.2.4. Contrôle de qualité

Pour le contrôle de la qualité de l'analyse des PCDDs et PCDFs, deux échantillons à blanc ont été analysés (un pour chaque site d'échantillonnage), ainsi qu'un blanc de protocole et un blanc d'instrumentation (CGHR/SMHR) ont été inclus pour chaque série d'analyse, et ce en plus des solutions d'étalonnages qui sont systématiquement introduites.

L'identification et la quantification des 17 congénères des PCDDs et PCDFs les plus toxiques ont été établies en comparant leurs temps de rétention (tr) avec ceux des étalons marqués (méthode de dilution isotopique). La limite de détection (LD) a été calculée en multipliant le signal du bruit de fond par 3 fois. La limite de quantification (LQ) a été estimée

comme étant égale à 3 fois la limite de détection ($LQ = 3,33 \times LD$). En considérant le volume d'air collecté égal à 5000 m^3 par échantillon et les solutions finales injectables du volume de $25 \text{ }\mu\text{L}$, les limites de quantification calculées pour chaque congénère des PCDDs et PCDFs sont présentées dans le Tableau 2.

Les temps de rétention selon l'ordre d'élution des composés identifiés et quantifiés sont donnés dans le Tableau II.3. Les Figs. II.2 et II.3 montrent deux exemples de chromatogrammes expliquant la méthode d'identification par dilution isotopique pour les congénères Hexa-PCDDs et Hexa PCDFs, respectivement.

Tableau II.2: Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ) des congénères PCDDs et PCDFs en femtogramme par mètre cube d'air (fg m^{-3}).

Composés	LD	LQ
2,3,7,8-TétraCDD	0,03	0,06
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,20	0,47
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,89	2,57
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,52	1,46
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,45	1,32
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,69	1,90
OctaCDD	1,24	3,10
2,3,7,8-Tétra CDF	0,09	0,26
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,61	1,75
2,3,4,7,8-Penta CDF	0,37	1,00
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,35	0,99
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,52	1,51
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,48	1,38
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,11	0,27
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	1,60	4,65
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,23	0,48
OctaCDF	0,53	1,13

Tableau II.3: Temps de rétention et facteur d'équivalence toxiques (TEF) des 17 PCDDs et PCDFs toxiques (* étalons internes marqués avec ^{13}C).

PCDDs			PCDFs		
Congénères	tr (min)	TEF	Congénères	tr (min)	TEF
1,2,3,4-TétraCDD* (EI)	25,31		2,3,7,8-TétraCDF *	25,11	
2,3,7,8-Tétra CDD *	25,93		2,3,7,8-Tétra CDF	25,14	0,1
2,3,7,8-TétraCDD	25,94	1			
1,2,3,7,8-PentaCDD *	31,56		1,2,3,7,8-PentaCDF* (EI)	29,67	
1,2,3,7,8-PentaCDD	31,58	0,5	1,2,3,7,8-PentaCDF	29,69	0,05
			2,3,4,7,8-PentaCDF *	31,21	
			2,3,4,7,8-Penta CDF	31,23	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD *	35,64		1,2,3,4,7,8-HexaCDF *	34,64	
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	35,65	0,1	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	34,66	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD *	35,75		1,2,3,6,7,8-HexaCDF *	34,79	
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	35,76	0,1	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	34,80	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD* (EI)	36,05		2,3,4,6,7,8-HexaCDF *	35,45	
1,2,3,7,8,9HexaCDD	36,06	0,1	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	35,47	0,1
			1,2,3,7,8,9-HexaCDF	36,48	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD *	39,63		1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF*	38,19	
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	39,65	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	38,20	0,01
			1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	40,40	0,01
OctaCDD *	44,30		OctaCDF *	44,63	
OctaCDD	44,32	0,001	OctaCDF	44,64	0,001

EI : Etalon Interne.

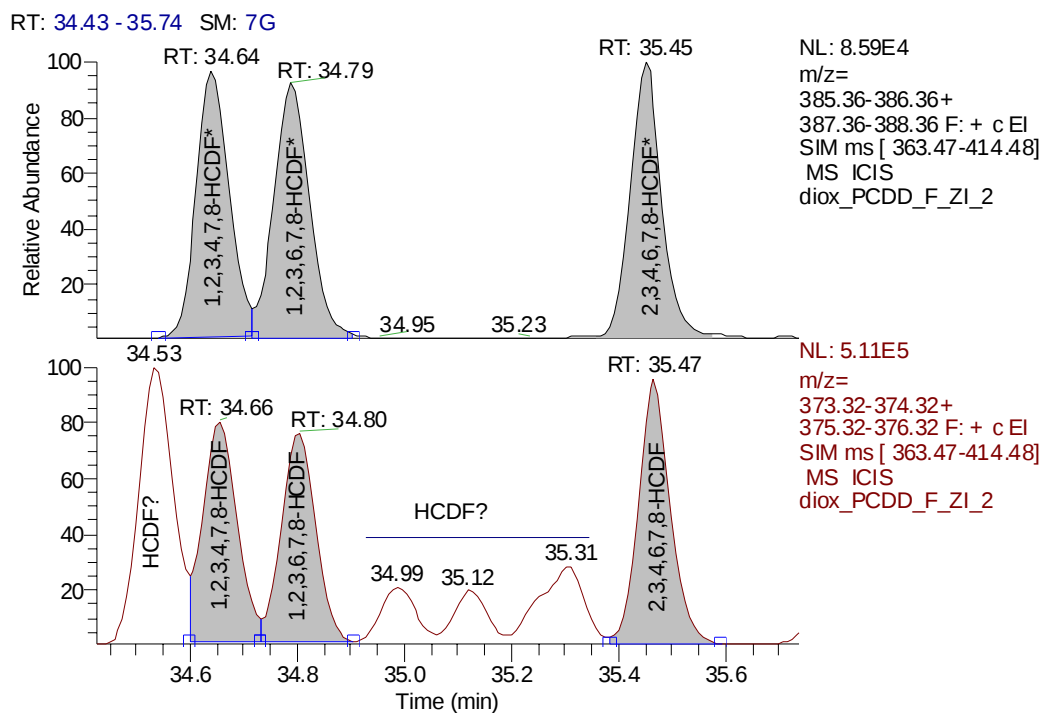


Fig. II.2: Chromatogramme HRCG/HRMS montrant la technique de dilution isotopique pour les HexaCDFs en mode SIM, (* étalon interne marqué avec ^{13}C , HCDF?: HCDFs non quantifiés (non toxiques))

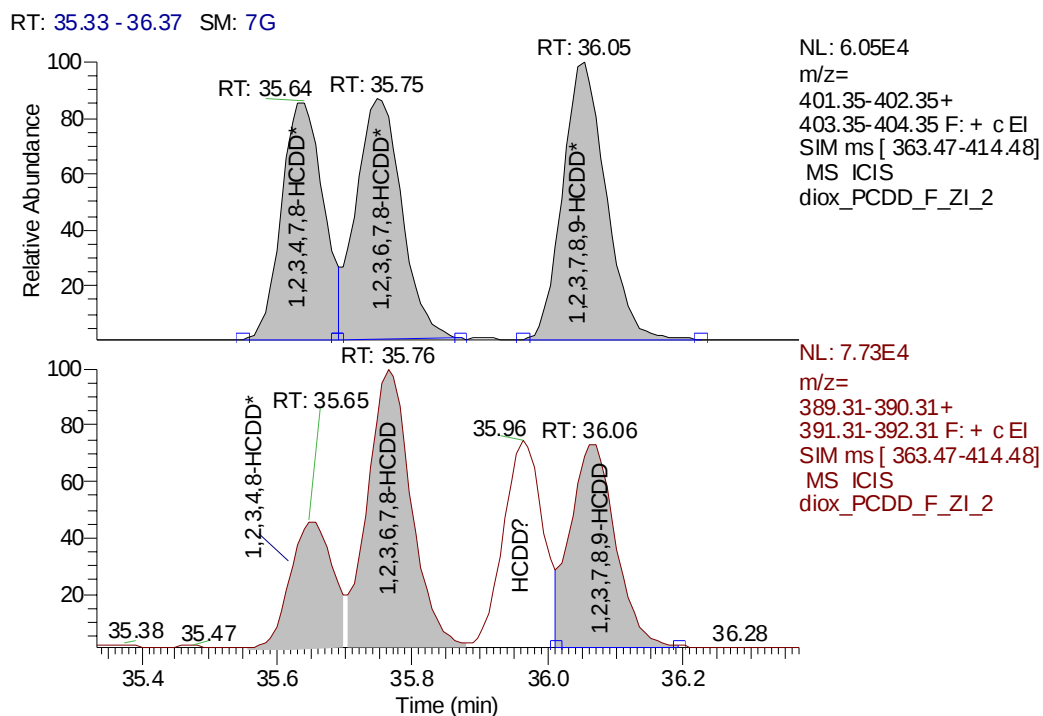


Fig. II.3: Chromatogramme HRCG/HRMS montrant la technique de dilution isotopique pour les HexaCDDs en mode SIM (* étalon interne marqué avec ^{13}C , HCDD?: HCDD non quantifié (non toxique)).

II.3. Résultats et discussion

Les dix-sept (17) congénères chlorés en position 2,3,7,8 des polychloro-*para*-dioxines et polychlorofuranes ont été positivement identifiés et quantifiés dans l'atmosphère de la décharge publique d'Oued Smar et dans l'atmosphère d'Alger centre et ce dans tous les échantillons analysés dans cette étude.

Le Tableau II.4 récapitule les concentrations individuelles en femtogramme ($1\text{ fg} = 10^{-15}\text{ g}$) par mètre cube d'air (fg m^{-3}) des PCDDs et PCDFs ainsi que leurs concentrations en femtogramme Equivalent Toxique International par mètre cube d'air (fg I-TEQ m^{-3}).

La concentration totale des 17 PCDDs et PCDFs (Tableau II.4) variait de 165 à 464 fg I-TEQ m^{-3} et de 37 à 76 fg I-TEQ m^{-3} respectivement à Oued Smar et à Tafourah. Ces niveaux sont comparables à ceux enregistrés à Hong Kong ($142\text{-}579\text{ fg I-TEQ m}^{-3}$) [6], à Taiwan ($89\text{-}429\text{ fg I-TEQ m}^{-3}$) [11] et en Catalogne (Espagne) ($158\text{-}264\text{ fg I-TEQ m}^{-3}$) [13] (Tableau 5). Il est important de préciser que les teneurs en PCDDs et PCDDFs dans l'atmosphère de la décharge d'Oued Smar sont supérieures à la norme fixée à $100\text{ fg I-TEQ m}^{-3}$ par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) [18].

Les histogrammes des Figs. II.4 et II.5 montrent les profils de distribution des 17 congénères des dioxines et furanes respectivement à Oued Smar et à Tafourah. Les calculs des pourcentages des concentrations individuelles de chaque dioxine ont été faits par rapport à la concentration totale des PCDDs et PCDFs (fg m^{-3}). Pour les quatre échantillons d'Oued Smar, le 1,2,3,4,6,7,8 hepta-chlorodibenzofurane est le polluant le plus abondant avec des concentrations oscillant de 292 fg m^{-3} à 1067 fg m^{-3} ; la teneur de ce furane représente 15,5-19,3 % de la concentration totale des PCDDs et PCDFs, suivie de celles de l'octa-chlorodibenzo-*para*-dioxine (12,1-12,8 %) et du 2,3,4,7,8 penta-chlorodibenzofurane (7,7-8 %).

Cependant à Tafourah, l'octa-chlorodibenzo-*para*-dioxine est majoritaire pour les deux échantillons. Avec des concentrations variant de $53,3\text{ fg m}^{-3}$ à $119,6\text{ fg m}^{-3}$, elle constitue 16,5-17,2 % de la concentration totale des PCDDs et PCDFs, suivie de la 1,2,3,4,6,7,8 hepta-chlorodibenzofurane (13 %) et du 2,3,4,7,8 penta-chlorodibenzofurane (10 %).

Tableau II.4: Concentrations en fg m⁻³ et en fg I-TEQ m⁻³ dans l'atmosphère de la décharge publique de Oued Smar (DOS) et à Tafourah (TF), Mars-Avril 2008.

Composés	I-TEF	fg m ⁻³						I-TEQ fg m ⁻³					
		DOS1	DOS2	DOS3	DOS4	TAF1	TAF2	DOS1	DOS2	DOS3	DOS4	TAF1	TAF2
2,3,7,8-TCDD	1,000	12,0	6,2	12,6	6,2	5,4	2,4	12,04	6,22	12,64	6,25	5,36	2,45
1,2,3,7,8-PeCDD	0,500	39,9	51,5	72,9	26,9	16,0	6,2	19,94	25,75	36,45	13,44	7,99	3,08
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,100	19,6	42,9	41,3	15,6	7,4	24,8	1,96	4,29	4,13	1,56	0,74	2,48
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,100	62,5	163,3	109,1	60,0	16,2	7,4	6,25	16,33	10,91	6,00	1,62	0,74
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,100	46,9	84,6	87,8	33,6	13,7	10,3	4,69	8,46	8,78	3,36	1,37	1,03
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,010	243,4	510,0	450,8	186,0	79,3	16,5	2,43	5,10	4,51	1,86	0,79	0,16
OctaCDD	0,001	268,6	686,2	416,3	248,7	119,6	53,3	0,27	0,69	0,42	0,25	0,12	0,05
2,3,7,8-TCDF	0,100	234,2	404,1	123,7	108,6	61,0	22,2	23,42	40,41	12,37	10,86	6,10	2,22
1,2,3,7,8-PeCDF	0,050	108,5	56,4	105,2	55,2	27,9	9,6	5,42	2,82	5,26	2,76	1,40	0,48
2,3,4,7,8-PeCDF	0,500	194,0	445,7	276,5	150,1	70,7	33,4	96,99	222,87	138,24	75,06	35,33	16,72
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,100	123,4	342,0	229,0	104,9	42,8	22,3	12,34	34,20	22,90	10,49	4,28	2,23
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,100	126,1	332,1	240,8	101,6	42,1	24,2	12,61	33,21	24,08	10,16	4,21	2,42
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,100	155,7	399,9	310,2	144,2	49,1	21,7	15,57	39,99	31,02	14,42	4,91	2,17
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,100	31,5	107,6	62,1	28,1	9,5	4,9	3,15	10,76	6,21	2,81	0,95	0,49
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,010	332,9	1067,1	622,1	292,3	91,6	42,1	3,33	10,67	6,22	2,92	0,92	0,42
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,010	25,0	135,3	50,4	242,3	7,7	1,6	0,25	1,35	0,50	2,42	0,08	0,02
OctaCDF	0,001	125,2	693,8	228,7	141,9	35,1	19,6	0,13	0,69	0,23	0,14	0,04	0,02
ΣPCDD -PCDF		2149	5523	34393	1946	695	322	220,8	463,8	324,9	164,7	76,2	37,2
ΣPCDD		693,0	1544,8	1190,9	577,1	257,5	120,8	47,6	66,8	77,8	32,7	18,0	10,0
ΣPCDF		1456,4	3984,0	2248,5	1369,0	437,6	201,5	173,2	397,0	247,0	132,0	58,2	27,2
ΣPCDD %		32,2	27,9	34,6	29,7	37,0	37,5	21,6	14,4	24,0	19,9	23,6	26,9
ΣPCDF %		67,8	72,1	65,4	70,3	63,0	62,5	78,5	85,6	76,0	80,1	76,4	73,1

Tableau II.5: Concentrations atmosphériques de la somme de 17 congénères de PCDDs et PCDFs (fg TEQ m⁻³) enregistrés à Alger et dans certaines villes du monde

Pays	Ville /(nature du site de prélèvement)	Moy	Min	Max	Période	Références
Algérie	Oued Smar, Alger (décharge Publique)	293,6	164,8	463,8	Ma.-Av. 2008	Cette étude
	Tafourah, Alger (urbain)	56,7	37,2	76,2	Ma.-Av. 2008	Cette étude
Chine (Hong Kong)	Yuen Long, Tsuen Wan (urbain)	142	7,40	579	Jan. 2004 – Fev.2005	6
	Tap Mun (rural)	69,8	7,30	154	Jan. 2004 – Fev. 2005	6
	Tsuen Wan, (urbain)	79,3	19,0	1149	Juil.1997 – Avr. 2005	7
	Tai Mo Shan, Tsuen Wan (urbain)	103	54,0	292	Dec. 2000	8
	Yuen Long, Tsuen Wan (urbain)	58,9	18,0	429	Jan. Mar. Jul. Aug. 2000	9
Taiwan	Kengting Kaohsiung (rural)	29			Juil. 2004– Nov. 2005	10
	north Kaohsiung city(urbain)	60			Juil. 2004– Nov.2005	10
	Lin-Hai (industriel)	150			Juil. 2004– Nov. 2005	10
	Général (13 sites)	89,0	13,0	353	Aôut 2002 – Nov 2003	11
Corée du Sud	Séoul Urbain résidentiel	803			Juin 2000 – Mar. 2001	12
Espagne	Catalogne (industriel)		158	264	2005/2006	13
Portugal	Porto (suburbain)	151	9,8	816,8	1998-2004	14
	Lisbon (suburbain)	38	2,0	138,9	1999-2004	14
	Madeira (rural)	25	7,8	59,6	2002-2004	14
Italie	Rome (urbain)	65,4	5,49	734	Fev. 2000- Janv.2001	15
	Vallepietra (rural)	2,95	1,48	6,57	Fev. 2000- Janv.2001	15
Grèce	Athènes	73,3			Juil.2000	16
Etats Unis	Chicago Illinois (urbain)	35			Nov. 2004- Dec. 2007	17
	Eagle Harbor, Michigan (rural)	2,3			Nov. 2004- Dec. 2007	17
	Sturgeon Point, New York (rural)	13			Nov. 2004- Dec. 2007	17

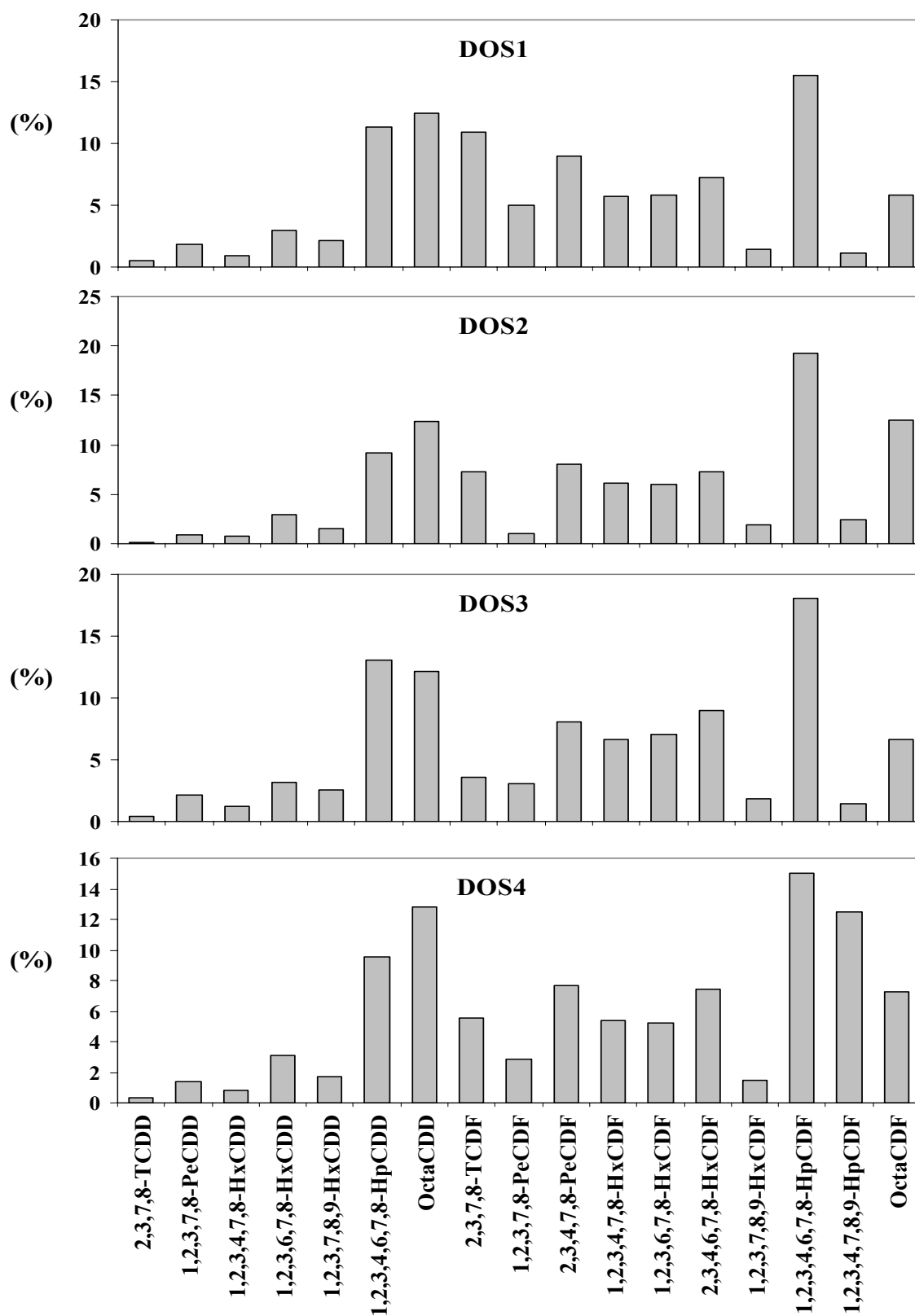


Fig. II.4: Profils de distribution des PCDDs et PCDFs dans l'atmosphère de la décharge publique de Oued Smar.

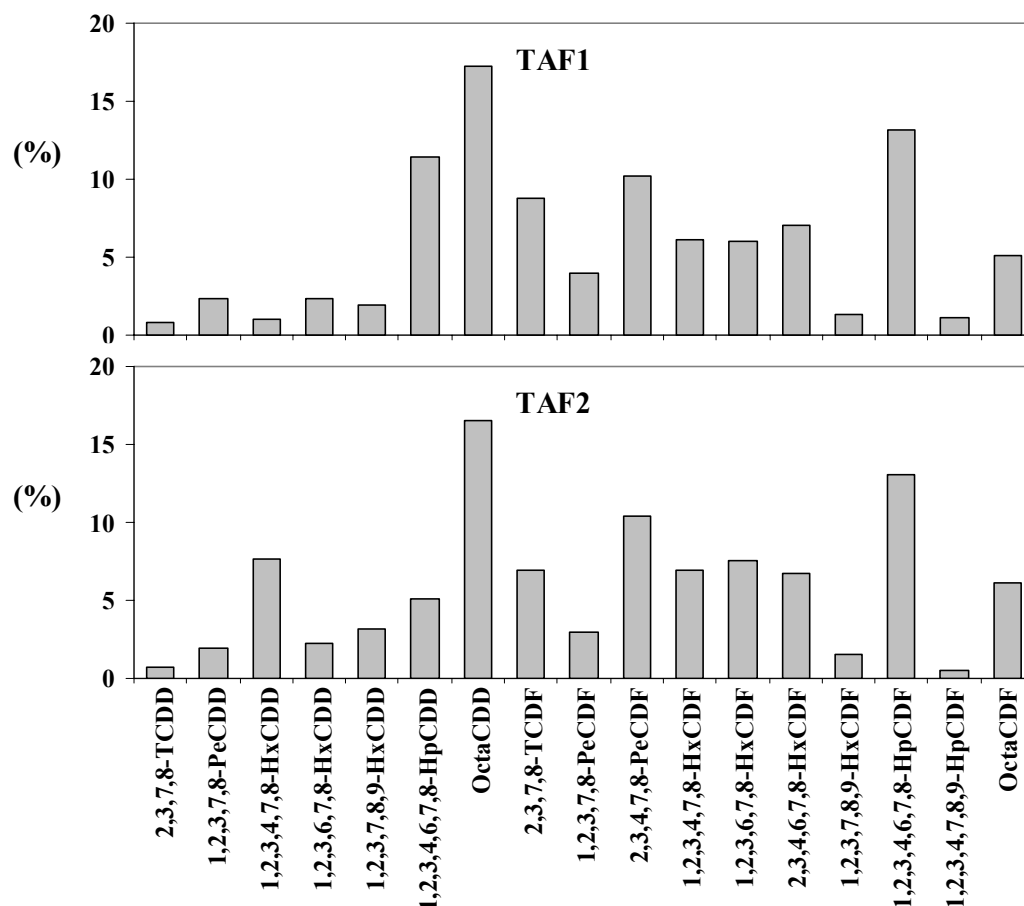


Fig. II.5: Profils de distribution des PCDDs et PCDFs dans l'atmosphère de Tafourah.

La Fig. II.6 illustre les profils de distribution en tenant compte du facteur de toxicité de chaque congène (fg I-TEQ m^{-3}). En premier lieu, le 2,3,4,7,8 penta-chlorodibenzofurane contribue à la toxicité globale des dioxines et furanes atmosphériques avec un taux variant de 42,6 % à 48,1%, et ce pour les deux sites étudiés. En second lieu, la 1,2,3,7,8-penta-chlorodibenzo-para-dioxine affecte la toxicité globale avec un taux allant de 6% à 10,6% suivie par les trois congènes hexachlorodibenzofuranes (1,2,3,4,7,8 –, 1,2,3,6,7,8- et 2,3,4,6,7,8-hexachlorodibenzofurane) avec des taux oscillant de 5,5% à 9,5% chacun.

La 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-para-dioxine (surnommée dioxine de Seveso en référence à la catastrophe de Seveso), la plus toxique de la famille de dioxines et furanes, est considérée par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) comme étant cancérigène de groupe A (cancérigène pour l'homme). Sa concentration se trouve dans le domaine 6,2-12,6 fg m^{-3} dans l'atmosphère de la décharge publique de Oued Smar, et 2,4-5,4

fg m⁻³ à Tafourah. Représentant entre 0,1% et 0,8% de la concentration totale des 17 congénères pour les deux sites étudiés. Ces concentrations sont apparemment faibles par rapport aux autres congénères de PCDDs et PCDFs. Cependant, en terme de toxicité, la 2,3,7,8-TCDD contribue entre 1,3 % et 5,5 % à la toxicité globale des dioxines et furanes enregistrés à Oued Smar, et participe avec 7 % à la toxicité globale de ces polluants à Tafourah.

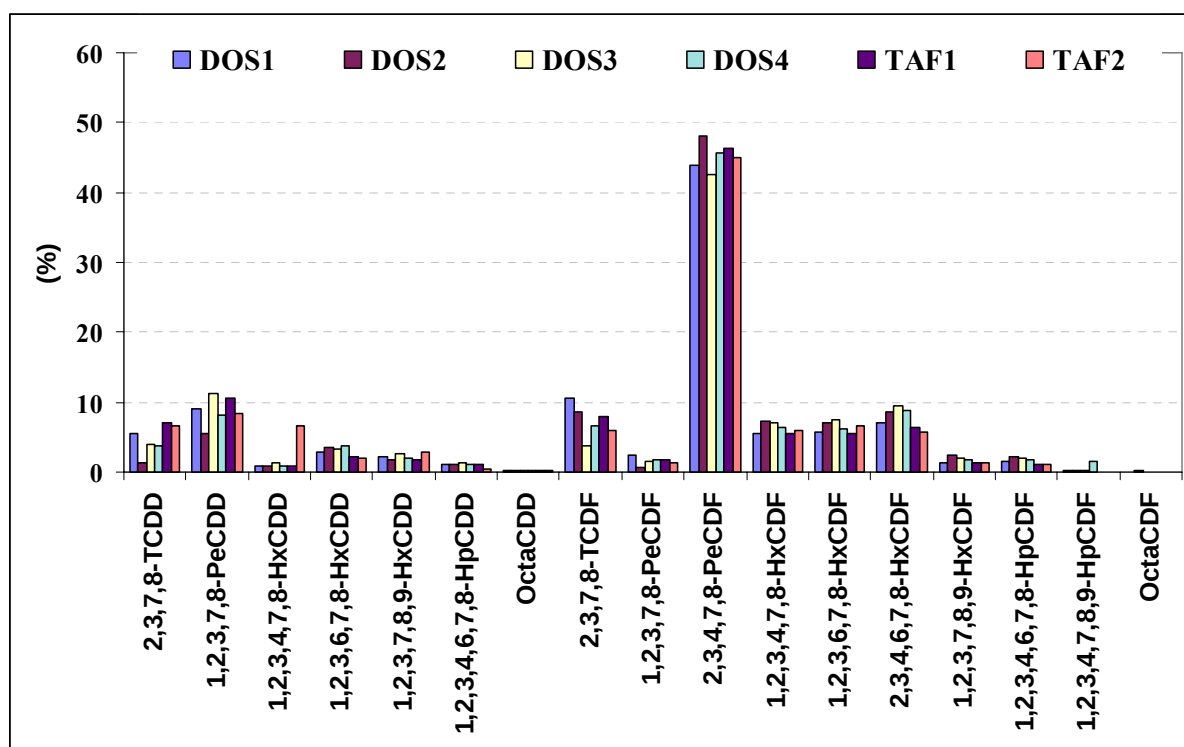


Fig. II.6: Profils de distribution des PCDDs et PCDFs dans l'atmosphère de la décharge publique de Oued Smar et à Tafourah (calcul fait en utilisant la concentration en fg I-TEQ m⁻³)

Les dioxines et les furanes ne sont pas produits à des fins commerciales, ils apparaissent en tant que sous-produits indésirables lors de certains processus industriels tels que la fabrication des herbicides (*l'agent orange* : un mélange de deux molécules herbicides : l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T)). Néanmoins, les principales sources de ces polluants sont la combustion incomplète due à l'incinération de déchets ménagers, hospitaliers et industriels ainsi que des hauts-fourneaux des aciéries, des installations de recyclage des métaux non-ferreux, des centrales électriques

thermiques, des fours de cimenterie, du trafic routier et des incendies accidentels (feux de forêts, incendies de bâtiments) [19-23].

Afin d'étudier l'influence du trafic routier sur la source d'émission des PCDDs et PCDFs, nous avons tracé les profils de distribution typique pour les dioxines et furanes issus des véhicules à moteur diesel et ceux à moteur essence sans plomb (Fig. II.7). Ces histogrammes ont été tracés à partir des données fournies par l'agence américaine de la protection de l'environnement (US EPA) [23]. L'octachlorodibenzo-para-dioxine est le congénère le plus abondant. Il représente respectivement 65% et 50% de la concentration totale des dioxines et furanes pour les moteurs diesels et essences sans plomb. La différence entre les profils fournis par l'US EPA et nos résultats, souligne la faible contribution du trafic routier aux émissions de PCDDs et PCDDFs dans l'atmosphère d'Alger.

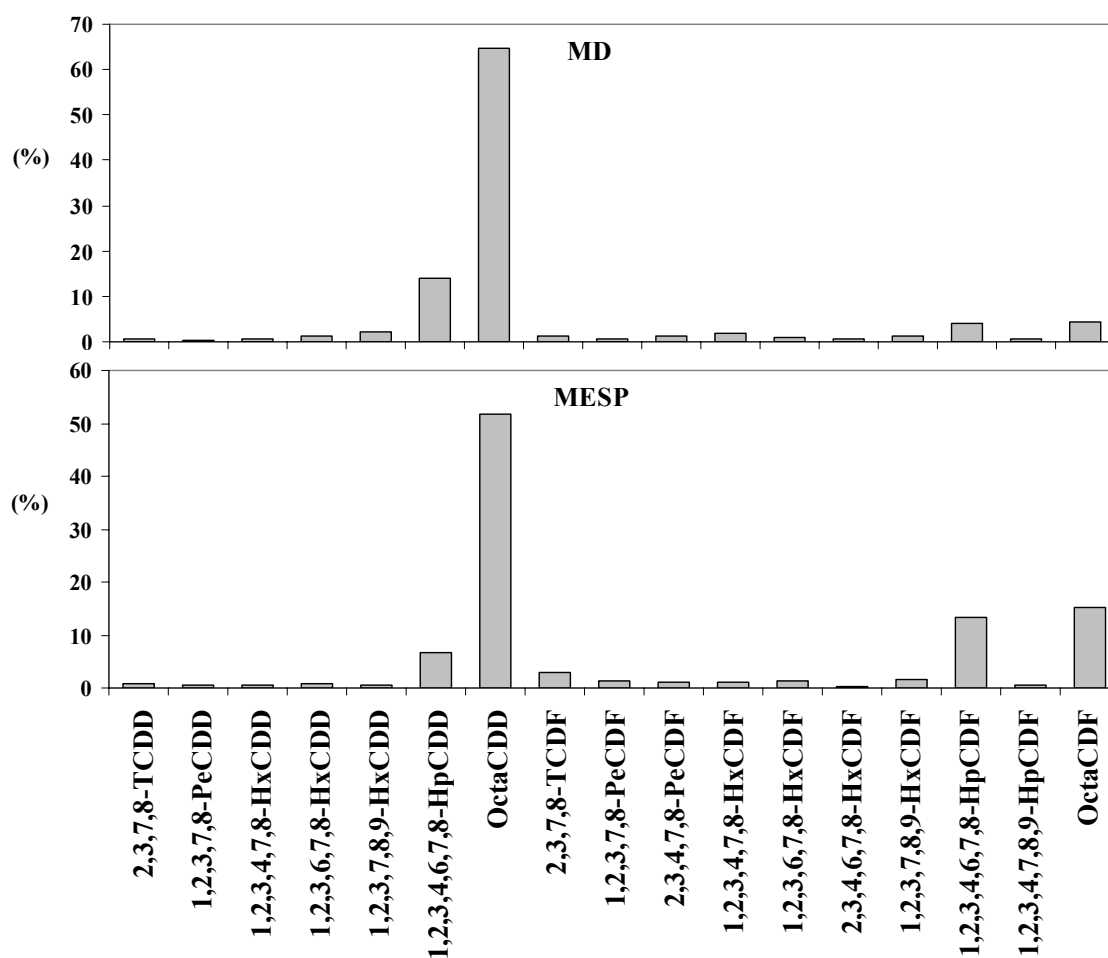


Fig. II.7: Profils de distribution des dioxines et furanes d'origine véhiculaire (MD : moteur de véhicule diesel, ME SP : moteur de véhicule essence sans plomb).

II.4.Conclusion

Pour la première fois en Algérie, l'analyse quantitative de 17 congénères des dioxines et furanes les plus toxiques (chlorés en positions 2,3,7,8) a été effectuée par CGHR/SMHR dans l'atmosphère de la décharge publique d'Oued Smar et de Tafourah,.

Pour les deux sites étudiés, la 1,2,3,4,6,7,8 hepta-chlorodibenzofurane, la octa-chlorodibenzo-*para*-dioxine et le 2,3,4,7,8 penta-chlorodibenzofurane sont les polluants les plus abondants, ils représentent jusqu'à 40 % de la concentration totale des PCDDs et PCDFs. Cependant en terme de toxicité, le 2,3,4,7,8 penta-chlorodibenzofurane contribue, à lui seul, entre 42,6 % et 48,1% à la toxicité globale des dioxines et furanes présents dans l'atmosphère d'Alger.

Comptant entre 62,5% et 72,1% de la concentration globale, les furanes sont plus abondants que les dioxines et contribuent entre 73,1% et 85,6% à la toxicité totale des dioxines et furanes.

Les niveaux de ces polluants semi-volatils dans l'atmosphère de la décharge de Oued Smar ont dépassé les normes fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et présentent, par conséquent, un risque majeur pour la santé de la population.

Références

- [1] Shibamoto T., Yasuhara A., Katami T. 2007. Dioxin Formation from Waste Incineration. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 190, 1–41.
- [2] Schuler F., Schmid P., Schlatter C., 1997. Transfer of Airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans into Dairy Milk. J. Agric. Food Chem. 45, 4162-4167.
- [3] Sijm D. T. H. M., Wever H., Opperhuizen A. 1993. Congener specific biotransformation and bioaccumulation of PCDDs and PCDFs from fly ash in fish, Environ. Toxicol. Chem. 12(10),1895–1907.
- [4] U.S.EPA. 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Second Edition, Compendium Method TO-9A: Determination Of Polychlorinated, Polybrominated And Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins And Dibenzofurans In Ambient Air. January 1999. Center for

- Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH 45268.
- [5] De Pauw E. 2000. Dioxine: de la crise à la réalité, ouvrage collectif, université de Liège. ISBN : 2-930322-03-9.
- [6] Choi M. P. K., Ho S. K. M., So B. K. L., Cai Z., Lau A.K.H., Wong M.H. 2008. PCDD/F and dioxin-like PCB in Hong Kong air in relation to their regional transport in the Pearl River Delta region. *Chemosphere*. 71 -211–218.
- [7] HKEPD. PCDD/Fs in ambient air of Tsing Yi and in stack gas of CWTC. Environmental Protection Department, HK SAR, 2004 Available at: <http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/waste/data/PCDD/Fs.html>
PCDD/Fs in ambient air of Central/Western and Tsuen Wan. Available at: <http://www.epd-asg.gov.hk/english/report/report.php>.
- [8] Louie P. K. K., Sin, D. W. M. A. 2003. Preliminary investigation of persistent organic pollutants in ambient air in Hong Kong. *Chemosphere*. 52, 1397-1403.
- [9] Sin D. W. M., Choi J. Y. Y., Louie P. K. K. 2002. A study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere* 47, 647-653.
- [10] Wang L. C ., Tsai C. H . Chang-Chien G. P ., Hung D . H. 2008. Characterization of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Different Atmospheric Environments. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 75–80.
- [11] Lee T. Y., Chen Y.W., Weng Y. M. 2004. The nationwide survey of the level of PCDD/Fs in ambient air in Taiwan between 2002 and 2003. *Organohal. Comp.* 66, 2174-2180.
- [12] Park J. S., Kim J. G. 2002. Regional measurements of PCDD/PCDF concentrations in Korea atmosphere and comparison with gas-particle partitioning models. *Chemosphere*, 49, 755-764.
- [13] Mari M., Nadal M., Schuhmacher M., D., Domingo J. L. 2008. Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in the ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain. *Chemosphere* 73, 990–998.
- [14] Coutinho M., Pereira M., Borrego C., 2007. Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. *Chemosphere* 67, 1715–1721.
- [15] Menichini, E., Iacovella, N. Monfredini, F. Turrio-Baldassarri, L. 2007. Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional

- background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere* 69, 422–434.
- [16] Mandalakis M., Tsapakis M., Tsoga A., Stephanou E. G. 2002 Gas–particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* 36, 4023–4035
- [17] Venier M., Ferrario J., Hites R. A., 2009. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Atmosphere Around the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (4), 1036–104.
- [18] Air Quality Guidelines for Europe, 2000. WHO Regional Publications. European. Series N°91 ISBN 92-890-1114-9. ISBN 92 890 1358 3.
- [19] Brzuzy L. P., Hites R. A. 1996. Global mass balance for polychlorinated dihenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ.Sc. Technol.* 30, 1797–1804.
- [20] Cleverly D., Shaum J., Schweer G., Becker J., Winters D. 1997. The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-p-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States. *Organohal. Comp.* 32, 430–435.
- [21] Gribble, G.W., 1994. The natural production of chlorinated compounds. *Environ. Sc. Technol.* 28, 310A–319A.
- [22] Lee W. S., Chang-Chien G.P., Wang L. C., Lee W. J., Tsai P. J., Wu K. Y., Lin, C. 2004. Source Identification of PCDD/Fs for Various Atmospheric Environments in a Highly Industrialized City. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4937-4944.
- [23] U.S. EPA. Database of Sources of Environmental Releases of Dioxin like Compounds in the United States, EPA/600/C-01/ 012, 2001.

CHAPITRE III

SUIVI JOURNALIER ET DIURNE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES DANS L'AIR

III.1. Introduction

Les composés organiques volatils (COVs) occupent une place particulière parmi les polluants atmosphériques en raison de leurs effets nocifs sur la santé humaine et sur les écosystèmes. Ils forment un groupe important de polluants de l'air qui inclut diverses molécules chimiques telles que les aldéhydes, les terpènes et les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques et halogénés. Plusieurs de ces composés sont reconnus comme étant mutagènes ou cancérigènes [1-5].

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAMs) en général et le benzène, toluène, éthylbenzène, *p*-, *m*- et *o*-xylènes (BTEXs) en particulier, forment une classe importante au sein des COVs. S'ils ne représentent qu'environ 10 % des émissions anthropogéniques mondiales en hydrocarbures non méthaniques, leur contribution aux émissions dans les milieux urbanisés est essentielle [6]. Ils sont d'origine anthropogénique, leurs principales sources dans les zones urbaines sont les émissions des véhicules à essence par les imbrûlés qui sortent de l'échappement et, dans une moindre proportion, les phénomènes d'évaporation au niveau de différents organes du véhicule (réservoir, carburateur,...) [7-9].

Ces dernières années, les teneurs de ces composés ont augmenté considérablement par suite de leur introduction dans les nouveaux carburants pour accroître l'indice d'octane et pour remplacer les additifs de plomb. Dans les zones urbaines, ils constituent environ 30% de tous les hydrocarbures non méthaniques (HCNMs) [10].

Les HAMs en général et les BTEXs en particulier jouent un rôle important dans les réactions photochimiques qui se déroulent en basse troposphère. En présence des oxydes d'azotes, les HAMs contribuent à la formation de l'ozone ainsi qu'à d'autres oxydants photochimiques, tels que les peroxyacétyl nitrates (PANs) et les aldéhydes [11-14]. Plusieurs études ont prouvés que le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes participent à la formation des aérosols atmosphériques secondaires [15-17] qui à leur tour contribuent à la réduction de la visibilité [18].

La cancérogénicité des BTEXs diffère d'un composé à un autre. Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) considère le benzène comme étant un agent cancérigène de groupe A (cancérigène pour l'homme), l'éthylbenzène classé dans la catégorie 2B (cancérogène possible pour l'homme), le toluène, les ortho-, méta- et para-xylènes sont classés dans la

catégorie 3 (inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé qu'une exposition prolongée de la population urbaine à des concentrations de benzène de l'ordre de $17 \mu\text{g m}^{-3}$ (5,22 ppbv) peut causer 100 cas de leucémie par million d'habitants [19]. En Europe la valeur limite de la concentration en moyenne annuelle du benzène exigée par le parlement européen est de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (3,07 ppbv). Cette valeur sera réévaluée à $5 \mu\text{g m}^{-3}$ à partir du 1^{er} Janvier 2010 [20].

Pour évaluer les effets des gaz d'échappement sur le risque de leucémie infantile, l'OMS a mené une étude cas-témoins dans la province de Varèse (Nord d'Italie), où il existe un registre du cancer pour l'ensemble de la population. Les 120 cas enregistrés de 1978 à 1997 ont été pris en compte dans le cadre de cette étude. Il est apparu que le risque de leucémie infantile était quatre fois plus élevé pour les enfants fortement exposés aux émissions de benzène provenant de la circulation automobile (moyenne annuelle estimée supérieure à $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de benzène) que pour ceux dont les niveaux d'exposition étaient plus faibles ($< 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$). Ces données, examinées en tenant compte d'autres informations disponibles, amènent à penser que les émissions résultantes de la circulation automobile peuvent être un facteur de causalité de la leucémie infantile [21].

La mesure des composés organiques toxiques tels que les BTEXs dans l'air ambiant est actuellement d'un intérêt particulier. L'évaluation des efforts de contrôle de l'émission, la détermination des risques sur la santé humaine, et la confirmation des réductions requises de ces risques, nécessitent toutes la mesure de ces composés à l'air ambiant.

En effet, ces composés présents dans l'air à l'état de trace (de l'ordre de quelque $\mu\text{g/m}^3$ selon la proximité de la circulation automobile et les conditions météorologiques), sont piégés et concentrés avant d'être analysés. En général, trois techniques sont le plus souvent utilisées: l'absorption dans un liquide; le piège cryogénique et l'adsorption dans un solide (Tenax, XAD, gel de silice, charbon actif, carbone graphitisé, ...) à température ambiante. Cette dernière a connu un vaste champ d'application [22-25]. De nouveaux analyseurs spécifiques aux BTEXs avec échantillonnage automatique en continu et *in situ* et la technique de la spectroscopie d'absorption optique différentielle (DOAS, Differential Optical Absorption Spectroscopy), sont récemment apparus [26].

Les adsorbants solides se prêtent parfaitement à l'échantillonnage sur le terrain car ils sont facilement transportés et nécessitent des équipements très simples. Les composés adsorbés sont extraits ensuite par solvant ou par désorption thermique. En plus du fait que le DOAS et les analyseurs des BTEXs *in situ* sont très chers et nécessitent le courant électrique, l'utilisation de ces derniers n'est pas facile et requiert souvent des conditions draconiennes de calibration.

De part leur faible stabilité thermique, les charbons actifs requièrent l'extraction liquide comme méthode de récupération des composés. Cependant, de grands volumes d'air (100 L) sont nécessaires pour atteindre la sensibilité du système de détection, d'où les durées d'échantillonnage sont assez longues (8 à 24 heures) pour fournir des informations dans des situations où les concentrations des composés changent rapidement à cause de la variation de la force d'émission ou de l'activité photochimique de l'atmosphère. Une autre limitation sévère de la méthode utilisant l'extraction liquide pour la détermination des COVs réside dans l'impossibilité de détecter tout le domaine des composés en raison de l'évaporation sélective des COVs de la solution et des interférences dans l'analyse chromatographique causées par l'élution du pic de solvant et de ses impuretés. Ces limitations nous ont incités à employer une méthode simple, non coûteuse, rapide et sensible basée sur la combinaison de la chromatographie capillaire couplée à la spectrométrie de masse avec préconcentration sur noir de carbone graphitisé et désorption thermique.

En raison de l'impact dramatique des HAMs sur la santé de la population et afin de contribuer à une meilleure connaissance des teneurs de ces polluants dans l'air ambiant d'Alger, nous nous sommes intéressés, dans ce présent travail, à l'étude des HAMs en menant deux campagnes d'échantillonnage à Tafourah (Alger centre, Avril 2008) et Ben Aknoun (Novembre 2005). Pour cela, une évaluation quantitative des HAMs (spécialement les BTEXs) dans l'air a été réalisée en utilisant l'adsorption sur des pièges en carbone graphitisé suivie de la désorption thermique. L'analyse a été effectuée par CG/SM. Les rapports de BTEXs sont évalués afin d'estimer la réactivité des espèces individuelles dans l'atmosphère et d'identifier les sources majeures d'émission.

III.2. Partie expérimental

A fin d'évaluer les variations journalières et diurnes des HAMs en général et des BTEXs en particulier, deux campagnes d'échantillonnage ont été menées:

1°) un suivi journalier à Tafourah (Alger Centre) du 26 Avril au 1^{er} Mai 2008 en raison de trois prélèvements par jour (à 8h00, 12h00 et 16h30) ;

2°) un suivi diurnal à Ben Aknoun (8 Novembre 2005) d'un échantillon par heure de 6h45 à 18h30.

III.2.1. Tafourah

III.2.1.1. Echantillonnage

A Tafourah, les échantillons d'air ont été collectés à travers des pièges en tube de verre (16 cm x 0,3 cm du diamètre interne) (Voir Fig. III.1) remplis au laboratoire par du carbone graphitisé de granulométrie de 20/40 mesh, fournis par LARA (*Laboratory Analitici di Ricerca Associati*, s.r.l. Rome, Italie), et ce dans les proportions et ordre suivants : Carbograph 2 (118 mg), Carbograph 1 (60 mg), Carbograph 5 (115 mg). Ils sont caractérisés respectivement par une surface spécifique de 90, 12 et 560 m² g⁻¹. Leurs densités correspondantes sont 0,422, 0,840 et 0,407 g mL⁻¹.

Les adsorbants utilisés ont été sélectionnés de manière à couvrir tout le domaine de composés organiques volatils ayant de 4 à 10 atomes de carbone. Ainsi, l'adsorption des composés sera dans l'ordre : Carbograph 5 pour les composés les plus volatils (C₄ à C₇), Carbograph 1 pour les composés de 7 à 10 atomes de carbone et Carbograph 2 a été utilisé pour empêcher les composés semi-volatils (plus de 10 atomes de carbones) à atteindre le Carbograph 1 [27]. Le choix des dimensions des tubes est basé sur leur compatibilité avec le désorbeur thermique Chrompack CP 4020.

Avant la collecte des échantillons, les pièges sont conditionnés par passage d'un flux d'hélium pur de 100 mL min⁻¹ pendant 10 min et à 300°C. Après refroidissement, les pièges sont scellés avec des connecteurs (fêrules en Téflon).

Les échantillons d'air ambiant ont été collectés pendant 10 min à l'aide d'une pompe portable opérant avec un débit de 100 mL min⁻¹.

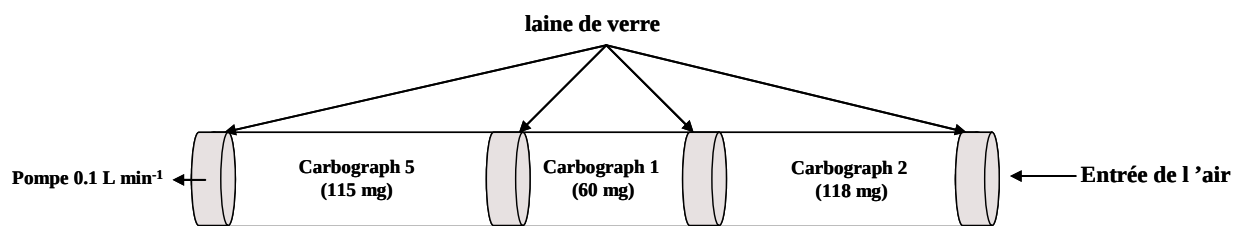


Fig. III.1 : Schéma montrant la constitution d'une cartouche de prélèvement d'air utilisée pour l'échantillonnage des COVs à Tafourah.

III.2.1.2. Analyse par TDC-CG/SM

Juste avant l'analyse des cartouches, l'étape de « back-flush » était nécessaire afin d'éliminer l'oxygène, l'eau et le méthanol. Pour ce faire, les cartouches ont été soumises à un jet d'hélium pur de 20 mL min⁻¹ à température ambiante pendant 10 min.

Après l'étape de « back-flush », les pièges échantillonnés ont été analysés par le système désorption thermique- piégeage à froid (Cold trap) installé sur le chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse (TDC-CG/SM).

La désorption des polluants a été réalisée sur un désorbeur thermique (Chrompack CP 4020, Middelburg, Holland) à 280°C pendant 10 min sous un jet d'hélium de 20 mL min⁻¹, les composés désorbés ont été concentrés à froid dans un liner vide porté à -180°C. Ces composés sont alors injectés dans la colonne capillaire du chromatographe par chauffage en éclair du liner de -180 jusqu'à +290°C en 1 minute.

La séparation des COVs a été achevée à l'aide d'une colonne capillaire (VOCOLTM) de 60 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne et 1,8 µm d'épaisseur de film (SUPELCO, Bellefonte, PA, Etats Unis). La programmation suivante de température a été adoptée : après une isotherme initiale à 50°C durant 1 min, la température est portée à 75°C pendant 5 min avec un gradient de température de 25°C/min et puis de 75°C à 235°C pendant 15 min à raison de 6°C/min. Le chromatographe en phase gazeuse Fisons GC 8000 a été utilisé pour la séparation des COVs. Il a été couplé au détecteur de masse Fisons MD 800 opérant en mode impact électronique.

III.2.1.3. Qualité de la méthode

L'identification des composés a été établie par comparaison des temps de rétention des solutés inconnus avec ceux des étalons standards injectés sous les mêmes conditions opératoires tout en nous aidant de la bibliothèque NIST 2005. Le Tableau III.1 récapitule les temps de rétention ainsi que les ions caractéristiques pour chaque composé identifié. La Fig. III.2 montre un exemple du chromatogramme en courant ionique total des BTEXs ainsi que les profils caractéristiques des ions correspondants aux pics de base ($m/z = 78$ pour le benzène, $m/z = 98$ toluène- d_8 , et $m/z = 91$ pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes).

L'analyse quantitative a été effectuée par étalonnage externe, en injectant dans des cartouches propres, un microlitre de cinq concentrations différentes de mélanges à base de COVs (502/524 Volatile Organics Calibration Mix, SUPELCO, Bellefonte, PA, Etats Unis), ainsi qu'un microlitre d'une solution toluène- d_8 /méthanol contenant 20 ng de toluène- d_8 . L'opération a été répétée au moins 3 fois pour chaque concentration afin de calculer la moyenne du facteur de réponse.

Le Tableau III.2 présente les limites de détection et de quantification pour chacun des COVs étudiés en (pptv partie par milliard (trillion) et par volume) obtenues en considérant un volume d'air de 1 litre par échantillon, la limite de détection (LD) égale à 3 fois le signal du bruit de fond et la limite de quantification (LQ) égale à 3 fois la limite de détection ($LQ = 3,33 \times LD$).

Tableau III.1 : Temps de rétention (min) et ions caractéristiques des HAMs identifiés.

Composés	Formule	Tr (min)	Ions caractéristiques
<i>Benzène</i>	C_6H_6	10,33	78 (100%), 77(25%), 51(20%)
<i>Toluène</i>	C_7H_8	14,58	91(100%), 92 (50%), 65(10%)
<i>Ethylbenzène</i>	C_8H_{10}	18,59	91 (100%), 106 (80%), 105 (25%)
<i>(m+p)-Xylènes</i>	C_8H_{10}	18,79	91 (100%), 106 (70%), 77(15%)
<i>o-Xylène</i>	C_8H_{10}	20,02	91 (100%), 106 (50%), 77(15%)
<i>Styrène</i>	C_8H_8	20,23	104(100%), 103(45%), 78 (35%)
<i>Isopropylbenzène</i>	C_9H_{12}	20,97	105(100%), 120(30%), 77(25%)
<i>n-Propylbenzène</i>	C_9H_{12}	22,11	91(100%), 120(20%), 65 (10%)
<i>1-Ethyl-4-méthylbenzène</i>	C_9H_{12}	22,38	105(100%), 120(30%), 91 (10%)
<i>1,3,5- Triméthylbenzène</i>	C_9H_{12}	22,55	105(100%), 120(70%), 91 (10%)
<i>1-Ethyl-2-Méthylbenzène</i>	C_9H_{12}	23,31	105(100%), 120(30%), 91 (10%)
<i>Trt-Butylbenzène</i>	$C_{10}H_{14}$	23,65	119(100%), 91(70%), 134 (20%)
<i>1,2,4-Triméthylbenzène</i>	C_9H_{12}	23,68	105(100%), 120(50%), 91 (10%)
<i>Benzaldéhyde</i>	C_7H_6O	23,94	77(100%), 106(90%), 105 (90%)
<i>sec-ButylBenzène</i>	$C_{10}H_{14}$	24,25	105(100%), 134(25%), 79 (20%)
<i>1-Méthyl ,4-(1-méthyl éthyl)benzène</i>	$C_{10}H_{14}$	24,55	119(100%), 134(25%), 91 (20%)
<i>1,2,3-Triméthylbenzène</i>	C_9H_{12}	25,07	105(100%), 120(30%), 91 (5%)
<i>1,3-Diéthylbenzène</i>	$C_{10}H_{14}$	25,47	119 (100%), 105(90%), 134(45%)
<i>1,2,3,4-Tétraméthylbenzène</i>	$C_{10}H_{14}$	25,68	119 (100%), 134(50%), 91(20%)
<i>n-Butylbenzène</i>	$C_{10}H_{14}$	25,85	91 (100%), 92 (65%), 134 (40%)
<i>1-Méthyl,2-(1-méthyl éthyl) benzène</i>	$C_{10}H_{14}$	26,55	119(100%), 134(25%), 91 (20%)
<i>Naphtalène</i>	$C_{10}H_8$	31,98	128 (100%), 127(15%), 129(10%)

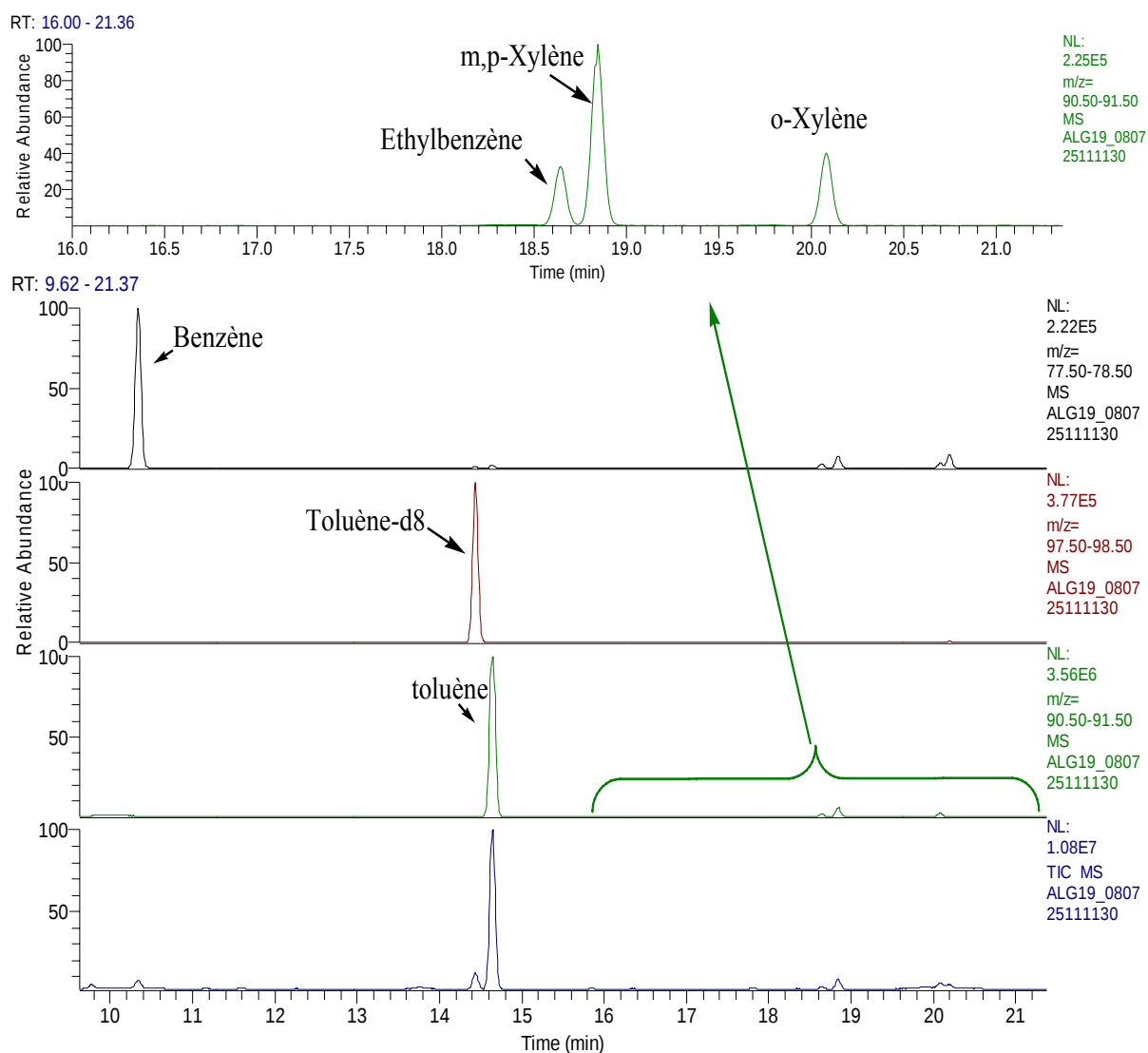


Fig. III.2 : Chromatogrammes en courant ionique total des BTEXs séparés sur une colonne VOCOLTM ainsi que les profils des ions correspondants aux pics de base ($m/z = 78$ pour le benzène, $m/z = 98$ pour le toluène-d8 et $m/z = 91$ pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes).

Tableau III.2 : Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ) en (partie par milliard (trillion) et par volume, pptv)

<i>Composés</i>	<i>LD</i>	<i>LQ</i>
<i>Benzène</i>	24	81
<i>Toluène</i>	45	150
<i>Ethylbenzène</i>	35	118
<i>(m+p)-Xylènes</i>	25	83
<i>o-Xylène</i>	36	120
<i>Styrène</i>	12	41
<i>Isopropylbenzène</i>	14	46
<i>n-Propylbenzène</i>	18	55
<i>1-Ethyl-4-méthylbenzène</i>	14	46
<i>1,3,5-Triméthylbenzène</i>	15	50
<i>1-Ethyl-2 méthyl benzène</i>	15	50
<i>trt-butylbenzène</i>	13	43
<i>1,2,4-Triméthylbenzène</i>	15	48
<i>Benzaldéhyde</i>	21	68
<i>sec-Butylbenzène</i>	11	35
<i>1-Méthyl ,4-(1-méthyl éthyl)benzène</i>	15	49
<i>1,2,3-Ttriméthylbenzène</i>	15	48
<i>1,3-Diéthylbenzène</i>	13	43
<i>1,2,3,4-Tétraméthylbenzène</i>	13	43
<i>n-Butylbenzène</i>	18	61
<i>1-Méthyl,2-(1-méthyléthyl)benzène</i>	13	43
<i>Naphtalène</i>	8	27

III.2.2. Ben Aknoun

Le système CG/SM utilisé pour analyser les cartouches échantillonnées consistait en un passeur d'échantillons d'air concentrateur et un désorbeur thermique (Markes Int., Pontyclun, Royaume Uni), couplé à un chromatographe en phase gazeuse (GC6890A, Agilent Technologies, CA, Etats Unis) associé à un spectromètre de masse (MSD 5973 *inert*) fournie par la même compagnie. Les conditions d'échantillonnage, de désorption des cartouches et d'analyse sont portées sur le Tableau III.3. Des calibrations avec différentes concentrations (VOC gas standard, Apel-Riemer, CT, Etats Unis) ont montré une bonne linéarité dans le domaine des concentrations mesurées dans l'air. Des échantillons à blanc ont été pris régulièrement et ont montré de faibles concentrations par rapport aux composés étudiés. L'incertitude totale sur les mesures était de 10 à 15% et la limite de détection variait de 0,5 pptv à 5 pptv.

Avant l'échantillonnage, les cartouches en acier inoxydable et en deux lits d'adsorbants (Carbograph I/ Carbograph II; Markes International, Pontyclun, Royaume Uni) ont été conditionnés avec un conditionneur thermique TC-020 (Markes International, Pontyclun, Royaume Uni). Le conditionnement a été effectué par purgeage avec de l'hélium 6,0 (pur à 99,9999%) durant 120 min à 350°C et ensuite durant 30 min à 380°C. Pour le stockage, les cartouches ont été scellées à l'aide des connecteurs en cuivre et des férules en Téflon et ont été ensuite mis dans des boîtes métalliques hermétiques (Rotilabo, Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe, Allemagne). Après la collecte des échantillons, les cartouches ont été stockées dans une autre boîte métallique hermétique. Juste avant l'analyse, les connecteurs en cuivre ont été remplacés par ceux de type DiffLok (Markes International, Pontyclun, Royaume Uni).

Tableau III.3 : Conditions d'échantillonnage, de désorption et d'analyse des COVs mesurés à Ben Aknoun.

Echantillonnage	Cartouches: en acier inoxydable remplies par Carbograph I / Carbograph II. Débit: 100 mL min ⁻¹ Durée: 10 min Volume: 1 L
Désorption thermique	
Désorption primaire (cartouche)	Pré-purgeage: 5 min Désorption: 10 min, 200°C Piège à froid: 10°C
Désorption secondaire (piège à froid)	Désorption: 5 min, 200°C Connection avec CG: 140°C
Analyse	
Colonne	Colonne capillaire chirale β-cyclodextrine: Cyclodex-B, 30 m, 0,256 mm Diamètre interne : 0,25μm film (J&W Scientific, CA, Etats Unis) 40 °C, pendant 5 min, 1,5 °C/min à 200°C, pendant 5 min.
Spectromètre de masse	Impact électronique en mode de sélection d'ions (SIM) Potentielle d'ionisation: 70 eV Température de la source: 230°C

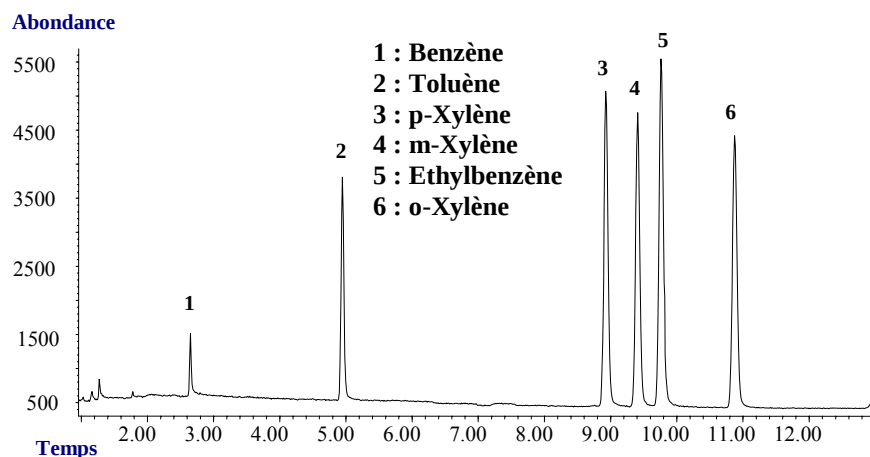


Fig. III.3 : Chromatogramme en courant ionique total d'un mélange étalon de BTEXs séparés sur une colonne à base de β -cyclodextrine.

III.3. Résultats et discussion

L'association de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse constitue une technique analytique de choix dans l'identification de très nombreux constituants de mélanges complexes tels que les hydrocarbures aromatiques monocycliques, du fait de la grande sensibilité de cette technique et de la qualité des résultats obtenus. Cependant, comme les HAMs sont des isomères benzéniques, des différences ont été relevées seulement dans l'intensité des ions fragments, ce qui conduit à une identification délicate (voir Tableau III.1). C'est pour cela que les temps de rétention des étalons purs (Tableau III.1) ainsi que l'ordre d'élution des solutés observés ont joué le rôle de « données filtres » pour confirmer les attributions proposées uniquement sur la base de la spectrométrie de masse. Ceux-ci ont permis l'identification et la quantification de 23 hydrocarbures dont 21 HAMs à Tafourah :

- benzène ;
- des benzènes monosubstitués: toluène, éthylbenzène, isopropylbenzène, *n*-propylbenzène, *ter*-butylbenzène, *sec*-butylbenzène et *n*-butylbenzène;
- des benzènes disubstitués: *p*-, *m*- et *o*-xylènes, 1-éthyl-3-propylbenzène, 1-éthyl-4-méthylbenzène, 1-Ethyl-2-Méthylbenzène, 1-Méthyl,4-(1-méthyléthyl)benzène, 1,3-Diéthylbenzène, 1-Méthyl,2-(1-méthyléthyl)benzène et 1,2-diéthylbenzène;
- des benzènes trisubstitués: 1,2,3-triméthylbenzène, 1,2,4-triméthylbenzène, 1,3,5-triméthylbenzène;
- et un benzène tétrasubstitué: 1,2,4,5-tétraméthylbenzène.

Il est à noter aussi au regard du chromatogramme en courant ionique total représenté dans la Fig. III.2, que les isomères *p*- et *m*-xylènes ne sont pas séparés sur la colonne capillaire VOCOLTM employée pour la séparation des COVs présents dans l'air de Tafourah. L'utilisation de la colonne capillaire chirale à base de β -cyclodextrine (Cyclodex-B) pour l'analyse des COVs collectés à Ben Aknoun a permis une nette amélioration de la séparation des HAMs ainsi qu'une meilleure distribution des *m*- et *p*-xylènes (voir Fig. III.3).

De l'examen des résultats de l'analyse quantitative reportés dans le Tableau III.4 pour l'atmosphère de Tafourah, il ressort que les BTEXs sont les composés majoritaires avec des pourcentages variant de 70 à 94 %. Parmi ceux-ci, le toluène et les (*m*+*p*)-xylènes sont les composés les plus abondants. Il en est de même pour Ben Aknoun où les BTEXs ont largement dominés (voir Tableau III.5). Par contre, c'est le *p*-xylène qui est en tête de cette série avec un pourcentage moyen de 23 % suivi du *m*-xylène (17 %). Le toluène étant présent avec 11 % en moyenne. Ce profil de distribution avec prédominance de xylènes laisse envisager une contribution considérable en plus de l'émission automobile, soit de l'utilisation des solvants soit des opérations de revêtement des routes par les bitumes dans ce site durant la période d'étude.

Les variations des moyennes journalières des BTEXs à Tafourah sont données dans la Fig. III.4. La journée du Lundi semble être la journée la plus polluée suivie du Mercredi. Comme il était prévisible, le Jeudi 1^{er} Mai qui coïncidait avec la journée mondiale des travailleurs présentait les teneurs en BTEXs les plus faibles. Cette évolution journalière des teneurs des COVs peut être clairement expliquée par les variations de l'intensité du trafic routier lié en grande partie aux activités économiques et sociales (ouverture des banques et du port d'Alger ainsi que de la circulation des bus du transport public et des étudiants en particulier) dans le centre ville de la capitale.

Les évolutions diurnes des BTEXs à Ben Aknoun représentées dans la Fig. III.5 montrent à quel point cette classe de polluants est reliée au trafic routier. Les BTEXs présentent de fortes concentrations tôt le matin entre 8h et 10h et le soir à partir du 16h coïncidant ainsi respectivement avec les heures du commencement et d'arrêt du travail. Il est important de noter que le tronçon de l'autoroute (Est-Ouest) menant à Ben Aknoun est parmi les voies routières les plus empruntées et les plus encombrantes d'Alger.

Tableau III.4 : Concentrations (ppbv) des hydrocarbures aromatiques monocycliques enregistrés à Tafourah ainsi que quelques rapports diagnostics.

	Samedi 26Avril			Dimanche 27Avril			Lundi 28Avril		
	8H	12H	16H30	8H	12H	16H30	8H	12H	16H30
<i>Benzène</i>	5,1	6,7	2,2	5,1	3,4	4,3	2,5	13,4	5,9
<i>Toluène</i>	29,3	11,7	10,2	22,6	20,2	8,3	14,3	43,5	25,9
<i>Ethyl-benzène</i>	1,3	0,9	0,3	0,7	0,6	1,0	0,5	9,4	3,0
<i>m,p-xylène</i>	2,6	1,8	0,6	1,1	1,0	1,8	0,9	4,4	7,1
<i>o-xylène</i>	2,0	1,2	0,5	0,9	0,9	1,1	0,8	2,6	3,8
<i>Styrène</i>	0,2	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	0,7
<i>Isopropylbenzène</i>	0,1	0,1	<LQ	<LQ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
<i>n-propylbenzène</i>	0,4	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5
<i>1Ethyl-4 méthylbenzène</i>	1,6	1,8	0,5	1,2	1,8	0,1	0,3	1,8	2,2
<i>1,3,5- tri méthylbenzène</i>	0,5	0,6	0,2	0,4	1,8	2,8	0,5	0,1	1,3
<i>1Ethyl-2 méthylbenzène</i>	0,3	0,4	0,1	0,3	0,6	0,4	0,5	0,5	1,2
<i>trt-butylbenzène</i>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<i>1,2,4, triméthylbenzène</i>	1,8	1,9	0,6	1,5	2,3	1,5	1,8	1,9	4,3
<i>benzaldéhyde</i>	0,1	0,4	0,3	0,4	0,8	0,5	0,4	0,7	2,3
<i>sec-butylbenzène</i>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<i>1méthyl ,4-(1méthyl éthyl)benzène</i>	<LQ	0,1	0,1	0,2	0,4	<LQ	<LQ	<LD	0,2
<i>1,2,3, triméthylbenzène</i>	0,3	0,4	0,1	0,3	0,6	0,5	0,5	0,5	1,4
<i>1,3 diéthylbenzène</i>	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	1,0
<i>1,2,3,4, tétraméthylbenzène</i>	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5
<i>n-butylbenzène</i>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<i>naphtalène</i>	0,2	0,1	0,1	0,5	0,3	0,2	0,1	0,2	0,8
<i>Toluène/ Benzène</i>	5,7	1,7	4,7	4,5	5,9	1,9	5,8	3,3	4,4
<i>m,p-xylène/ Benzène</i>	0,5	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,4	0,7	1,2

<LD : inférieur à la limite de détection

<LQ : inférieur à la limite de quantification

Tableau III.4 : Suite

	Mardi 29 Avril			Mercredi 30Avril			Jeudi 1 Mai		
	8H	12H	16H30	8H	12H	16H30	8H	12H	16H30
<i>Benzène</i>	7.2	2.2	1.3	3.4	2.3	3.7	1.4	3.0	1.9
<i>Toluène</i>	14.4	9.1	2.6	18.2	10.7	20.8	3.1	12.1	10.0
<i>Ethyl-benzène</i>	1.0	0.3	0.3	0.4	0.3	0.7	0.2	0.6	0.8
<i>m,p-xylène</i>	1.8	0.6	0.6	0.5	0.7	1.0	0.3	1.0	1.1
<i>o-xylène</i>	1.4	0.6	0.5	0.4	0.4	1.0	0.2	0.7	1.0
<i>Styrène</i>	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	<LQ	0.1	0.4
<i>Isopropylbenzène</i>	0.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	84.0	<LD	0.04	0.1
<i>n-propylbenzène</i>	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	<LQ	0.2	LD
<i>1Ethyl-4 méthylbenzène</i>	1.1	0.8	0.4	0.7	0.4	1.6	0.1	0.5	0.8
<i>1,3,5- tri méthylbenzène</i>	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.5	<LQ	0.4	0.2
<i>1Ethyl-2 méthylbenzène</i>	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.5	<LQ	0.1	0.2
<i>trt-butylbenzène</i>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD
<i>1,2,4, triméthylbenzène</i>	1.2	0.9	0.4	0.8	0.4	1.7	0.1	0.5	0.7
<i>benzaldéhyde</i>	0.2	0.3	0.2	0.7	0.1	0.4	<LQ	0.2	0.4
<i>sec-butylbenzène</i>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<i>1méthyl ,4-(1méthyl éthyl)benzène</i>	<LD	<LQ	0.1	<LQ	0.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LD
<i>1,2,3, triméthylbenzène</i>	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.0	0.1	0.1
<i>1,3 diéthylbenzène</i>	0.1	0.1	0.05	0.1	0.05	<LD	<LD	<LQ	0.1
<i>1,2,3,4, tétraméthylbenzène</i>	0.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.1	<LD	<LQ	<LQ
<i>n-butylbenzène</i>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LoD	<LD	<LD
<i>naphtalène</i>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
<i>Toluène/ Benzène</i>	2,0	4,1	2,0	5,4	4,6	5,7	2,3	4,0	5,4
<i>m,p-xylène/ Benzène</i>	0,3	0,3	0,5	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,6

Tableau III.5 : Concentrations (ppbv) des hydrocarbures aromatiques monocycliques enregistrés à Tafourah ainsi que quelques rapports diagnostics.

<i>Temps/composé</i>	6:45	7:45	8:45	9:45	10:45	11:45	12:45	13:45	14:45	15:45	16:45	17:45	18:30
<i>Benzène</i>	4,2	16,1	17,8	1,8	0,8	0,3	1,4	4,6	1,3	3,2	5,0	7,7	11,6
<i>Toluène</i>	4,3	19,7	22,0	2,1	1,0	0,4	1,7	5,7	1,7	4,7	6,8	10,5	15,6
<i>p-Xylène</i>	10,5	46,0	52,4	4,7	2,8	1,0	4,2	13,8	2,6	9,2	14,7	20,3	29,3
<i>m-xylène</i>	7,2	33,4	38,2	3,3	1,9	0,6	3,3	9,9	1,7	6,0	10,9	15,7	22,8
<i>Ethylbenzène</i>	4,1	18,5	22,4	3,6	1,9	0,7	3,5	11,9	2,7	3,8	11,8	17,7	25,6
<i>o-Xylène</i>	4,9	21,7	24,9	2,2	1,2	0,3	1,8	5,8	1,3	4,4	6,4	10,1	14,9
<i>1,3,5-Triméthylbenzène</i>	6,0	26,4	31,2	2,1	1,2	0,3	1,2	5,1	0,8	4,8	4,8	8,3	11,6
<i>1,2,4,5-Triméthylbenzène</i>	2,4	4,8	6,5	2,6	1,5	1,2	0,6	3,3	0,5	2,1	1,9	2,6	4,6
<i>Ethylbenzène/m-xylène</i>	0,6	0,6	0,6	1,1	1,0	1,1	1,1	1,2	1,6	0,6	1,1	1,1	1,1
<i>Toluène/benzène</i>	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,5	1,4	1,4	1,3
<i>(m+p)-Xylènes/éthylbenzène</i>	4,3	4,3	4,0	2,2	2,4	2,3	2,1	2,0	1,6	4,0	2,2	2,0	2,0

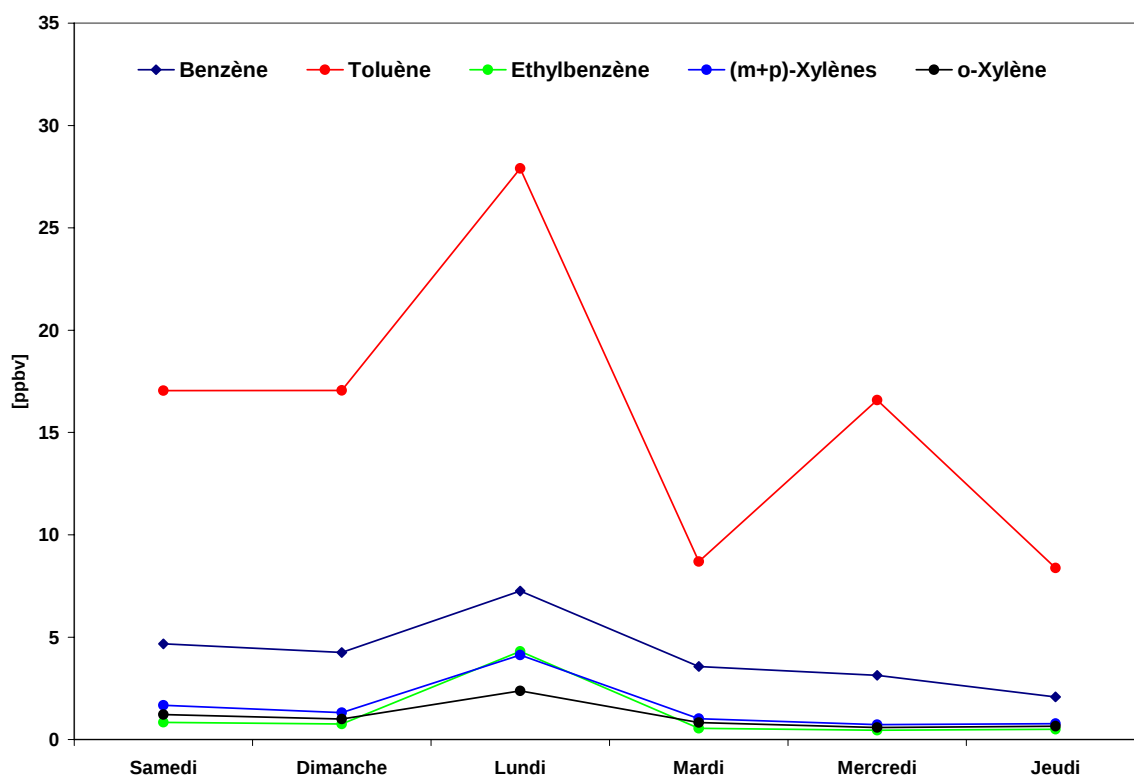


Fig. III.4 : Variation journalière des BTEXs à Tafourah (Avril 2008).

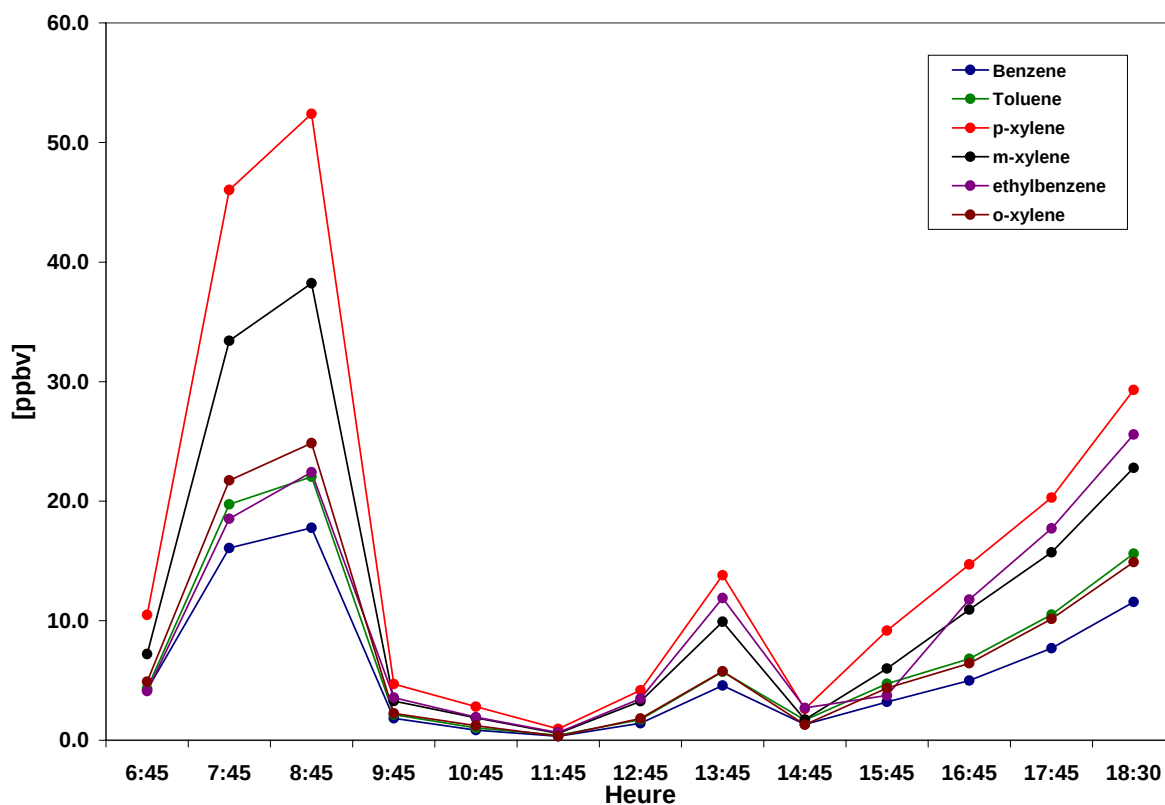


Fig. III.5 : Variations diurnales des BTEXs à Ben Aknoun (Novembre 2005).

Par ailleurs, le benzaldéhyde appartenant à la famille des carbonyles a été également quantifié à Tafourah en utilisant la technique adsorption/désorption thermique et CG/SM utilisée au cours de cette étude. Les concentrations de ce polluant issu principalement de la photo-oxydation du toluène et des xylènes [28], variaient de 141 pptv à 2335 pptv, indiquant une fois de plus la forte activité photochimique de l'atmosphère d'Alger.

Le naphtalène, substance retenue par l'Agence Environnementale Américaine (US-EPA) parmi les 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques les plus préoccupants pour l'homme et classée par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) dans la catégorie 2B (cancérogène possible pour l'homme) a été également identifié et quantifié à Tafourah. Ses teneurs oscillant entre 31 et 759 pptv, sont inférieures à celles mesurées à Alger centre en 1998 (de 38 à 2022 pptv) [29] et supérieures à celles reportées à Rome (Italie) en 2002/2003 (131 ± 110) [30].

Indépendamment de leur contribution potentielle dans la pollution urbaine par des effets cancérogènes et mutagènes sur les organismes vivants et sur la santé humaine, de part leur forte réactivité avec les radicaux OH (Tableau III.6), les HAMs en général et les BTEXs en particulier sont fortement impliqués en tant que précurseurs de l'ozone et de sous produits à caractère oxydant (PAN, acide nitrique, aldéhydes, ...) [11-14].

Tableau III.6 : Constantes de vitesse (K_{OH}) pour les réactions en phase gazeuse de OH avec les BTEXs et durées de vie typiques τ_i (en heures) selon Atkinson [12].

BTEXs	$10^{-12} \times K_{OH} (\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$\tau_i (\text{h})$
Benzène	1,23	56,5
Toluène	5,96	11,7
Ethylbenzène	7,1	9,8
<i>o</i> -Xylène	13,0	5,1
<i>p</i> -Xylène	14,3	4,9
<i>m</i> -Xylène	23,6	2,9

Intrinsèquement plus réactifs que les alcanes, leur réactivité s'accroît avec le degré d'alkylation du noyau aromatique. Comme illustré dans le Tableau III.6, les vitesses de réaction des BTEXs avec les radicaux OH couvrent relativement un large domaine allant du composé le moins réactif tel que le benzène jusqu'au *m*-xylène qui manifeste des vitesses de réactions comparables à celles des alcènes.

Au sein ou proche d'un environnement urbain où plusieurs sources d'émissions de BTEXs sont présentes, les concentrations dans l'atmosphère des benzènes alkylés excèdent souvent celles du benzène et ressemblent aux différentes sources d'émission [31]. Dans les sites ruraux, les concentrations de benzène sont supérieures à celles du toluène ou à celles des autres benzènes alkylés. Ces faits ont été expliqués par plusieurs auteurs comme étant le résultat d'une dégradation atmosphérique accélérée des alkyl-benzènes par rapport au benzène [12,32]. Cependant, pour attribuer l'influence des émetteurs individuels comme le trafic routier, les rapports des BTEXs dans l'émission des tuyaux d'échappement ainsi que leurs variations temporales et spatiales doivent être connues. Dans ce cas, la détermination des hydrocarbures aromatiques individuels est essentielle. Etant donné que le *m*-xylène est le BTEX le plus réactif, pour obtenir une vision réaliste de l'activité photochimique il est impératif de déterminer sa concentration indépendamment de celle de son isomère para.

Comme ces deux isomères ne sont pas séparés par les colonnes capillaires ordinaires, les concentrations des *m*- et *p*-xylènes sont données sous forme globale dans la majorité des mesures de COVs dans l'air et les rapport de BTEXs sont souvent déterminés en considérant les quantités totales des deux isomères. L'utilisation de la colonne capillaire à base de beta-cyclodextrin nous a donc permis de déterminer un grand nombre de rapports diagnostiques à Ben Aknoun (Tableau III.5). Cependant, à la lumière des valeurs de ces rapports, nous constatons que ceux-ci ne jouaient pas un rôle important en étant proche de la source d'émission. Ils pourraient donc donner des informations forts intéressantes sur la dégradation photochimique uniquement en s'éloignant de la source d'émission où seuls les composés les moins réactifs (benzène par exemple) pourraient résister à l'action de l'ozone et des radicaux OH.

Le rapport toluène/benzène est souvent utilisé dans la littérature comme étant un marqueur de la photochimie atmosphérique. Le toluène et le benzène sont émis par les tuyaux d'échappements des véhicules dans le rapport $2 \pm 0,05$ [33,34] selon le type de véhicules et la technologie utilisée. A titre d'exemple, la grande valeur de ce rapport observé à Paris (voir Tableau III.7) a été expliquée par la réduction du benzène dans les carburants (directive européenne N°98/70/EC, 1998) [30]. Par contre, la faible valeur de ce même rapport mesuré à Beijing reflète l'importance d'autres sources de pollution comme la combustion de charbon utilisé pour la cuisine ménagère. Ce rapport variait entre 1,7 et 5,9 à Tafourah (Tableau III.4) et entre 1,0 et 1,5 à Ben Aknoun (Tableau III.5) indiquant que la nature des sources d'émissions est différente dans les deux sites où la contribution d'autres sources de pollution telles que les émanations des solvants et l'utilisation des bitumes pour le goudronnage des routes est plus accentuée à Ben Aknoun. Ces sources ajoutées aux émissions automobiles pourraient expliquer les teneurs importantes de ces polluants mesurées à Ben Aknoun.

De la comparaison des niveaux des BTEXs atteints dans certaines villes du monde (Tableau III.7), il ressort: (i) une grande variabilité des niveaux des BTEXs est observée d'une part entre Tafourah et Ben Aknoun et d'autre part entre les différentes villes du monde (un facteur de 10 dans les niveaux du toluène entre Karachi et le Caire), (ii) la source principale des BTEXs est l'émission véhiculaire et (iii) le besoin de faire des mesures plus systématiques. Bien que cette comparaison apporte une première information sur les niveaux et les variations des BTEXs, celle-ci doit être prise avec beaucoup de précautions pour les raisons suivantes. La plupart de ces mesures reportent les résultats des analyses off-line (prélèvement des échantillons dans des bouteilles métalliques ou sur cartouches sur site et analyse ensuite au laboratoire). Cependant, le stockage sur ces supports peut induire des artefacts sur les mesures. En plus, l'utilisation des différentes échelles de calibration est un problème important et rend difficile une telle comparaison entre les niveaux absolus mesurés par différents laboratoires. Ce point a été soulevé par Rappengluck dans un exercice international sur les mesures inter comparatives des COVs [45]. Finalement, les mesures reportées ici sont représentatives d'une période donnée de pollution et par conséquent ne reflètent pas la variabilité du processus principale régissant les niveaux et les variations des BTEXs (émissions, dynamiques et photochimie).

Tableau III.7 : Concentrations en ppbv des BTEXs dans certaines villes du monde.

Lieu/nature	Période	Benzène	Toluène	Et-Benz.	p, m-/Xylènes	o-Xylène	ΣBTEXs	Références
Alger (Tafourah)*	Avril 2008	1,3-13,4	3,1-43,5	0,2-4,6	0,3-9,4	0,2-3,8	5,4-74	Cette étude
Alger (Ben Aknoun)*	Novembre 2005	0,3-17,8	0,4-22,0	0,6-25,5	1,5-90,6	0,3-24,8	3,1-180,7	Cette étude
France (Paris)*	Été 2005	0,45	2,9	0,3	1,1	0,4	5,1	[35]
Chine (Beijing)*	Été 2004	4,12	4,2	1,2	2,8	0,6	12,88	[35]
Chine (Nanjing)*	Av.2006-Jan.2007	2,0±1,2	5,2±2,7	0,7±0,5	0,8±0,6	0,5±0,5	9,2±5,5	[36]
Egypt (Caire)*	Juin-Aôut 2004	22-33	41-68	7-13	23-38	11-22	104-174	[37]
Brésil (Rio de Janeiro)*	Ma.2002-Fév.2003	0,1-1	0,4-4,4	0,4-1,5	1,1-4,8	0,4-1,6	13,3-2,4	[38]
Italie (Naples)*	Janv.-Dec.2006	1,4-5,5	4,1-15	0,6-3,5	1,5-10,8	0,7-3,6	8,3-38,4	[39]
Inde (Kolkata)*	Mars-Juin 2006	3,8-109,8	3,2-47,7	0,5-35,3	1,2-9,0	0,5-17,4	9,2-247	[40]
Corée du Sud (Séoul)**	Mars-Avril 2000	1-6,7	0 -55,1	0-9,9	0-30,2	0-15,0	1-116,9	[41]
Turquie (Izmir)*	Aôut-Sept. 1998	17,5±2,6	27,8±2,9	8,6±1,2	19,1±5,1	19,5±7,5	92.5±19,3	[42]
Royaume-Uni (Londres)*	1996	1,87	3,62	0,73	2,54	0,8	9,56	[43]
Pakistan (Karachi)*	Dec. 1998-Jan.1999	5,2±4,5	7,1±7,6	1,1±1,0	2,1±2,0	1±0,9	16,5±16	[44]

* : site urbain.

** : décharge publique.

III.4. Conclusion

La technique d'échantillonnage par adsorption sur carbone graphitisé (Carbograph 2, Carbograph 1 et Carbograph 5) suivie de la désorption thermique piégée à froid associée à la chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse TDC-CG/SM a rendu possible l'identification positive et la quantification de plusieurs hydrocarbure aromatiques monocycliques dans l'atmosphère d'Alger.

Les variations journalières d'une part et diurnales d'autre part, bien que réalisées sur une courte période, ont montré combien la qualité de l'air d'Alger est affectée par le trafic routier. Pendant que le toluène était le polluant le plus abondant à Tafourah, c'est les xylènes qui dominaient la pollution atmosphérique par les composés organiques volatils à Ben Aknoun. Les niveaux du benzène, polluant cancérigène bien connu, enregistrés dans les deux sites dépassent la valeur limite d'exposition en moyenne annuelle de 3,07 ppbv préconisée par le Parlement Européen.

La comparaison des niveaux des BTEXs atteints dans certaines villes du monde a souligné le besoin pressant de faire des études systématiques et d'exercer des tests d'inter comparaison entre les différents laboratoires afin de mieux estimer les risques d'exposition à ces polluants toxiques et mieux comprendre la chimie atmosphérique développée à Alger.

Références

- [1] Howard P. H. Handbook of Environmental Fate and Exposure. Data for Organic Chemicals, Edition Lewis Publishers, Vol. II, 1989.
- [2] U. S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants, Vol. 2-5, U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Criteria and Assessment Office, EPA Reports N° EPA-600/8-84/020 d, e and f. Research Triangle Park, Raleigh, NC, 1986.
- [3] Le Cloirec P. Les Composés Organiques Volatils dans l'Environnement, Edition Technique & Documentation, Lavoisier, Paris, 1998.
- [4] Shepson P. B., Kleindienst T. E., Edney E. O., Namie G. R., Pittman, J. H., Cupitt L. T., Claxton, L.D. 1985. Mutagenic activity of irradiated toluene nitrogen oxide (NOx)/water/air mixtures. Environ. Sci. Technol.19, 249-255.

- [5] Dumdei B. E., Kenny D., Sherpson P. B., Kleindienst T. E., Nero C. M., Cupitt L.T., Claxton L.D. 1988. MS/MS analysis of the products of toluene photooxidation and measurement of their mutagenic activity. *Environ. Sc. Technol.* 22, 1493-1498.
- [6] Becker K. H. The atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons and its impact on photooxidant chemistry. *Dans : Proceedings of EUROTRAC Symposium'94*. Edité par P.M. Borell, SPB Academic Publishing BV, The Hague, 1994, pp. 67-74.
- [7] Dearth M. A., Glerczak C.A., Slegl W. O. 1992. On-line measurement of benzene and toluene in dilute vehicle exhaust by mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1573-1580.
- [8] Klingenberg H., 1996. Automobile Exhaust Emission Testing, Measurement of Regulated and Unregulated Exhaust Gas Compounds, Exhaust Emission Tests, Edition Springer.
- [9] Clark A. I., McOntire L. E., Perry R., Lester J. N. 1984. Monitoring and assessment of ambient atmospheric concentrations of aromatic and halogenated hydrocarbons at urban, rural and motorway locations. *Environ. Poll.* 7B, 141.
- [10] Perry R., Gee I.L. 1994. Vehicle emissions in relation to fuel composition. *Dans : Proceedings of the 3rd International Symposium, Transport and Air Pollution, Avignon*, p. 129.
- [11] Atkinson R. 1989. Kinetic and mechanisms of the Gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 1, 1-246.
- [12] Atkinson R. 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmos. Environ.* 24A, 1-41.
- [13] Atkinson R. 1994. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1994, Monograph 2, 1-216.
- [14] Atkinson R. 2000 Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos. Environ.* 34, 2063-2101.
- [15] Izumi K., Fukuyama T. 1990. Photochemical aerosol formation from aromatic hydrocarbons in the presence of NOx. *Atmos. Environ.* 24A, 1433-1441.
- [16] Cocker III, D.R., Mader, B.T., Kalberer, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. 2001. The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: II. m-xylene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation systems. *Atmos. Environ.* 35, 6073-6085.
- [17] Odum J.R., Jungkamp T. P. W., Griffin R. J., Forstner H. J. L., Flagan R. C., Seinfeld J.H. 1997. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1890-1897.

- [18] Appel B. R., Tokiwa Y., Hsu J., Kothny E. L., Hahn E. 1985. Visibility as related to atmospheric aerosol constituents. *Atmos. Environ.* 19, 1525–1534.
- [19] WHO (World Health Organization) 2000 Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, WHO Regional Publications, European Series, No. 91. WHO, Copenhagen, pp. 92-96.
- [20] Official Journal of the European Communities. DIRECTIVE 2000/69/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 November 2000. Relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air.
- [21] OMS. Substances chimiques dangereuses : les principaux risques pour les enfants. Aide-mémoire EURO/02/04 Copenhagen, Rome, La Valette, 25 Mars 2004.
- [22] Berezkin V. G., Drugov Y. S. Gas Chromatography in Air Pollution Analysis, Edition Elsevier, 1991.
- [23] Subramanian G. Quality Assurance in Environmental Monitoring, Instrumental Methods, Edition VCH, 1995.
- [24] Ciccioli P., Cecinato A. 1992. Advanced methods for the evolution of atmospheric pollutants relevant to photochemical smog and dry acid deposition. Dans : *Gaseous Pollutants : Characterisation and Cycling*. Edité par J.O. Nriagu, John Wiley and Sons Press, New York, pp. 461-534.
- [25] Kumar A., Viden I. 2007. Volatile Organic Compounds: Sampling Methods and Their Worldwide Profile in Ambient Air. *Environ. Monit. Assess.* 131, 301–321.
- [26] Platt U., Differential optical spectroscopy (DOAS). Dans : *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Chemical Analysis Series. Edité par M.W. Sigrist, Wiley, New York. Vol. 127, 1994.
- [27] Brancaleoni E., Scovaventi M., Frattoni M., Mabilia R., Ciccioli P. 1999. Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. *J. Chromatogr. A* 845, 317–328.
- [28] Obermeyer G., Aschmann S. M., Atkinson R., Arey J. 2009. Carbonyl atmospheric reaction products of aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmos. Environ.* 43, 3736–3744.
- [29] Yassaa N., Meklati B. Y., Brancaleoni E., Frattoni M., Ciccioli P. 2001. Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and saharian sites of Algeria. *Atmos. Environ.* 35, 787-801.

- [30] Possanzini M. Di Palo V., Gigliucci P., Tomasi Sciano M. C., Cecinato, A. 2004. Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method. *Atmos. Environ.* 38, 1727–1734.
- [31] Field R. A., Goldstone M. E., Lester J. N., Perry L. 1992. The sources and behavior of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, 26 A, 2983–2996.
- [32] Clarkson T. S., Martin R. J., Rudolph J., Graham B. W. L. 1996. Benzene and toluene in New Zealand air. *Atmos. Environ.* 30, 569–577.
- [33] Borbon A., Fontaine H., Veillerot M., Locoge N., Galloo J.-C., Guillermo R. 2001 An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, *Atmos. Environ.* 35, 749–3760.
- [34] Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., Simoneit B. R. T. 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C-1-C-32 Organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environ. Sci. Technol.* 36, 1169–1180.
- [35] Gros V., Sciare J., Yu T. 2007. Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing. *C. R. Geoscience* 339, 764–774.
- [36] Wang P., Zhao W. 2008. Assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) near major roads in urban Nanjing, China. *Atmos. Res.* 89, 289–297.
- [37] Khoder M. I., 2007. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment* 41, 554–566.
- [38] Martins E.M., Arbilla G., Bauerfeldt G. F., de Paula M. 2007. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere* 67, 2096–2103.
- [39] Iovino P., Polverino R., Salvestrini S., Capasso S. 2009. Temporal and spatial distribution of BTEX pollutants in the atmosphere of metropolitan areas and neighbouring towns. *Environ. Monit. Assess.* 150, 437–444.
- [40] Dutta C., Som D., Chatterjee A., Mukherjee A. K., Jana T. K., Sen S. 2009. Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. *Environ Monit Assess.* 148, 97–107.
- [41] Kim K.H., Kim M.Y. 2002. The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul. *Atmos. Environ.* 36, 2433–2446.
- [42] Muezzinoglu A., Odabasi M., Onat L. 2001. Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. *Atmos. Environ.* 35, 753–760.

- [43] Derwent R. G., Davies T. J., Delaney M., Dollard G. J., Field R. A., Dumitrean, P. 2000. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C₂–C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmos. Environ.* 34, 297–312.
- [44] Barletta B., Meinardi S., Simpson I. J., Khwaja H. A., Blake D. R., Rowland, F. S. 2002. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmos. Environ.* 36, 3429–3443.
- [45] Rappengluck B., Apel E., Bauerfeind M., Bottenheim J., Brickell P., Civolka P., Cech J., Gatti J. L., Hakola H., Honzak H.J., Junek R., Martin D., Noone C., Plass-Dulmer C., Travers D. Wang D. 2006. The first VOC intercomparison exercise within the Global Atmosphere Watch (GAW). *Atmos. Environ.* 40, 7508–7527.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES CARBONYLES VOLATILS DANS L'AIR PAR CLHP-SM-DAD

IV.1. Introduction

Les aldéhydes et les cétones (carbonyles) font partie des Composés Organiques Volatils (COVs) présents dans l'air ambiant. Ils sont considérés à la fois comme des polluants primaires provenant de différentes sources, notamment de la combustion incomplète des produits organiques, mais également comme polluants secondaires, formés au cours de la photo-oxydation des COVs initiée par le rayonnement solaire. Ils jouent un rôle capital dans les mécanismes de formation de l'ozone troposphérique [1-6].

La Fig. IV.1 illustre l'implication des composés carbonylés dans l'ensemble des processus de la photochimie atmosphérique. Ils initient les réactions radicalaires (précurseurs des radicaux OH[•]), interviennent en tant qu'intermédiaires réactionnels (produits d'oxydation des COVs) et enfin grâce à leur réactivité, ils subissent à leur tour des oxydations conduisant à la formation de l'ozone et de produits d'oxydation toxiques (radicaux libres, PAN (péroxy acétyl nitrate...)). Les mécanismes réactionnels mis en jeu ont été élucidés par Carlier et al., 1986 et par Atkinson & Arey, 2003 [1,6].

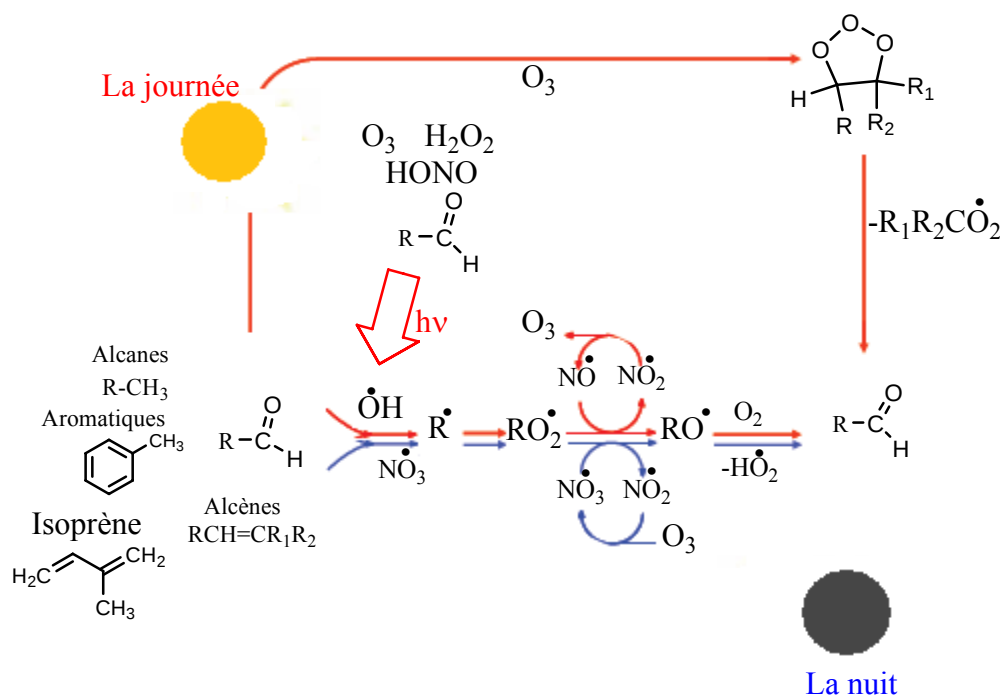


Fig. IV.1 : Implication des composés carbonylés dans les processus de la photochimie atmosphérique [7].

En plus de leur implication dans la production des espèces oxydantes toxiques (ozone, radicaux libres...), les aldéhydes et cétones sont eux-mêmes des espèces toxiques. Ils sont comptés parmi les principaux responsables des gênes respiratoires et de l'irritation des yeux et des muqueuses. Le formaldéhyde, composé le plus abondant mais aussi le plus étudié en terme de toxicité, a fait l'objet en 2004, d'un reclassement par le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) de la catégorie 2A (cancérogène probable : la relation causale n'est pas prouvée dans les études épidémiologiques chez l'homme, mais elle est crédible. L'agent est par contre cancérogène pour l'animal) vers la catégorie 1 (cancérogène avéré, selon les critères du CIRC : évidence de la relation causale chez l'homme établie par des études épidémiologiques ; cancérogène pour l'animal) [8].

Dans le but d'étudier cette catégorie de substances et d'évaluer leurs implications dans les processus atmosphériques et sur la santé de la population algéroise, une campagne de mesures a été menée à Alger centre durant le mois d'Avril 2008.

IV.2. Partie Expérimentale

IV.2.1. Echantillonnage

La concentration des aldéhydes et cétones volatils a été mesurée quotidiennement (de 8h00 à 17h00) dans l'atmosphère d'Alger (Tafourah) durant le mois d'Avril 2008 (du 19 Avril au 1 Mai 2008).

IV.2.2. Principe de piégeage

Plusieurs réactifs de dérivation ont été proposés dans la littérature [9-11]. Certains d'entre eux ne sont spécifiques qu'à un ou deux composés carbonylés (généralement le formaldéhyde). Cette étude ne s'intéressera qu'aux réactifs capables de réagir avec l'ensemble des composés carbonylés atmosphériques gazeux et permettant une analyse chromatographique.

Les hydrazines aromatiques (2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH), dansylhydrazine (5-diméthyl-aminonaphthalène-1-sulfohydrazide, (DNSH)), 4-N,N-diméthylamino,6-(4'-méthoxy-1'-naphtyl)-1,3,5-triazine-2-hydrazine (DMNTH) et la pentafluorophénylhydrazine (PFPH)) constituent le groupe de réactifs de dérivation le plus communément utilisé pour la détermination des composés carbonylés. Parmi ceux-ci, la dérivation en utilisant la 2,4-DNPH est toujours considérée comme la méthode de référence pour l'analyse des composés

carbonylés. Suite à une attaque nucléophile sur le carbone électrophile de la fonction carbonylée, les hydrazines aromatiques (R-NH-NH₂) conduisent à la formation d'hydrazones stables (R-NH-N=CR₁R₂) en milieu acide (Fig. IV.2).

Les hydrazones ainsi obtenues sont spécifiques aux composés carbonylés ayant réagi et elles sont séparées par chromatographie en phase liquide.

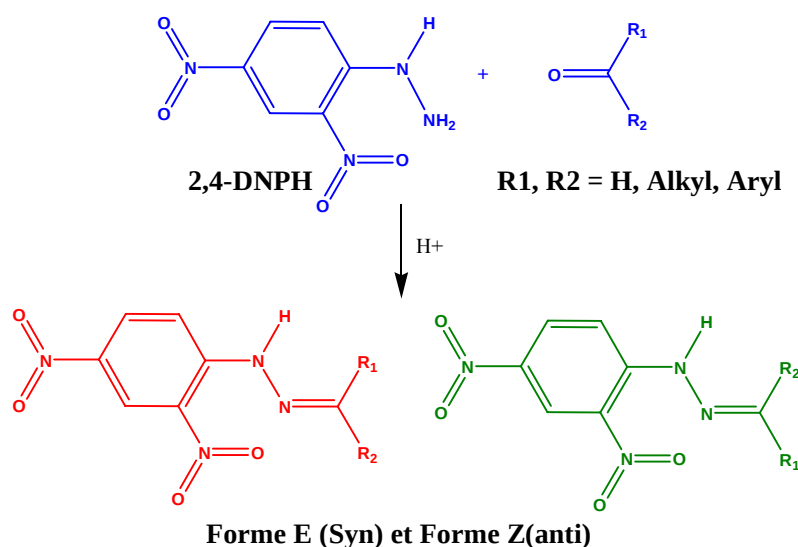
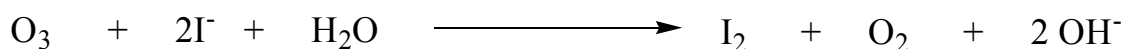


Fig. IV.2 : Mécanisme réactionnel conduisant à la dérivation des aldéhydes et cétones avec le 2,4-dinitrophénylhydrazine.

Les cartouches 2,4-DNPH, utilisées dans ce travail, ont été fournies par Supelco (LpDNPH S10L, 350mg, Bellefonte, PA, Les Etats Unis). Le passage d'air au travers des cartouches a été réalisé en utilisant une pompe à faible débit (1,2 L min⁻¹). Afin d'éviter les interférences causées par l'ozone, qui décompose les hydrazones formées, une cartouche de sel d'iodure de potassium (KI) (Waters Corporation, Les Etats Unis) a été placée en amont de la cartouche de prélèvement. Lorsque l'air traverse la cartouche, l'iodure est oxydé en iode par consommation de l'ozone selon le schéma réactionnel suivant :



Les hydrazones ainsi obtenues seront ensuite désorbées par 3 mL d'acétonitrile et 3 mL d'eau ultra pure de grade CLHP.

IV.2.3. Analyse

L'analyse des hydrazones a été effectuée par chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (Shimadzu, Koyoto, Japon). Cet appareil est équipé de :

- Système de contrôle SCL-10 Avp,
- Dégazeur DGU-14 A,
- Double pompe LC-10 Atvp,
- Mixeur FCV-10 ALvp,
- Détecteur à barrette de diodes (DAD) SPD-M 10 Avp,
- Injecteur : Rheodyne (Cotati, USA), valve à six ports d'injection,
- Spectre de mass LCMS-QP 8000
- Logiciel : LCMS solution.

La séparation des hydrazones est achevée par chromatographie liquide à haute performance en mode inverse, selon les conditions opératoires suivantes :

- Colonne analytique : Zorbax Bonus-RP 5 μm 250 x 4,6 mm d.i. (Agilent, Etats Unis),
- Phase mobile : Acétonitrile : Eau (60 :40, v/v),
- Débit : 1 mL mn^{-1} ,
- Quantité injectée : 20 μL ,
- Détection : Détecteur à barrette de diodes (DAD),

L'identification des dérivés hydrazoniques est établie simultanément par un détecteur à barrette de diodes (DAD) ainsi que par spectrométrie de masse en mode d'ionisation chimique négative à pression atmosphérique (APCI) selon les conditions suivantes :

- Gaz de nébulisation: Azote (N_2) avec un débit de 2,5 L min^{-1} ,
- Température d'interface: 400°C,
- Voltage de CDL (Curved Desolvation Line): 105 V,
- Température de CDL: 230°C,
- Voltage de détecteur : 1,8 Kv,
- Mode d'acquisition : mode de sélection d'ions (SIM, Selected Ion Mass),
- Balayage : 50-600 uma.

IV.2.4. Qualité de la méthode

L'identification et la quantification de chaque carbonyle atmosphérique ont été réalisées en utilisant des étalons DNPH-Carbonyles purs. Le Tableau IV.1 récapitule les temps de rétention et les longueurs d'onde maximales des hydrazones ainsi que leurs ions caractéristiques. Sur la Fig. IV.3, un chromatogramme obtenu en analysant un mélange d'étalons à 0,5 ppm par CLHP est représenté à titre d'exemple.

La limite de détection (LD) a été calculée pour tous les dérivés des hydrazones sur la base du rapport entre le signal et le bruit de fond égal à trois (3) ($LD = 3 \times \text{signal de bruit de fond}$). La valeur de la limite de quantification (LQ) est déterminée lorsque le rapport entre le signal des dérivés des hydrazones et le signal du bruit de fond est égal à dix (10). Le Tableau IV.2 résume les limites de détection et de quantification pour les deux détecteurs utilisés (détecteur à barrette de d'iode (DAD) et le spectrophotomètre de masse en mode SIM, en considérant que le volume d'air échantillonné est égal à $0,6 \text{ m}^{-3}$).

Tableau IV.1 : Temps de rétention des hydrazones identifiées et quantifiées dans l'atmosphère urbaine d'Alger.

	Tr (min)	λ_{max} (nm)	M-1
<i>Formaldéhyde-DNPH</i>	6,1	355	209
<i>Acétaldéhyde-DNPH</i>	7,4	364	223
<i>Acétone-DNPH</i>	8,8	368	237
<i>Acroléine-DNPH</i>	9,37	369	235
<i>Propanal-DNPH</i>	10,03	365	237
<i>Crotonaldéhyde-DNPH</i>	11,99	365	235
<i>2-Butanone-DNPH</i>	12,32	369	251
<i>Méthacroléine-DNPH</i>	12,89	363	251
<i>n-Butanal-DNPH</i>	13,31	366	251
<i>Glyoxal-DNPH</i>	21,72	415	417
<i>Méthyl-glyoxal-DNPH</i>	27,09	432	431

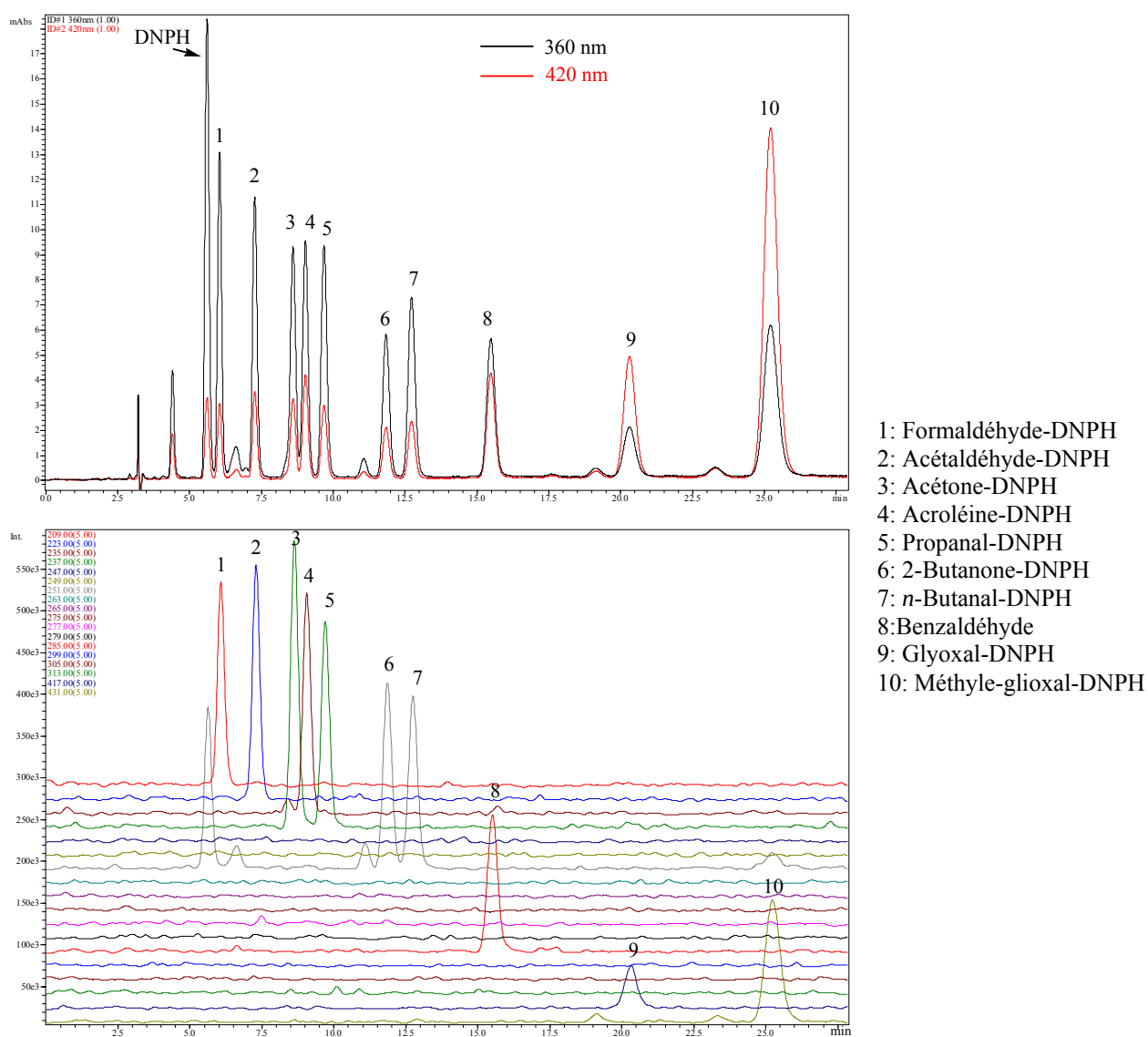


Fig. IV.3: Chromatogramme LC-DAD-MS d'un mélange d'étalons d'hydrazones à 0,5 ppm.

Tableau IV.2 : Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ) en $\mu\text{g m}^{-3}$

	Détecteur à barrette de diodes		Spectromètre de masse	
	LD	LQ	LD	LQ
Formaldéhyde	0,01	0,04	0,02	0,07
Acetaldehyde	0,02	0,06	0,02	0,07
Acetone	0,03	0,09	0,02	0,08
Acroléine	0,03	0,09	0,04	0,13
Propanal	0,03	0,09	0,03	0,10
2-Butanone	0,05	0,18	0,05	0,16
<i>n</i>-Butanal	0,04	0,14	0,05	0,17
Benzaldehyde	0,07	0,25	0,06	0,19
Glyoxal	0,03	0,10	0,16	0,52
Me-glyoxal	0,06	0,21	0,24	0,80

IV.3. Résultats et discussion

Les concentrations journalières des aldéhydes et cétones individuels étudiés lors de cette campagne sont rassemblées dans le Tableau IV.3. Parmi les dix carbonyles volatils découverts dans l'atmosphère d'Alger, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et le méthylglyoxal ont été les carbonyles les plus abondants avec des concentrations quotidiennes respectivement de l'ordre de $2,1-6,2 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,6-2,9 \mu\text{g m}^{-3}$, $0,6-2,5 \mu\text{g m}^{-3}$ et $0,7-3,45 \mu\text{g m}^{-3}$.

Le formaldéhyde est le composé majoritaire dans l'air d'Alger centre et représente environ 38,9 % du total des concentrations moyennes des dix carbonyles étudiés. Le méthylglyoxal, l'acétone et l'acétaldéhyde représentent quant à eux respectivement 16,1%, 15,2 % et 14,5% du total.

Le Tableau IV.4 nous permet de comparer les concentrations des deux aldéhydes majoritaires les plus communément étudiés à savoir : le formaldéhyde et l'acétaldéhyde enregistrées dans cette étude avec celles reportées dans certaines villes du monde. Ainsi, nous pouvons noter que ces concentrations sont largement inférieures à celles enregistrées à Alger centre en 2000 [11], mais sont similaires à celles trouvées dans l'atmosphère urbaine de Strasbourg (France) [14], par exemple.

Les carbonyles à chaîne courte ($\text{C}_1\text{-C}_5$) peuvent être émis directement par des sources primaires tels que : les moteurs à combustion [21-24], les décharges publiques [4,25], les eaux usées [26-27] et l'industrie [17,18] ou par des sources secondaires (photo-oxydation d'hydrocarbures et d'autres composés organiques volatils) [23, 28-31]. La photo-oxydation des carbonyles durant le jour produit les radicaux libres OH, HO_2 , RO et RO_2 . Ces derniers constituent, par conséquent, une partie majeure du smog photochimique [32-35].

La durée de vie du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans la troposphère est de l'ordre de quelques heures en été. Ceci est dû à la photolyse et à la photo-oxydation par les radicaux OH [36,37]. Durant la nuit, les dépôts secs et/ou humides sont les principaux processus d'élimination du formaldéhyde [24]. Quant à l'acétaldéhyde, il s'élimine principalement par sa réaction avec les radicaux NO_3 [24,38]. Néanmoins durant l'hiver, la réaction d'ozonolyse des alcènes joue un rôle important en augmentant la concentration nocturne de l'acétaldéhyde [28, 29, 33].

Tableau IV.3 : Concentrations journalières des carbonyles volatils dans l'atmosphère d'Alger ($\mu\text{g m}^{-3}$).

	<i>Samedi</i>	<i>Dimanche</i>	<i>Lundi</i>	<i>Mardi</i>	<i>Mercredi</i>	<i>Jeudi</i>	
	19 Avr.	20 Avr.	21 Avr.	22 Avr.	23 Avr.	24 Avr.	Moy.
<i>Formaldéhyde</i>	3,30	4,48	2,11	3,21	4,51	5,79	3,90
<i>Acétaldéhyde</i>	1,12	1,62	0,62	0,97	1,47	2,68	1,41
<i>Acétone</i>	1,64	1,33	0,98	1,81	2,32	2,46	1,76
<i>Acroléine</i>	0,10	0,18	<LQ	0,10	0,13	0,24	0,13
<i>Propanal</i>	0,13	0,14	<LQ	0,09	0,09	0,24	0,12
<i>2-Butanone</i>	0,18	0,23	0,25	0,20	<LQ	0,19	0,18
<i>n-Butanal</i>	0,37	0,49	0,28	0,29	0,28	0,57	0,38
<i>Benzaldéhyde</i>	0,42	0,29	n.d	n.d	n.d	n.d	0,12
<i>Glyoxal</i>	0,28	0,41	0,30	0,23	0,83	0,80	0,48
<i>Me-glyoxal</i>	0,87	1,68	0,70	1,17	2,24	3,45	1,68
	26 Avr.	27 Avr.	28Avr.	29 Avr.	30 Avr.	01 Mai	Moyenne
<i>Formaldéhyde</i>	5,23	4,76	6,25	4,04	3,81	3,38	4,58
<i>Acétaldéhyde</i>	2,00	1,66	2,88	1,28	1,26	1,38	1,74
<i>Acétone</i>	1,16	0,61	3,26	1,62	1,78	0,85	1,54
<i>Acroléine</i>	0,20	0,17	0,22	0,12	0,10	0,09	0,15
<i>Propanal</i>	0,18	0,24	0,17	0,09	0,09	0,19	0,16
<i>2-Butanone</i>	0,36	0,26	0,68	0,42	0,23	0,25	0,37
<i>n-Butanal</i>	0,75	0,85	0,91	0,48	0,47	0,58	0,67
<i>Benzaldéhyde</i>	n.d	n.d	n.d	0,28	n.d	n.d	0,05
<i>Glyoxal</i>	0,67	0,37	1,20	0,51	0,50	0,14	0,56
<i>Me-glyoxal</i>	2,21	1,39	3,17	1,73	1,41	1,02	1,82

<LQ :Inférieur à la limite de quantification

n.d : non détecté.

Tableau IV.4 : Concentrations en $\mu\text{g m}^{-3}$ du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans certaines villes du monde.

Lieu/nature	Période	H ₂ CO	CH ₃ CHO	C1/C2	Références
Alger (Tafourah)/urbain	Avril 2008	2,1-6,2	0,6-2,9	2,1-3,5	cette étude
Alger /urbain	Nov. 2000	5,2-27,1	2,6-10,3	2-2,6	[11]
Alger/sub-urbain	Nov. 2000	6,0-21,2	1,4-13,0	1,6-4,2	[11]
Ouargla /urbain	Nov. 2000	2,6-5,2	1,7-5,0	1-1,5	[11]
Guangzhou (Chine)/forêt	Août 2004	3,7±4,38	3,33±3,65	1,2	[12]
Guangzhou (Chine)/urbain	Juil.-Sept.2003	13,68	8,33	1,6	[13]
Strasbourg (France)/urbain	Juin 2004-Jan. 2005	4,3± 3,0	2,3± 2,6	1,5	[14]
Beyrouth (Liban) urbain	Juil.-Déc. 2003	10,6	9,2	1,2	[15]
Montelibretti, Rome (Italie)/Semi-rural	Juil.-Sept. 2005	5,11	1,73	3	[16]
Shizuoka (Japon)/ industriel	Déce. 2000	5,04	7,41	0,7	[17]
Si-Hwa (Corée du Sud)/ industriel	Août 2004- Sept.2005	23,27	35,13	0,6	[18]
Los Angeles (Etats Unis)/urbain	Mai 1999-Fév. 2001	6,1±3,6	3,4±1,6	2,0	[19]
New York (Etats Unis)/urbain	Juin-Août 1999	5,3±2,3	4,2±1,5	1,3	[20]

Shepson et al. [39] et Rappengluck et al. [40] ont utilisé le rapport entre les concentrations du formaldéhyde (C1) et de l'acétaldéhyde (C2) ($[C1]/[C2]$) pour déterminer l'impact des hydrocarbures biogéniques sur la photochimie locale, et ce du fait que les hydrocarbures d'origine biogénique sont les principaux précurseurs du formaldéhyde et les hydrocarbures anthropogéniques conduisent à la formation de l'acétaldéhyde. Le rapport formaldéhyde/acétaldéhyde trouvé dans plusieurs sites urbains variait entre 1 et 2, ce qui indique que la source principale des carbonyles les plus volatils est le trafic routier. Cependant, ce rapport $[C1]/[C2]$ peut atteindre 10 dans l'atmosphère forestière.

En ce qui concerne cette étude, le rapport formaldéhyde/acétaldéhyde variait entre 2,1 et 3,5 (Tableau IV.4). Ce qui indique qu'en plus des sources anthropogénique des carbonyles à Alger, nous pouvons également souligner la contribution de l'activité atmosphérique (photochimie locale) dans la formation du formaldéhyde à partir des espèces d'origine biogénique principalement l'isoprène et les monoterpènes.

Le glyoxal et le méthyl-glyoxal ayant deux groupements carbonyles (di-aldéhyde), sont des produits de la photo-oxydation des composés organique volatils aromatiques d'origine anthropogénique tels que les alkyl-benzènes et le 1,3-butadiène. Ils sont également produits par la photo-oxydation de l'isoprène [41]. En raison de sa durée de vie très courte (environ 1,3 heures) dans l'atmosphère, le glyoxal est considéré comme un très bon indicateur de l'activité photo-chimique des COVs atmosphériques [42]. Sa concentration journalière à Tafourah variant entre $0,14 \mu\text{g m}^{-3}$ et $1,2 \mu\text{g m}^{-3}$ souligne la forte capacité d'oxydation de l'atmosphère d'Alger.

La détermination des sources d'émission a été effectuée grâce à la méthode de régression linéaire, et ce en étudiant les courbes obtenues pour des paires de carbonyles (Fig. IV.4 et Fig. IV.5). Des corrélations satisfaisantes du formaldéhyde avec l'acétaldéhyde ($r^2 = 0.92$), l'acroléine (2-propenal) ($r^2 = 0.89$) et le méthyl-glyoxal ($r^2 = 0.83$) ont été trouvées. Il en est de même pour l'acétaldéhyde avec l'acroléine ($r^2 = 0.84$) et le méthyl-glyoxal ($r^2 = 0.85$) et enfin pour le glyoxal avec le méthyl-glyoxal ($r^2 = 0.80$). Toutefois ceci ne s'est pas généralisé aux autres paires de carbonyles étudiés, suggérant que les carbonyles détectés dans l'atmosphère d'Alger sont générés à la fois par les émissions véhiculaires et par les réactions photochimiques des polluants primaires en présence des photo-oxydants.

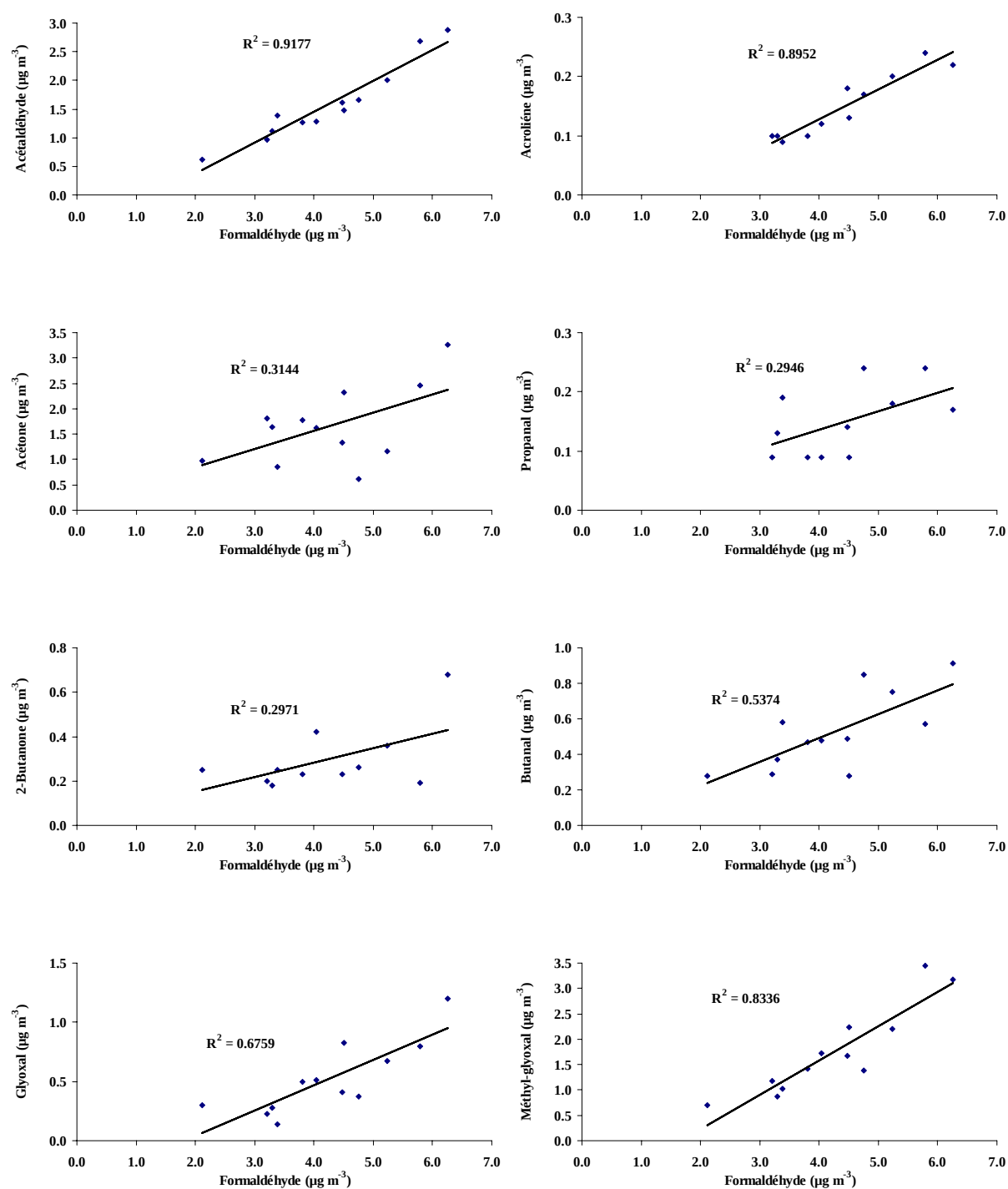


Fig. IV.4 : Corrélation du formaldéhyde avec d'autres carbonyles. (Tafourah, Avril 2008).

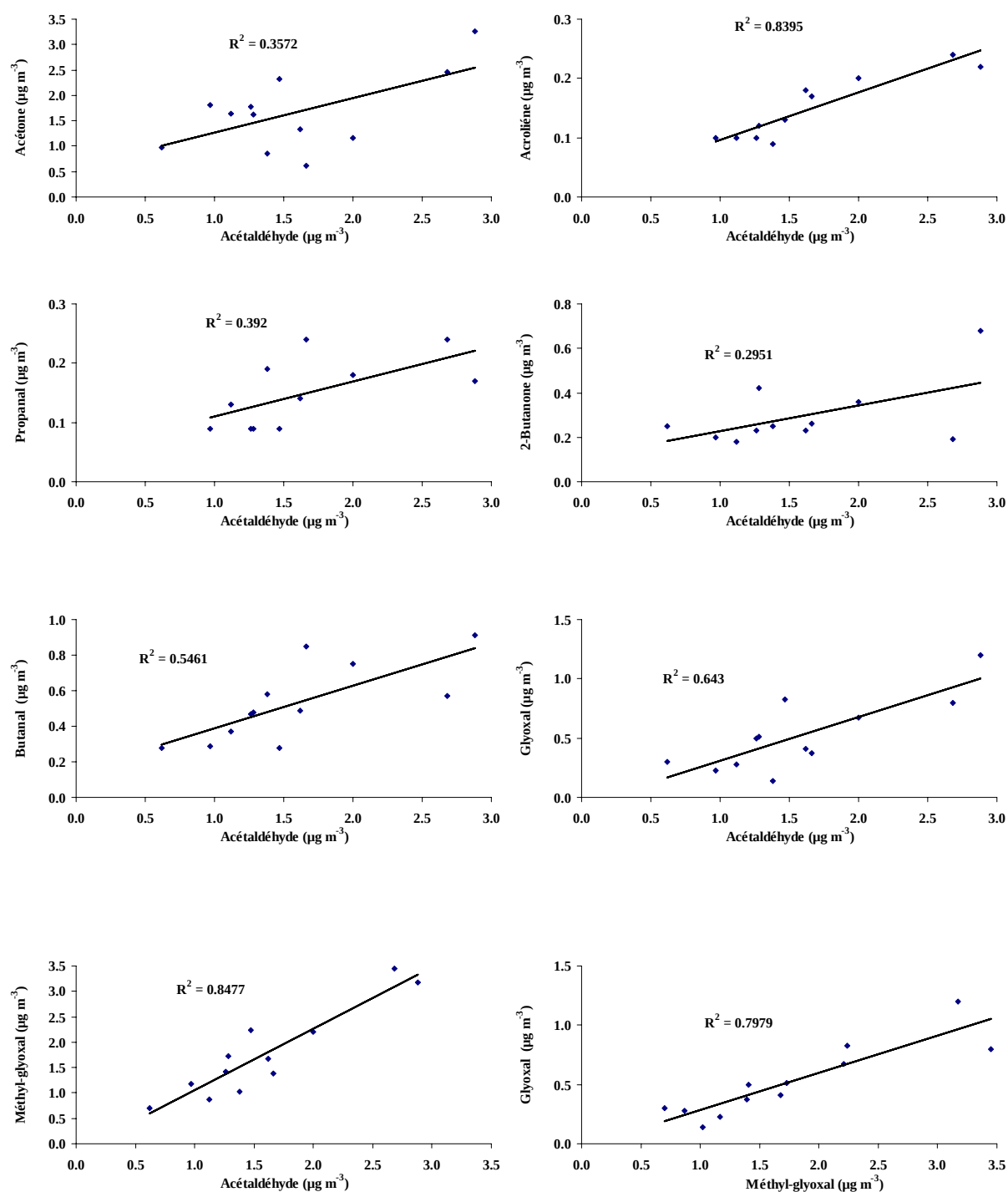


Fig. IV.5 : Corrélation de l'acétaldéhyde avec d'autres carbonyles ainsi que du glyoxal avec le méthylglyoxal. (Tafourah, Avril 2008).

IV.4. Conclusion

Comptant environ 85% de la concentration totale des dix carbonyles étudiés, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et le méthyl-glyoxal ont été les carbonyles les plus abondants dans l'atmosphère d'Alger.

Le rapport formaldéhyde/acétaldéhyde a montré qu'en plus du trafic routier, qui constitue la source principale de ces aldéhydes dans l'atmosphère d'Alger, la photochimie atmosphérique joue également un rôle important dans la formation du formaldéhyde à partir des composés organiques volatils biogéniques, principalement isoprène et monoterpènes.

La présence avec de fortes concentrations des di-aldéhydes (le glyoxal et le méthyl-glyoxal) issus principalement de la photo-oxydation des composés organiques volatils anthropogéniques et de l'isoprène, révèle l'activité photo-chimique importante de l'atmosphère d'Alger.

La corrélation entre les paires des carbonyles enregistrés à Alger durant cette étude nous montre que ces polluants sont générés entre autres par les émissions véhiculaires et les réactions photochimiques.

Références

- [1] Carlier P., Hannachi H., Mouvier G. 1986. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere- a review. *Atmos. Environ.* 20, 2079–2099.
- [2] Grosjean E. Grosjean D. 1996. Carbonyl products of the gas-phase reactions of ozone with 1-alkenes. *Atmos. Environ.* 31, 4107-4113.
- [3] Grosjean E., Grosjean D. 1997. Gas phase reactions of alkenes with ozone: formation yields of primary carbonyls and biradicals. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2421-2427.
- [4] Müller K. 1997. Determination of aldehydes and ketones in the atmosphere – A comparative long time study at an urban and rural site in eastern Germany. *Chemosphere*, 35, 2093-2106.
- [5] Atkinson R., Arey J. 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, S197-S219.
- [6] Atkinson R., Arey J. 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews* 103, 4605-4638.

- [7] Perraud V. Mise au point d'un préleveur automatique pour la mesure en continu des composés carbonylés atmosphériques. Thèse de doctorat. Université de Provence – Aix-Marseille I. Decembre 2007.
- [8] Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC). Communiqué de Press n° 153, 15-Juin-2004. <http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2004/pr153.html>
- [9] Vairavarmurthy A., Roberts J. M., Newman L. 1992. Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review. *Atmos. Environ.* 26A, 1965-1993.
- [10] Vogel M., Büldt A., Karst U. 2000. Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis – a critical review. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 366, 781-791.
- [11] Cecinato A., Yassaa N., Di Palo V., Possanzini M. Observation of volatile and semi-volatile carbonyls in an Algerian urban environment using dinitrophenylhydrazine/silica-HPLC and pentafluorophenylhydrazine/silica-GC-MS. *J. Environ. Monit.* 2002, 4, 223–228.
- [12] Yu Y., Wen S., Lü H., Feng Y., Wang X., Sheng G., Fu J. 2008. Characteristics of atmospheric carbonyls and VOCs in Forest Park in South China. *Environ. Monit. Assess.* 137, 275–285.
- [13] Feng Y. L., Wen S., Wang X. M., Sheng G. Y., He Q.S., Tang J.H., Fu J. M. 2004. Indoor and outdoor carbonyls compounds in the hotel ballrooms in Guangzhou, China. *Atmos. Environ.* 38, 103–112.
- [14] Marchand C., Bulliot B., Calve S. L., Mirabel P., 2006. Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France). *Atmos. Environ.* 40, 1336–1345.
- [15] Moussa S.G., El-Fadel M., Saliba N. A., 2006. Seasonal, diurnal and nocturnal behaviors of lower carbonyl compounds in the urban environment of Beirut, Lebanon. *Atmos. Environ.* 40, 2459–2468.
- [16] Possanzini M., Tagliacozzo G., Cecinato A., 2007. Ambient Levels and Sources of Lower Carbonyls at Montelibretti, Rome (Italy). *Water Air Soil Pollut.* 183, 447–454.
- [17] Ohura T., Amagaia T., Fusaya M. 2006. Regional assessment of ambient volatile organic compounds in an industrial harbor area, Shizuoka, Japan. *Atmos. Environ.* 40, 238–248.
- [18] Pal R., Kim K. H., Hong Y. J., Jeon E. C. 2008. The pollution status of atmospheric carbonyls in a highly industrialized area. *J. Hazard. Mat.* 153, 1122–1135.

- [19] Weisel C.P., Zhang J., Turpin B.J., Morandi M.T., Colome S., Stock, T.H., Spekt, D.M. 2005. Relationship of indoor, outdoor, and personal air (RIOPA), HEI Report. Health Effects Institute and Mickey Leland National Urban Air Toxics Research Center.
- [20] Sax S. N., Bennett D. H., Chillrud S. N., Kinney P. L., Spengler J. D. 2004. Differences in source emission rates of volatile organic compounds in inner-city residences of New York City and Los Angeles. *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.* 14, S95–S109.
- [21] Baez A.P., Padilla H., Cevantes J., Pereyra D., Torres M.C., Garcia R., Belmont R. 2001. Preliminary study of the determination of ambient carbonyls in Xalapa City, Veracruz, Mexico. *Atmos. Environ.* 35, 1813–1819.
- [22] Leong S.T., Muttamara S., Laortanakul P. 2002. Applicability of gasoline containing ethanol as Thailand's alternative fuel to curb toxic VOC pollutants from automobile emission. *Atmos. Environ.* 36, 3495–3503.
- [23] Possanzini M., Di Palo V., Cecinato A. 2002. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. *Atmos. Environ.* 36, 3195–3201.
- [24] Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N. J. 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego.
- [25] Zou S. C., Lee S. C., Chan C. Y., Ho K. F., Wang X. M., Chan L. Y., Zhang Z. X., 2003. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere* 51, 1015–1022.
- [26] Zhou X., Mopper K. 1990. Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater: implications for air–sea exchange. *Environ. Sc. Technol.* 24, 1864–1869.
- [27] Zhou X., Mopper K., 1997. Photochemical production of lowmolecular- weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air–sea exchange. *Mar. Chem.* 59, 201–213.
- [28] Bakeas E. B., Argyris D. I., Siskos P. A. 2003. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece. *Chemosphere* 52, 805–813.
- [29] Christensen C. S., Skov H., Nielsen T., Lohse C. 2000. Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark. *Atmos. Environ.* 34, 287–296.
- [30] Ho K. F., Lee S. C., Louie P., Zou S. C. 2002. Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in the urban area of Hong Kong. *Atmos. Environ.* 36, 1259–1265.

- [31] Nguyen H. T., Takenaka N., Bandow H., Maeda Y., Oliva S., Botelho M., Tavares T. 2001. Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in Sao Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.* 35, 3075–3083.
- [32] Atkinson R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos. Environ.* 34, 2063–2101.
- [33] Possanzini M., Di Palo V., Petricca M., Fratarcageli R., Brocco D. 1996. Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air. *Atmos. Environ.* 30, 3757–3764.
- [34] Possanzini M., Di Palo V., Cecinato A. 2003. Evaluation of lower carbonyls and photochemical oxidants by HPLC-UV and HRGC-MS. *Atmos. Environ.* 37, 1309–1316.
- [35] Solberg S., Dye, C., Walker S.E., Simpson D., 2001. Long-term measurements and model calculations of formaldehyde at rural European monitoring sites. *Atmos. Environ.* 35, 195–207.
- [36] Macdonald A. M., Makar P. A., Anlauf K. G., Hayden K. L., Bottenheim, J. W. 2001. Summertime formaldehyde at a high elevation site in Quebec. *J. Geophys. Res.* 106, 32361–32374.
- [37] Seinfeld J.H., Pandis S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York.
- [38] Slemr J., Junkermann W., 1996. Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde, and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in Southern Germany. *Atmos. Environ.* 21, 3667–3676.
- [39] Shepson P. B., Hastie D. R., Schiff H. I., Polizzi M., Bottenheim J. W., Anlauf K. 1991. Atmospheric concentrations and temporal variations of C1–C3 carbonyl compounds at two rural sites in Central Ontario. *Atmos. Environ.* 25A, 2001–2015.
- [40] Rappengluck B., Fabian P., Kalabokas P., Viras L. G., Ziomas I. C. 1998. Quasi-continuous measurements of non-methane hydrocarbons in the greater Athens area during Medcapholtrace. *Atmos. Environ.*, 32, 2103–2121.
- [41] Spaulding R. S., Schade G. W., Goldstein A. H., Charles M. J. 2003. Characterization of secondary photo-oxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources. *J. Geophys. Res.*, 108, 4247–4263.
- [42] Volkamer R., Molina L. T., Molina M. J., Shirley T., Brune V. H. 2005. DOAS measurement of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban air. *Geophys. Res. Lett.* 32, L08806, doi: 10.1029/2005GL022616.

CHAPITRE V

CARACTERISATION CHIMIQUE DES AEROSOLS ORGANIQUES INHALABLES PM10 : ETUDE SAISONNIERE

V.1. Introduction

L'aérosol atmosphérique est constitué d'un mélange complexe de plusieurs centaines de molécules distinctes. En conséquence, les sources d'émission de ces particules seront elles aussi variées. Ainsi nous pouvons distinguer deux types d'aérosols : les aérosols primaires qui sont émis directement dans l'atmosphère à partir de sources naturelles ou anthropogéniques, ils représentent jusqu'à 40% de la masse totale des particules atmosphériques ; et les aérosols secondaires résultants de réactions photochimiques entre des espèces organiques volatiles [1-3].

Les émissions dues aux sources anthropogéniques sont étroitement liées à l'activité humaine tels que : la combustion du combustible fossile par voie mobile ou stationnaire [4-6], la combustion de la biomasse (feux de forêt, les décharges sauvages, activités agricoles et incinérateurs) [7], la production d'électricité et de gaz naturel [6], la fabrication de bois [7] et la préparation du charbon [8]. Les particules d'origine naturelle sont formées principalement par action du vent sur les roches, le sol ou le sable, durant les éruptions volcaniques ou encore lors de processus biologiques conduisant à l'émission du pollen et des cires épicuticulaires [9-11]. En plus de la haute toxicité de certains composés organiques associés aux aérosols, ils peuvent également altérer de manière directe le bilan radiatif terrestre et par conséquent agissent indirectement sur le climat [13-15].

Parmi les différentes classes de composés constituant l'aérosol nous pouvons citer : les *n*-alcane, les acides *n*-carboxyliques et dicarboxyliques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les alcools, les cétones aliphatiques, les hopanes et les stéranes... [4-6,16-21]. De toutes ces familles, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont ceux qui jouent le rôle le plus important sur la qualité de l'air vu leur caractère cancérigène et/ou mutagène [12,22]. D'une manière générale, les PAHs sont d'origine anthropogénique (aciérie, émission véhiculaire [23], production et raffinage du pétrole [20], chauffage domestique et la cuisine [24] ainsi que l'incinération d'ordures et consommation de tabacs [25]).

Alger (latitude 36° 42' ; N, longitude 3° 13' ; E), située dans le nord du pays au bord de la mer Méditerranée, est la capitale de l'Algérie, le centre politique, économique et culturel du pays et l'un des principaux ports d'Afrique du Nord. Ces dernières années, Alger a connu une urbanisation rapide de sorte qu'en 2008, sa population est estimée à six millions, soit 12 % de la population nationale, ce qui fait d'Alger la première agglomération de tout le Maghreb.

Ainsi, Alger a bénéficié, cette dernière décennie, de plusieurs projets de développement notamment dans le domaine des transports et du bâtiment ce qui a contribué significativement à l'augmentation de la densité du trafic routier et par conséquent à la détérioration de la qualité de l'air de plusieurs zones urbaines de l'algérois.

Dans le présent travail, une étude annuelle a été menée dans deux sites urbains d'Alger à savoir : Ben Aknoun (BAK) et Bab El-Oued (BEO), en se focalisant sur les composés organiques majeurs associés aux aérosols de diamètre inférieur à 10 μm (PM_{10} ou fraction respirable) et ce, durant la période s'étalant de Juillet 2005 à Juin 2006. Plus d'une centaine de composés organiques comprenant, les *n*-alcane, les acides mono- et dicarboxyliques, les HAPs et leur dérivés nitrés et/ou oxygénés (N-HAPs et O-HAPs) ainsi que quelques composés aromatiques hétérocycliques dérivés azotés ou oxygénés, ont été identifiés et quantifiés afin d'étudier les niveaux et les sources principales de ces polluants à Alger. L'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail nous a fourni des informations primordiales afin de contrôler l'évolution de la pollution organique à Alger et la comparer à celle des autres grandes villes du monde.

V.2. Partie expérimentale

V.2.1. Description des sites

Les aérosols ayant un diamètre inférieur à 10 μm (PM_{10}) ont été collectés dans deux sites d'échantillonnage situés dans la ville d'Alger et appartenant au réseau de l'observatoire de Samasafia du Ministère de l'Environnement et du Tourisme à savoir : Ben Aknoun (BAK) et à Bab El-Oued (BEO). Avec une densité de 80 000 h/km² en 2004, BEO est considéré comme étant la commune la plus peuplée de la wilaya d'Alger et représente par conséquent un site de choix pour l'étude la pollution urbaine. L'équipement de prélèvement des particules a été placé à 10 m au nord de la route communale et à 80 m au sud de la route nationale n°11. A BAK les prélèvements ont été effectués approximativement à 15 m au sud de l'autoroute (est-ouest) et à 50 m au nord du parc zoologique.

V.2.2. Echantillonnage

L'échantillonnage a été effectué simultanément à BAK et BEO durant la période allant de Juillet 2005 à Juin 2006. Des prélèvements hebdomadaires de 24 heures commencent chaque samedi à 8 heures du matin et prennent fin le dimanche qui suit à 8 heures. Le choix du jour d'échantillonnage était basé sur les résultats obtenus lors d'une campagne

d'échantillonnage intensive menée durant 15 jours, pendant le mois du Juillet 2005 à BAK et BEO, dans le but de déterminer l'évolution journalière des composés chimiques ciblés. Cette étude a montré clairement que les pics de pollutions sont enregistrés en début de semaine. Ainsi nous avons utilisé pour chaque site, un échantillonneur à volume moyen (39 L/min) doté d'un sélecteur de taille qui ne laisse passer que les particules ayant un diamètre inférieur à 10 μm et un compteur mesurant le volume d'air qui pénètre à travers les filtres. Les particules ont été recueillies dans des membranes inertes en quartz, de 47 mm de diamètre (type GF/B Whatman[®], fournies par Whatman International Ltd, Maidstone, Royaume Uni). Les filtres ont été recouverts de papier aluminium et stockés à 4°C jusqu'à soumission à l'analyse physico-chimique.

V.2.3. Extraction et fractionnement

Avant l'extraction, 30 μL de solution de toluène contenant des concentrations connues d'étalons internes deutérés cités ci-dessous ont été injectés dans les filtres afin de déterminer les éventuelles pertes lors des étapes de préparations des échantillons: tétradécane ($\text{C}_{14}\text{D}_{30}$), hexadécane ($\text{C}_{16}\text{D}_{34}$), eicosane ($\text{C}_{20}\text{D}_{42}$), tétracosane ($\text{C}_{24}\text{D}_{50}$), triacontane ($\text{C}_{30}\text{D}_{62}$), acide décanoïque ($\text{C}_{10}\text{D}_{20}\text{O}_2$), acide dodécanoïque ($\text{C}_{12}\text{D}_{24}\text{O}_2$), acide tétradécanoïque ($\text{C}_{14}\text{D}_{28}\text{O}_2$), acide hexadécanoïque ($\text{C}_{16}\text{D}_{32}\text{O}_2$), acide octadécanoïque ($\text{C}_{18}\text{D}_{36}\text{O}_2$), acide docosanoïque ($\text{C}_{22}\text{D}_{44}\text{O}_2$), naphthalène (C_8D_8), acénaphène ($\text{C}_{12}\text{D}_{10}$), phénanthrène ($\text{C}_{14}\text{D}_{10}$), chrysène ($\text{C}_{18}\text{D}_{12}$), pérylène ($\text{C}_{20}\text{D}_{12}$), benzo(ghi)peryène ($\text{C}_{22}\text{D}_{12}$), coronène ($\text{C}_{24}\text{D}_{12}$), 1-nitropyène ($\text{C}_{16}\text{D}_9\text{NO}_2$), nicotine ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{D}_4\text{N}_2$), carbazole ($\text{C}_{12}\text{HD}_8\text{N}$) et la cocaïne ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{D}_8\text{NO}_4$). Tous ces étalons ont été fournis par Chiron (Norvège).

La fraction organique soluble des aérosols a été extraite dans un soxhlet durant 16 heures par un mélange dichlorométhane-acétone (DCM-ACE, 4:1 v/v). Après avoir concentré les échantillons avec le « Kuderna-Danish », les solvants sont évaporés en utilisant un faible jet d'azote à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un volume de $\sim 250 \mu\text{L}$. Les extraits sont ensuite fractionnés en suivant la procédure décrite dans la Fig. V.1.

La plus grande partie de chaque extrait (4/5 du total) est éluée à travers une colonne d'alumine neutre (oxyde d'aluminium de type Brockman I, fournie par Aldrich Chimica, Milan, Italie, diamètre interne : 1 cm ; longueur : 6 cm ; partiellement désactivé au laboratoire avec 2,5 % d'eau ultra pure) pour séparer les espèces aliphatiques apolaires des HAPs et des composés polaires. Trois fractions sont alors collectées en éluant l'extrait respectivement

avec l'*iso*-octane (*iso*-C₈), le mélange *iso*-octane-dichlorométhane (*iso*-C₈-DCM, 2:3 v/v) et l'acétone (ACE).

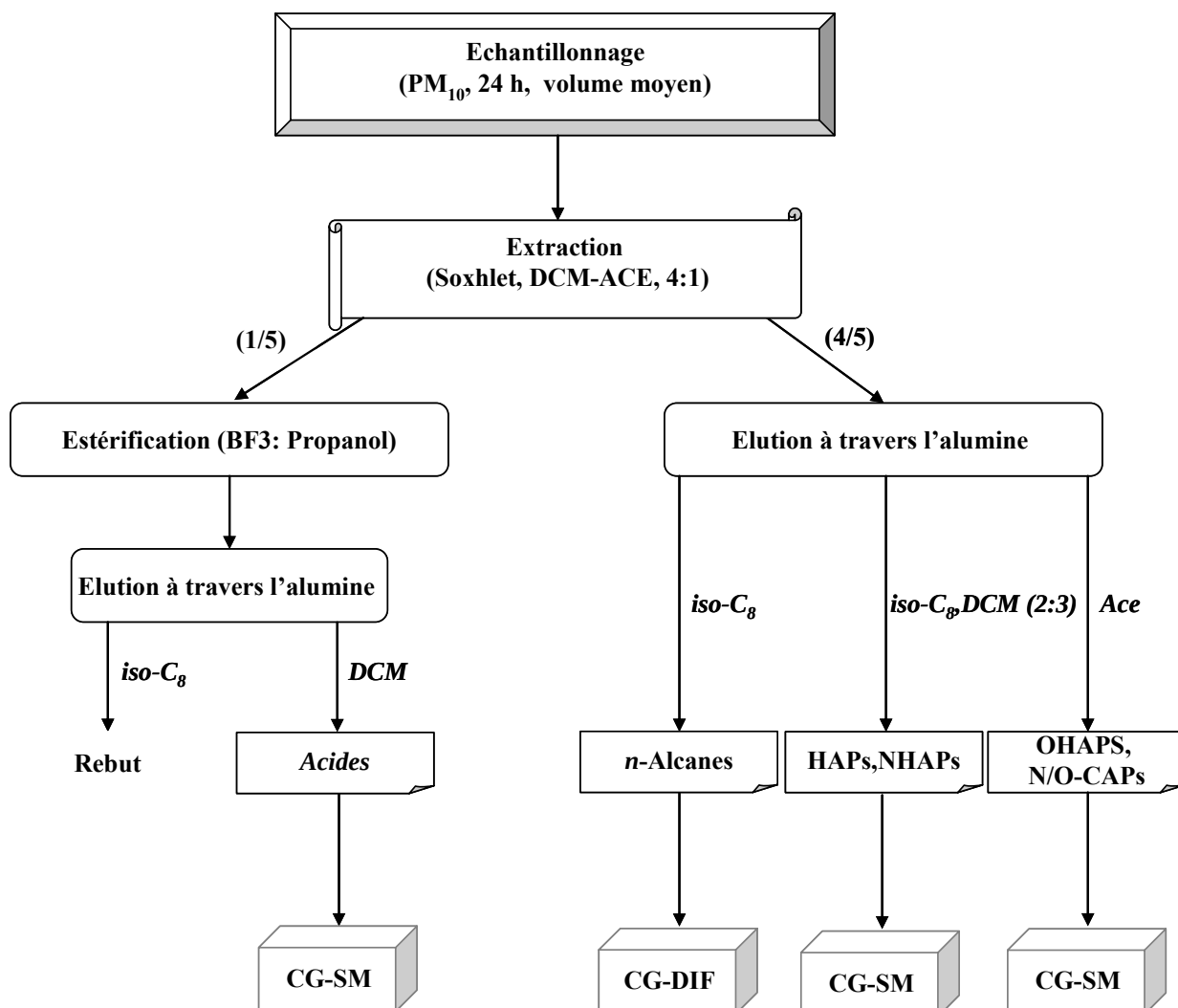


Fig. V.1 : Procédure analytique adoptée pour la détermination des aérosols organiques.

L'extrait restant (1/5 du total) est soumis à l'estérification afin de transformer les acides en propyl esters. Pour cela, un mélange de trifluorure de bore (BF₃) dans un excès de propanol est ajouté au résidu sec et la solution est chauffée à 80°C pendant 60 min. Après l'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 composés apolaires sont chassés par l'*iso*-C₈ alors que les dérivés propylés des acides sont élués par le DCM.

V.2.4. Analyse des échantillons

L'analyse qualitative et quantitative des *n*-alcane a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme (CG/DIF). Les autres fractions ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) en mode impact électronique. Les dérivés propylés des acides sont analysés en mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current) alors que les HAPs et leurs dérivés nitrés et oxygénés sont caractérisés en mode de sélection d'ions (SIM, Selected Ion Mass). Les analyses ont été effectuées selon les conditions opératoires suivantes :

➤ Chromatographie en phase gazeuse.

- Appareil: Trace GC (Thermo, Rodano, Milan, Italie)
- Température de l'injecteur : 250°C
- Température du détecteur: 320°C
- Température de la colonne:
 - ↗ Pour les *n*-alcane et les dérivés propylés des acides :
80 °C (1,5 min), 15°C/min, 170°C (2 min), 4°C/min, 280°C (10min), 5° C /min, 290°C (2 min).
 - ↗ Pour les les HAPs, NHAPs et fraction polaire :
90 °C (1,5 min), 15°C/min, 170 (2 min), 4°C/min, 280°C (10min), 5° C /min, 290°C (15 min).
- Colonne capillaire en silice fondue (Rtx[®] 5-MS (5% di-phényl et 95% di-méthyl polysiloxane) : 30m x 0,25mm DI x 0,25µm.)
- Gaz vecteur : Hélium ultra pur (0,5 mL/min)
- Logiciel d'acquisition des données chromatographiques: CromCard

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

- Appareil : Trace Q Mass Spectrometer (Thermo, Rodano, Milan, Italie)
- Température de la source : 250 °C.
- Potentiel d'ionisation : 70 eV.
- Balayage : 50-550 uma.
- Logiciel d'acquisition des données chromatographiques et spectrométriques: Xcalibur

V.2.5. Identification des composés

L'identification des polluants s'est établie par comparaison des temps de rétention des pics élués avec ceux des étalons appropriés. S'agissant des composés analysés par CG/SM, en plus de la corrélation de leurs spectres de masse avec ceux des étalons appropriés, nous avons

fait appel à la bibliothèque NIST (National Institute of Standards and Technology) ainsi qu'à notre propre banque de donnée établie à partir des identifications archivées.

En ce qui concerne les esters propyliques, ils ont été identifiés à partir de leurs ions moléculaires ($m/z = M$) ainsi que des ions fragments $m/z = 102$ et 115 issus respectivement du réarrangement de McLafferty et du clivage de la liaison en position β par rapport au groupement carbonyle ($C=O$). Le spectre de masse ainsi que quelques mécanismes de fragmentation de l'octadécanoïque acide propyl ester sont présentés dans la Fig. V.2.

La Fig. V.3 montre les spectres de masse de l'anthracène, du benzo(a)pyrène et du coronène. D'une manière générale, les fragments caractéristiques des HAPs sont : les ions moléculaires ($m/z = M$), les ions fragments ($m/z = M-1$), ($m/z = M/2$) et les amas isotopiques $[M + 1]$. La Fig. V.4 illustre un exemple d'identification des HAPs de poids moléculaire $M=252$. Les HAPs méthylés ont été identifiés en se basant sur leurs pics de base qui sont en même temps leurs pics moléculaires ainsi que sur leurs profils chromatographiques (Fig. V.5).

La Fig. V.6 montre les spectres de masse du 9-nitroanthracène, du 1-nitropyrène et du 3-nitroperylène. Généralement, les nitro-HAPs sont caractérisés par l'ion moléculaire ($m/z = M$), l'amas isotopiques $[M + 1]$ et les ions fragments $m/z = [M - 30]$, $[M - 46]$, $[M - 47]$. Ces derniers sont issus de l'élimination des radicaux CO , NO_2 et HNO_2 .

Les spectres de masse du fluorenone, du benzanthrone et de l'anthraquinone sont donnés dans la Fig. V.7. Pour ces HAPs oxygénés (OHAPs), l'identification a été effectuée en considérant simultanément : les pics moléculaires ($m/z = M$), l'amas isotopique ($m/z = M+1$) et l'ion fragment $m/z = M-28$ (correspondant à l'élimination du radical CO).

Les Figs. V.8, V.9 et V.10 montrent les spectres de masse et quelques mécanismes de fragmentations illustrant les ions caractéristiques de la nicotine, la caféine et de la cocaïne. Ainsi, le chromatogramme de la fraction polaire en mode de sélection d'ions est montré dans la Fig. V.11.

Les Tableaux V.1 à V.5 récapitulent les temps de rétention ainsi que les ions caractéristiques de chaque composé identifié dans l'aérosol de Bab El-Oued et Ben Aknoun au cours de cette étude.

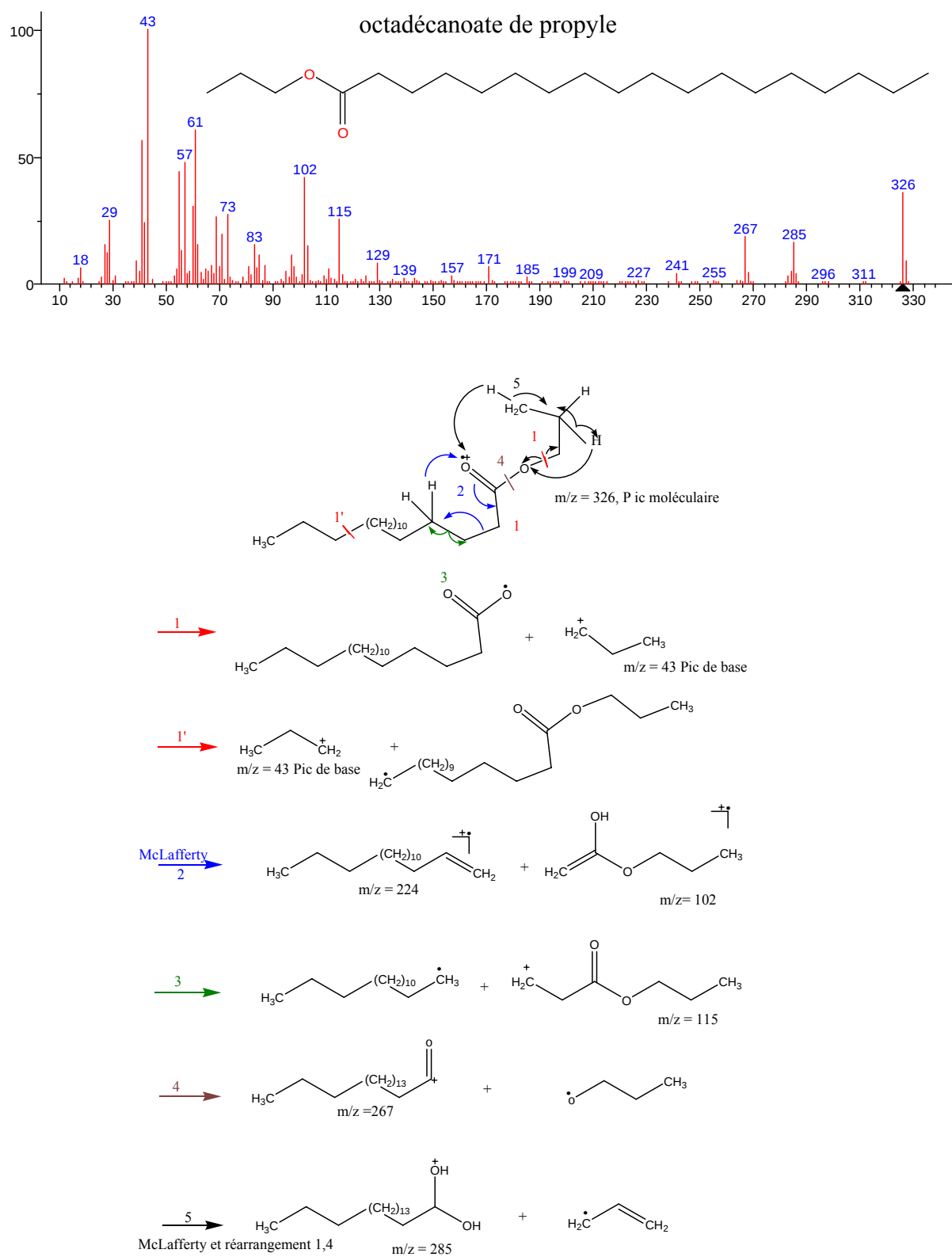


Fig. V.2 : Spectre de masse et quelques mécanismes de fragmentations proposés pour octadécanoate de propyle

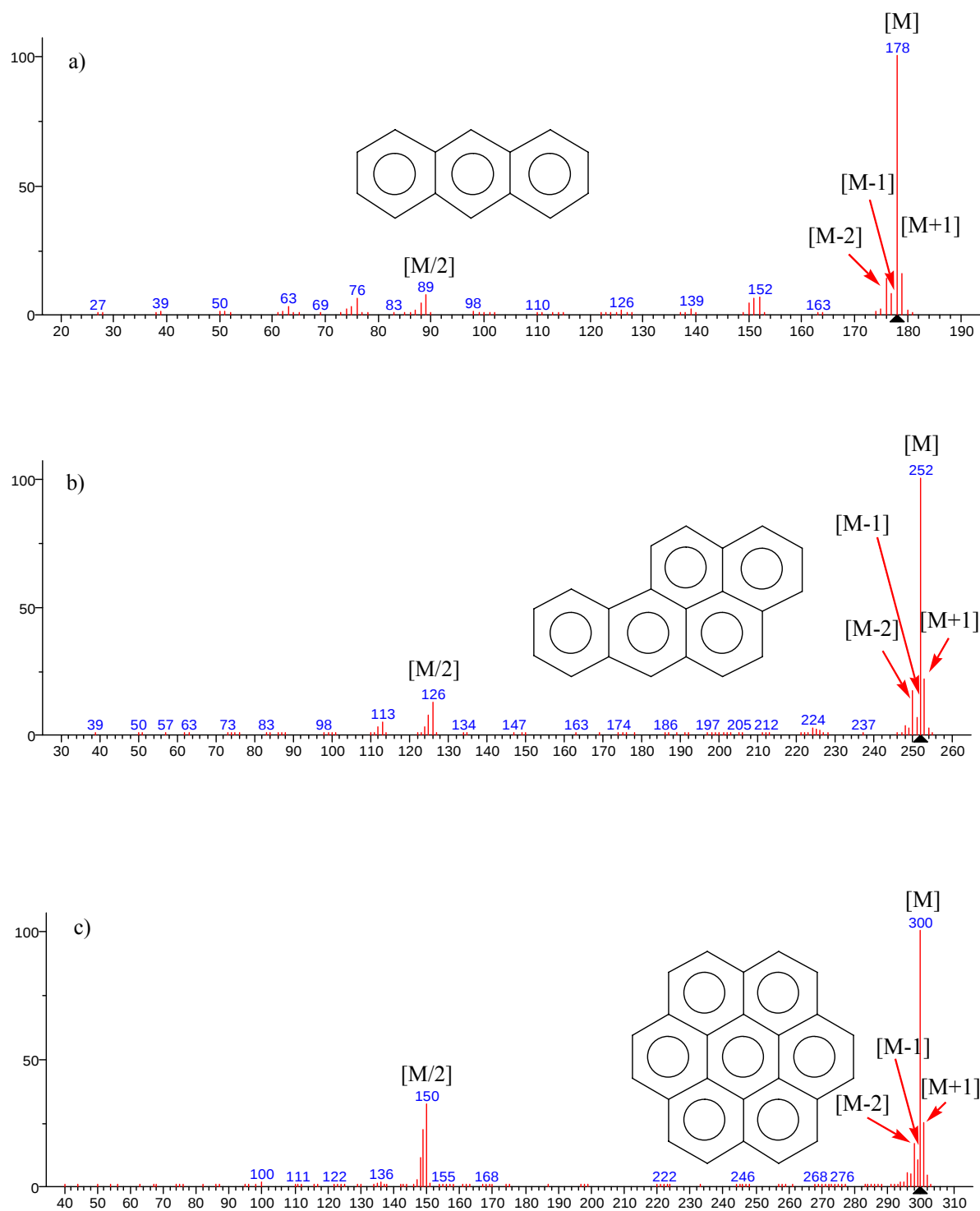


Fig. V.3 : Spectres de masse montrant les pics caractéristiques des HAPs
(a: anthracène, b: benzo(a)pyrène, c: coronène)

RT: 34.11 - 38.51

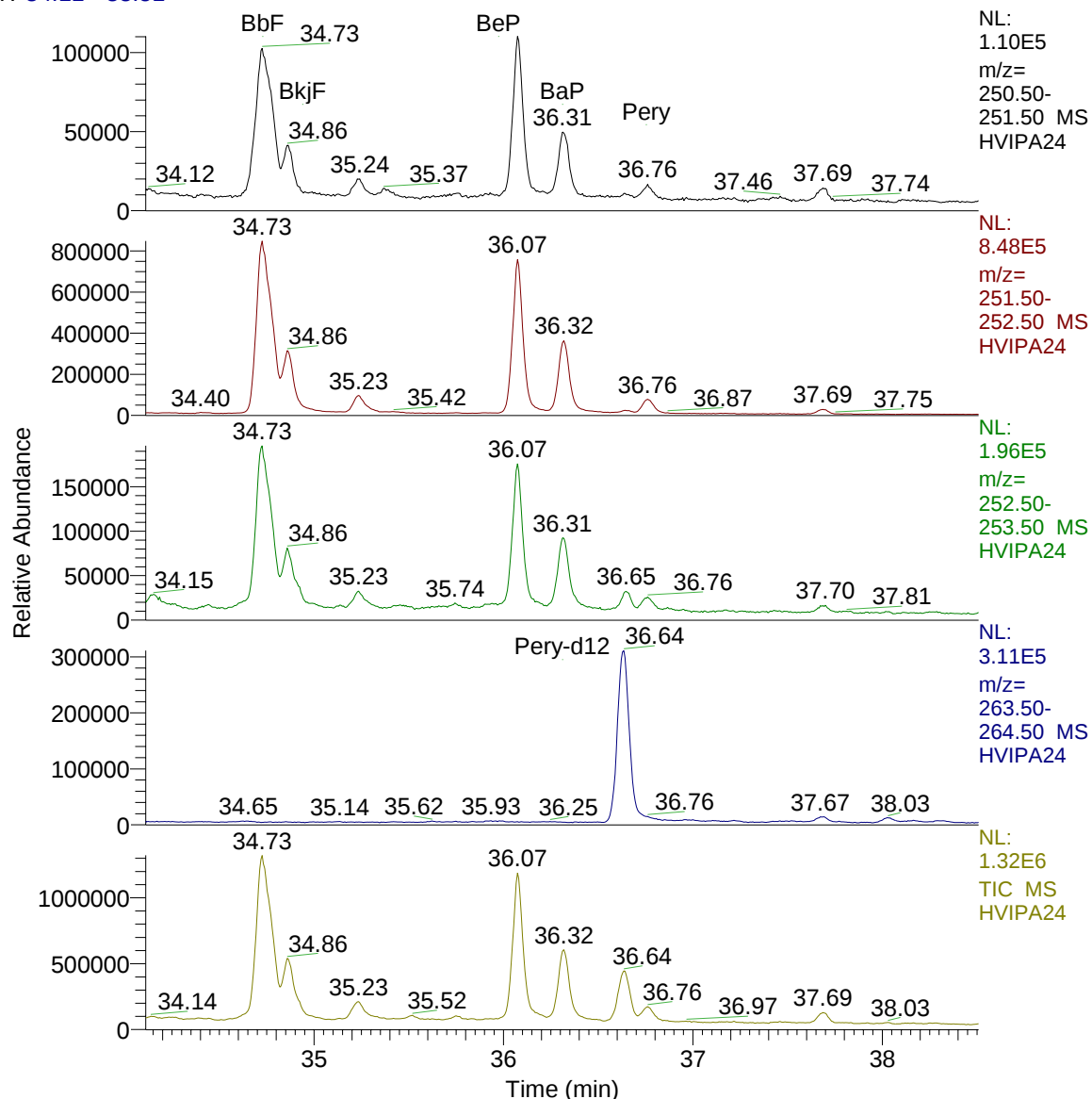


Fig. V.4 : Chromatogramme (SIM) montrant les ions caractéristiques des HAPs de poids moléculaire 252 ainsi que leur étalon interne. (BbF : benzo(b)fluoranthène, BkF : benzo(k+j)fluoranthène, BeP : benzo(e)pyrène, BaP : benzo(a)pyrène, Pery-d12 : Perylène perdeutééré, Pery: Perylène)

RT: 13.66 - 25.92

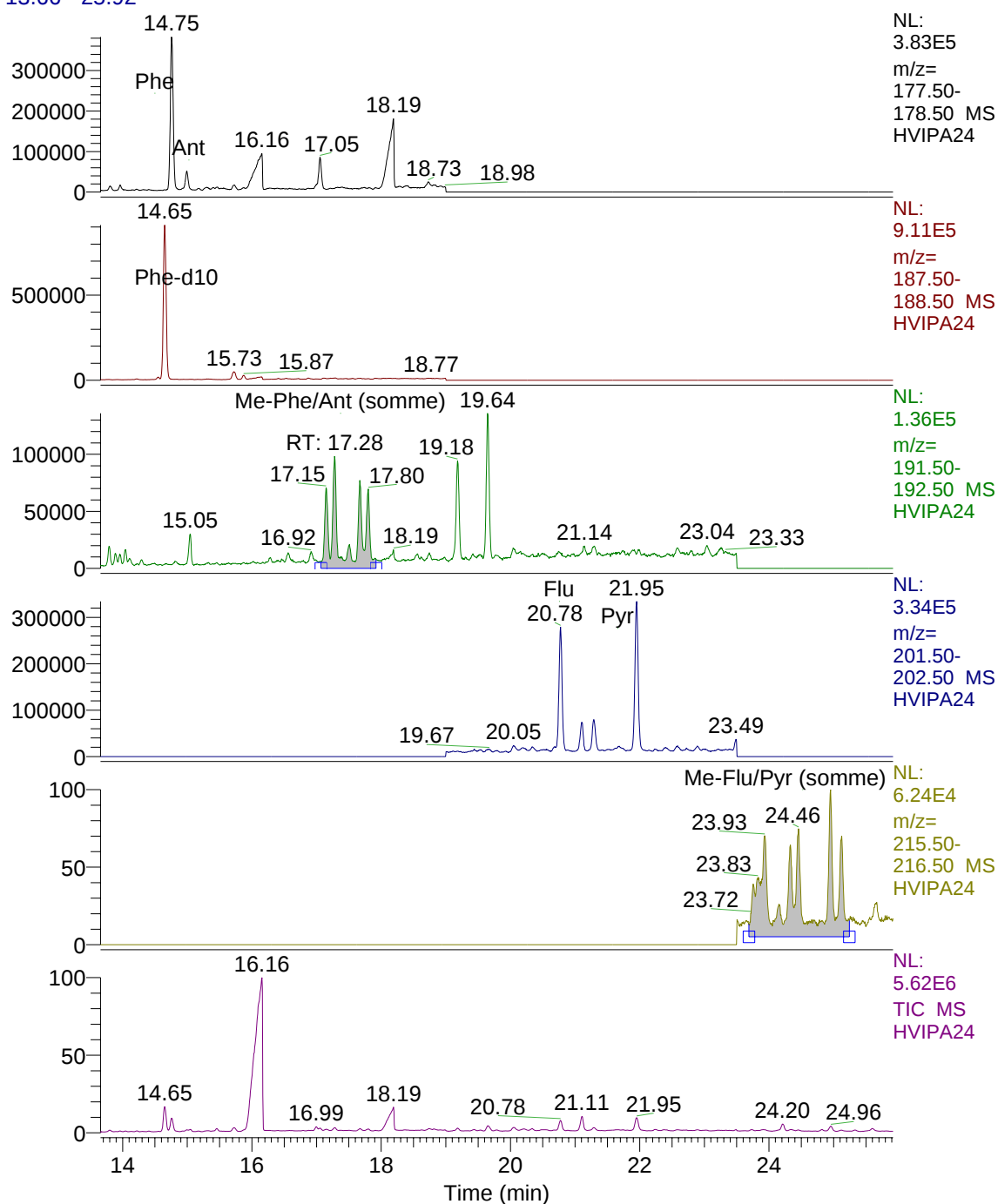


Fig. V.5 : Chromatogramme (SIM) présentant les ions caractéristiques des HAPs méthylés (Phe : phénanthrène, Ant : anthracène, Me-Phe/Ant (somme): somme de phénanthrène méthylés et anthracène méthylés, Flu : fluoranthène, Pyr : pyrène, Me-Flu/Pyr : somme de fluoranthène méthyles et pyrène méthylés).

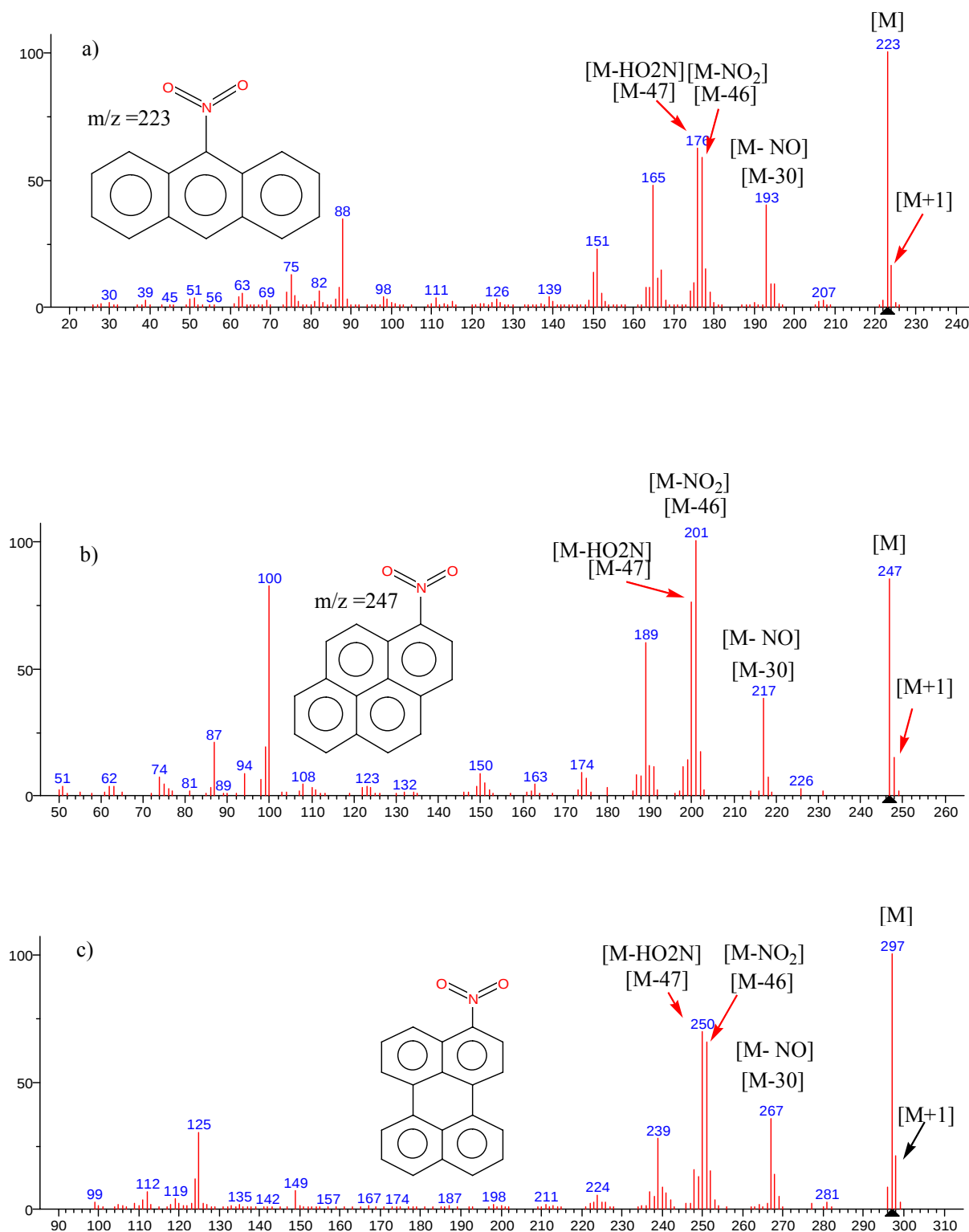


Fig. V.6 : Spectres de masse montrant les pics caractéristiques des NHAPs
(a: 9-nitroanthracène, b: 1 nitropyrène, c: 3-nitroperylène)

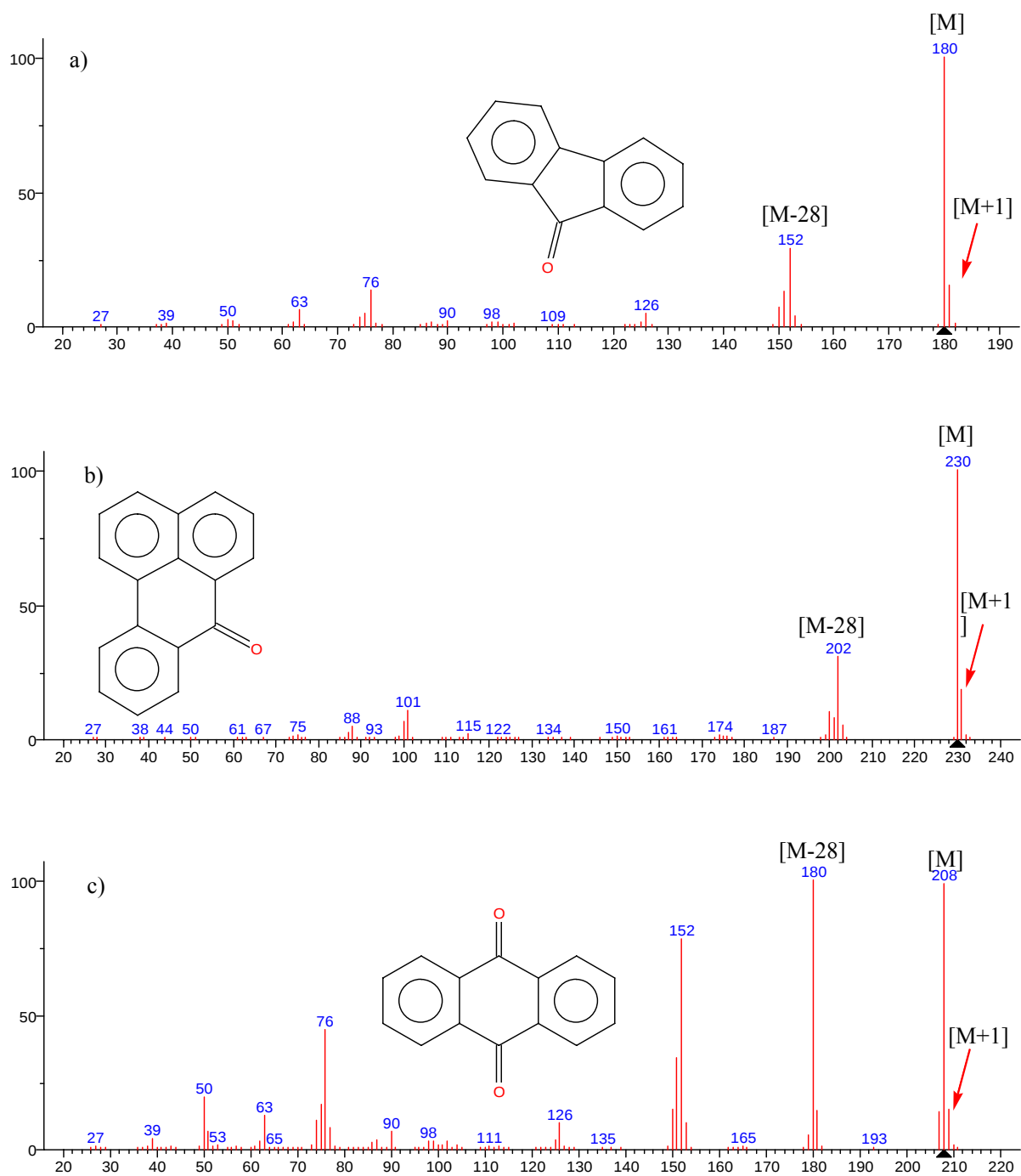


Fig. V.7 : Spectres de masse montrant les pics caractéristiques des OHAPs

(a: fluorénone, b: benzanthrone, c: anthraquinone)

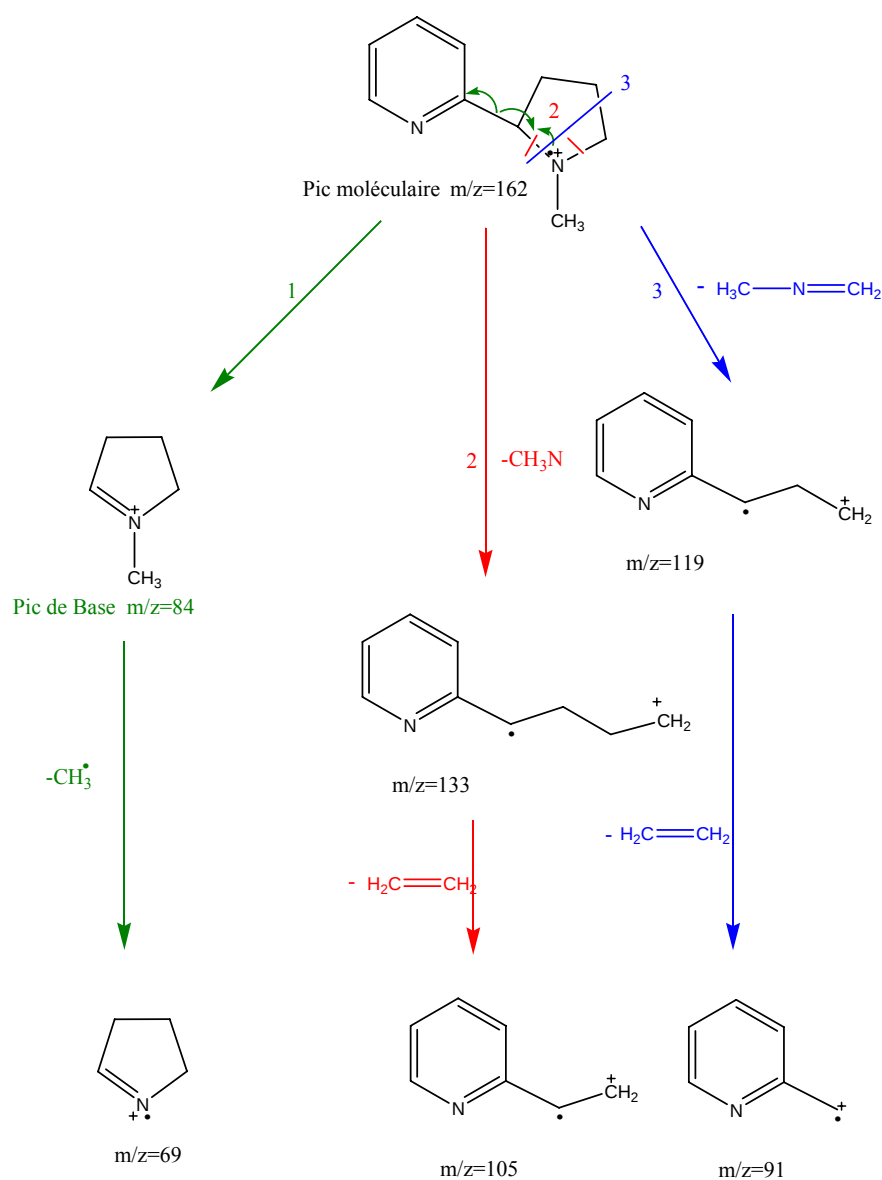
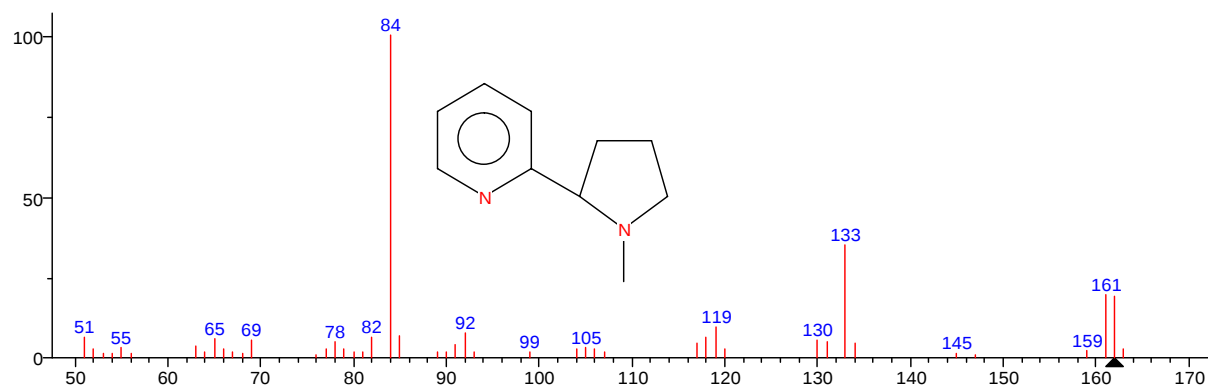


Fig. V.8 : Spectre de masse et quelques mécanismes de fragmentation proposés pour la nicotine.

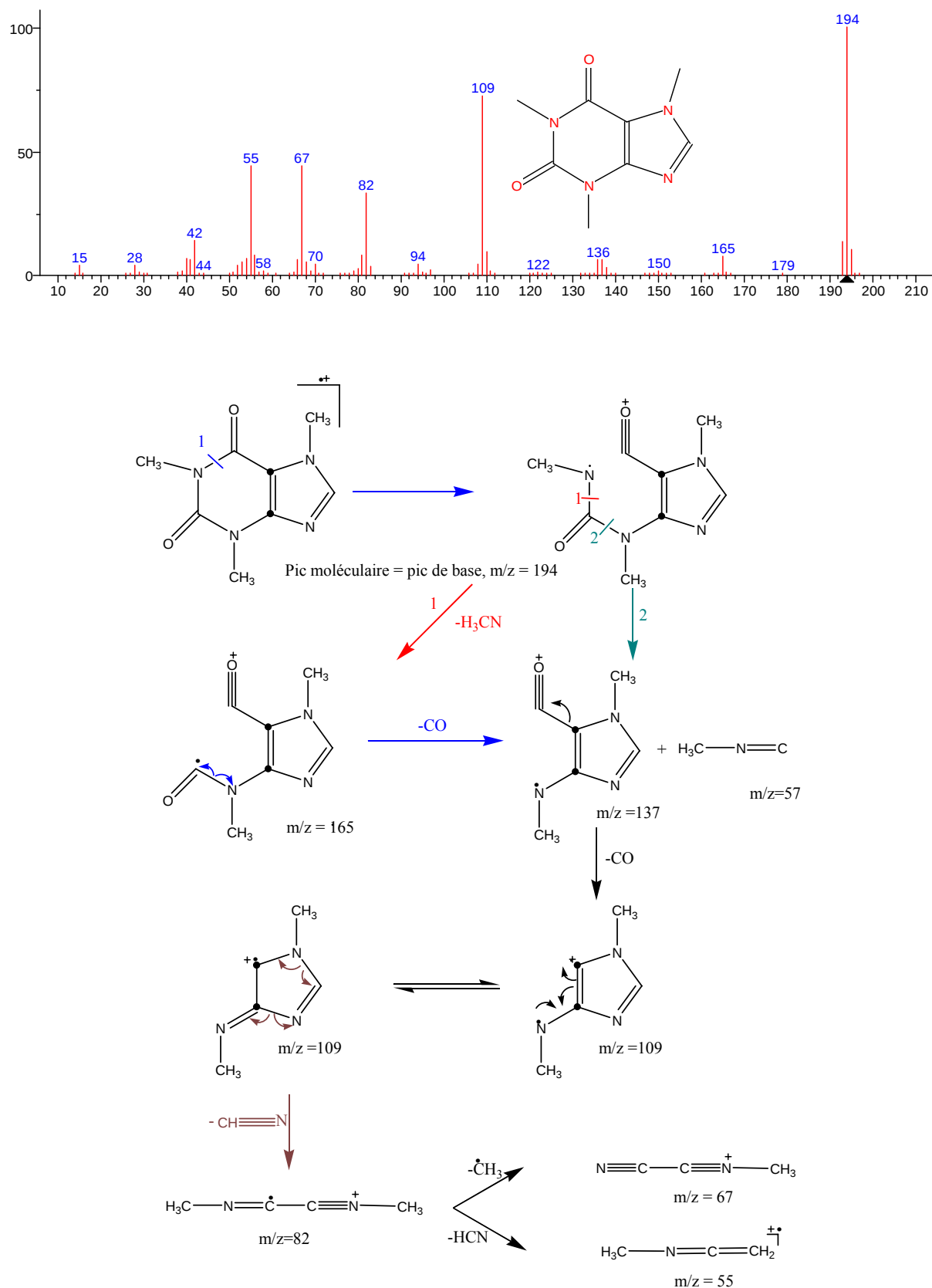


Fig. V.9 : Spectre de masse et quelques mécanismes de fragmentation proposés pour la caféine.

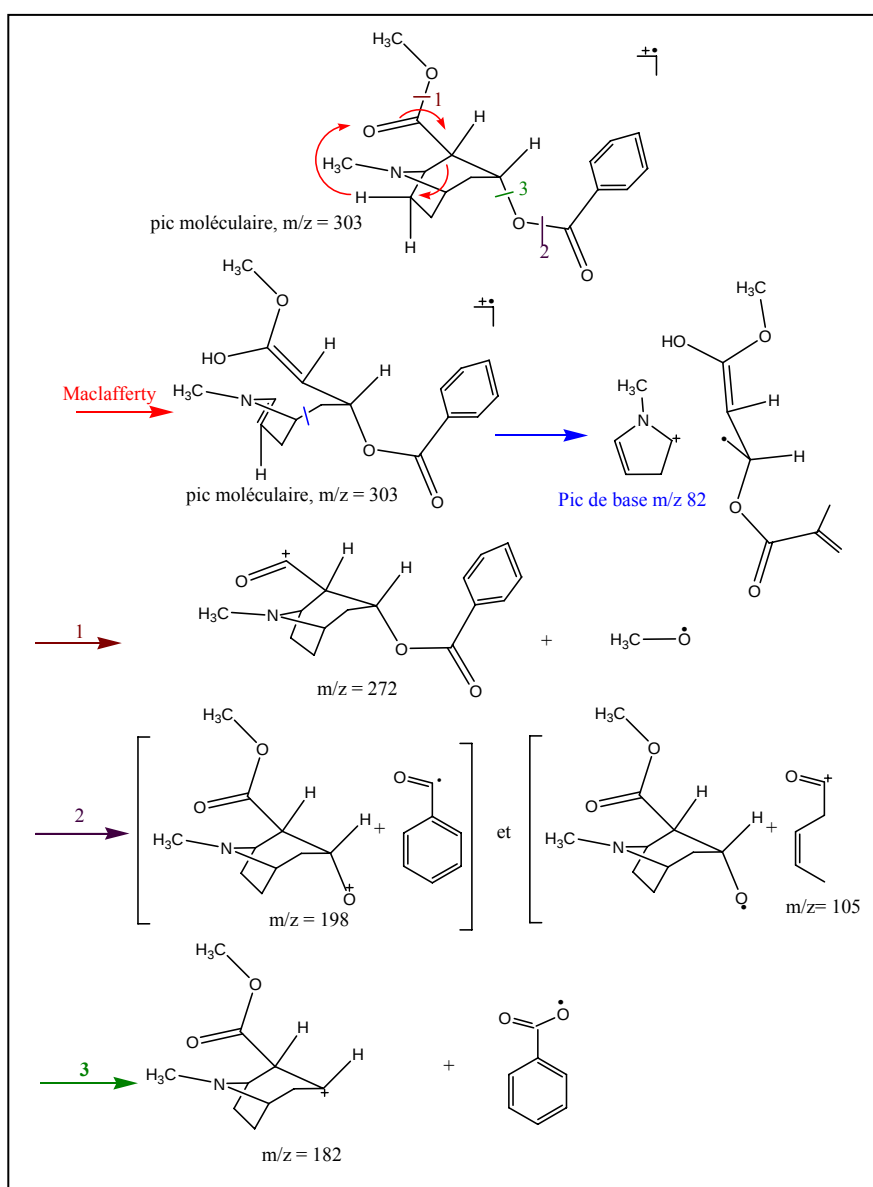
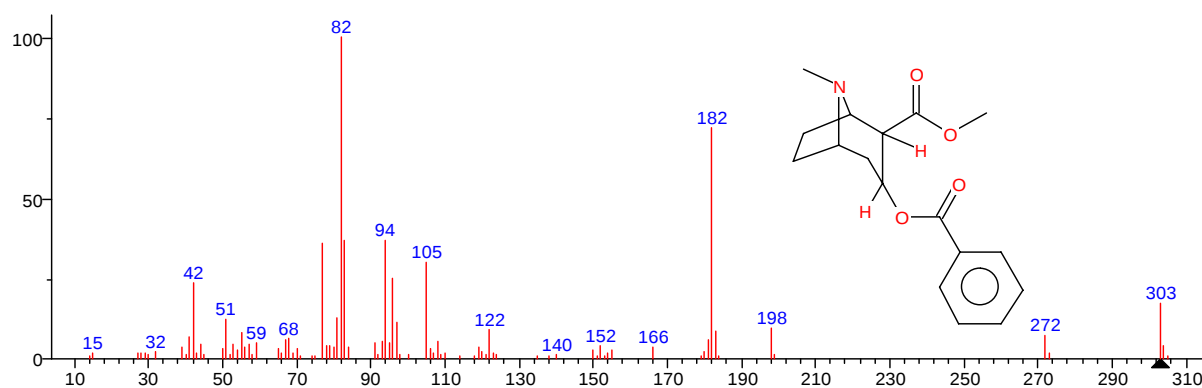


Fig. V.10 : Spectre de masse et quelques mécanismes de fragmentation proposés pour la cocaïne.

RT: 8.95 - 20.66

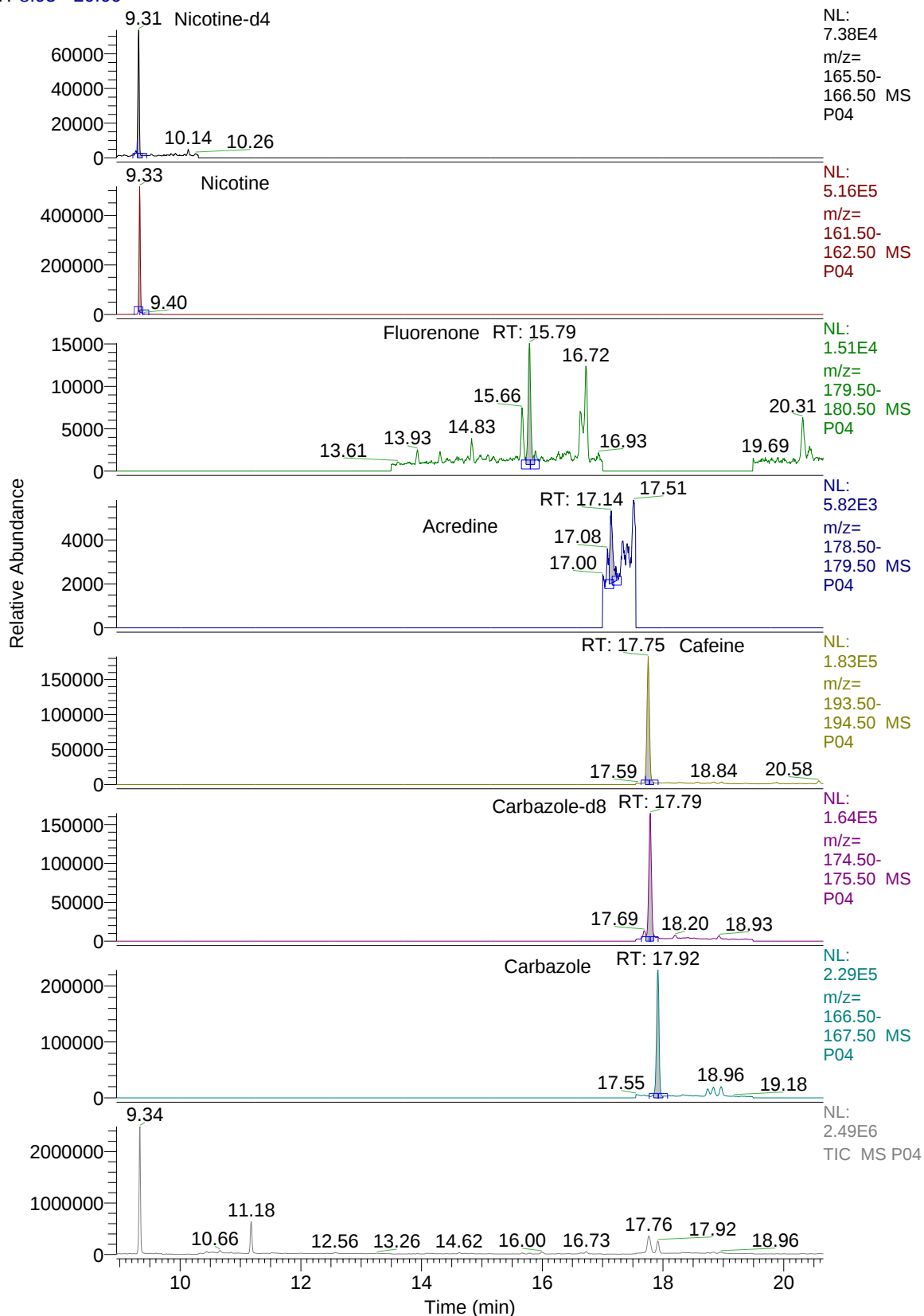


Fig. V.11 : Chromatogrammes (SIM) de quelques composés identifiés dans la fraction polaire.

Tableau V.1 : Temps de rétention des *n*-alcanes identifiés.

Composés	Symbole	Formule	tr (min)
Tétradécane deutéré	<i>n</i> -C ₁₄ -d	C ₁₄ D ₃₀	6,29
Tétradécane	<i>n</i> -C ₁₄	C ₁₄ H ₃₀	6,46
Pentadécane	<i>n</i> -C ₁₅	C ₁₅ H ₃₂	7,18
Hexadécane deutéré	<i>n</i> -C ₁₆ -d	C ₁₆ D ₃₄	7,92
Hexadécane	<i>n</i> -C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄	8,2
Heptadécane	<i>n</i> -C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	9,54
Octadécane	<i>n</i> -C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	11,09
Nonadécane	<i>n</i> -C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	12,92
Eicosane deutéré	<i>n</i> -C ₂₀ -d	C ₂₀ D ₄₂	14,31
Eicosane	<i>n</i> -C ₂₀	C ₂₀ H ₄₂	14,92
Héniacosane	<i>n</i> -C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	17,03
Docosane	<i>n</i> -C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆	19,2
Tricosane	<i>n</i> -C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	21,36
Tétracosane deutéré	<i>n</i> -C ₂₄ -d	C ₂₄ D ₅₀	22,68
Tétracosane	<i>n</i> -C ₂₄	C ₂₄ H ₅₀	23,51
Pentacosane	<i>n</i> -C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	25,61
Héxacosane	<i>n</i> -C ₂₆	C ₂₆ H ₅₄	27,67
Heptacosane	<i>n</i> -C ₂₇	C ₂₇ H ₅₆	29,67
Octacosane	<i>n</i> -C ₂₈	C ₂₈ H ₅₈	31,61
Nonacosane	<i>n</i> -C ₂₉	C ₂₉ H ₆₀	33,49
Tricontène deutéré	<i>n</i> -C ₃₀ -d	C ₃₀ D ₆₂	34,38
Tricontène	<i>n</i> -C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂	35,31
Hentriacontane	<i>n</i> -C ₃₁	C ₃₁ H ₆₄	37,08
Dotriacontène	<i>n</i> -C ₃₂	C ₃₂ H ₆₆	38,81
Tritriacontène	<i>n</i> -C ₃₃	C ₃₃ H ₆₈	40,48
Tétratriacontane	<i>n</i> -C ₃₄	C ₃₄ H ₇₀	42,1
Pentatriacontane	<i>n</i> -C ₃₅	C ₃₅ H ₇₂	43,82
Héxatriacontane	<i>n</i> -C ₃₆	C ₃₆ H ₇₄	45,87

Tableau V.2 : Temps de rétention et ions caractéristiques des acides identifiés

Composés	Symbole	Formule*	Ions caractéristiques	tr (min)
Acide succinique	Suc	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	101,143	7,87
Acide décanoïque - deutéré	A _{10-d}	C ₁₃ H ₇ D ₁₉ O ₂	105,119, 233	7,92
Acide décanoïque	A ₁₀	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	102, 115, 214	7,96
Acide undécanoïque	A ₁₁	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	102, 115, 228	8,91
Acide glutarique	Glu	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	115,157	8,98
Acide dodécanoïque- deutéré	A _{12-d}	C ₁₅ H ₇ D ₂₃ O ₂	105, 119, 265	9,93
Acide dodécanoïque	A ₁₂	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	102, 115, 242	10,03
Acide adipique	Adp	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	129,171	10,36
Acide phtalique	Pha	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	149,177	11,28
Acide tridécanoïque	A ₁₃	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	102, 115, 256	11,36
Acide tétradécanoïque- deutéré	A _{14-d}	C ₁₇ H ₇ D ₂₇ O ₂	105, 119, 297	12,66
Acide tétradécanoïque	A ₁₄	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	102, 115, 270	12,86
Acide pentadécanoïque	A ₁₅	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	102, 115, 284	14,48
Acide hexadécanoïque- deutéré	A _{16-d}	C ₁₉ H ₇ D ₃₁ O ₂	105, 119,329	15,91
Acide hexadécanoïque	A ₁₆	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	102, 115, 298	16,17
Acide héptadécanoïque	A ₁₇	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	102, 115, 312	17,91
Acide octadécanoïque- deutéré	A _{18-d}	C ₂₁ H ₇ D ₃₅ O ₂	105, 119, 361	19,35
Acide octadécanoïque	A ₁₈	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	102, 115, 326	19,64
Acide nonadécanoïque	A ₁₉	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	102, 115, 340	21,38
Acide ecosanoïque	A ₂₀	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	102, 115, 354	23,07
Acide heneicosanoïque	A ₂₁	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	102, 115, 368	24,75
Acide docosanoïque- deutéré	A _{22-d}	C ₂₅ H ₇ D ₄₃ O ₂	105, 119, 425	25,98
Acide docosanoïque	A ₂₂	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	102, 115, 382	26,34
Acide tricosanoïque	A ₂₃	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	102, 115, 396	27,90
Acide tétracosanoïque	A ₂₄	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	102, 115, 410	29,44
Acide pentacosanïque	A ₂₅	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	102, 115, 424	30,87
Acide hexacosanoïque	A ₂₆	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	102, 115, 438	32,35
Acide héptacosanoïque	A ₂₇	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	102, 115, 452	33,72
Acide octacosanoïque	A ₂₈	C ₃₁ H ₆₂ O ₂	102, 115, 466	35,09
Acide nonacosanoïque	A ₂₉	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	102, 115, 480	36,42
Acide triacontanoïque	A ₃₀	C ₃₃ H ₆₆ O ₂	102, 115, 494	37,72

*: Formule chimique correspondant aux esters propylés des acides.

Tableau V.3 : Temps de rétention et ions caractéristiques des HAPs identifiés

Composés	Symbole	Formule	Ions caractéristiques	tr (min)
Naphtalène- deutéré	NAP-d8	C ₈ D ₈	136, 134, 138	5,88
Naphtalène	NAP	C ₈ H ₈	128, 127, 129	5,90
Acenaphtylène	ACY	C ₁₂ H ₈	152, 151, 153	8,86
Acénaphène- deutéré	ACE-d10	C ₁₂ D ₁₀	164, 162, 166	9,30
Acénaphène	ACE	C ₁₂ H ₁₀	154, 153, 155	9,40
Fluorène	FL	C ₁₃ H ₁₀	166, 165, 167	11,07
Phenanthrène- deutéré	Phe-d10	C ₁₄ D ₁₀	188, 186, 189	14,89
Phenanthrène	Phe	C ₁₄ H ₁₀	178, 177, 179	15,00
Anthracène	Ant	C ₁₄ H ₁₀	178, 177, 179	15,21
Méthyl – phenanthrène/ anthracène (Σ)	Me-Phe/Ant	C ₁₅ H ₁₂	192, 177, 193	17,57-19,75
Fluoranthène	Flu	C ₁₆ H ₁₀	202, 201, 203	21,10
Pyrène	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202, 201, 203	22,25
Méthylfluoranthène/ pyrène(Σ)	Me-Flu/ Pyr	C ₁₇ H ₁₂	216, 201, 217	23,65-25,28
Benzo(c)phénanthrène	BcPhe	C ₁₈ H ₁₀	226, 225, 227	28,05
Cyclopenta-pyrène	CPP	C ₁₈ H ₁₀	226, 225, 227	29,13
Benzo(a)anthracène	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228, 227, 229	29,22
Chrysène- deutéré	Chr-d12	C ₁₈ D ₁₂	240, 238, 242	29,30
Chrysène	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228, 227, 229	29,44
Benzo(b)fluoranthène	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	35,20
Benzo(k+j)fluoranthène	BkjF	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	35,29
Benzo(e)pyrène	BeP	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	36,65
Benzo(a)pyrène	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	36,79
Pérylène- deutéré	Pery-d12	C ₂₀ H ₁₂	264, 262, 266	37,12
Pérylène	Pery	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	37,26
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276,275,277	44,23
Dibenzo(a,h)anthracène	DahA	C ₂₂ H ₁₄	278, 277, 279	44,64
Benzo(ghi)perylène- deutéré	BghiP-d12	C ₂₂ D ₁₂	288, 286, 290	46,06
Benzo(ghi)perylène	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276, 275, 277	46,28
Dibenzo (a,l) pyrène	DBaiPY	C ₂₄ H ₁₄	302, 301, 303	60,31
Coronène- deutéré	CO-d12	C ₂₄ D ₁₂	312, 310, 314	64,32
Coronène	CO	C ₂₄ H ₁₂	300, 299, 301	64,74
Dibenzo (a,e) pyrène	DBaePY	C ₂₄ H ₁₄	302, 301, 303	65,62
Dibenz (a,i) pyrène	DBaiPY	C ₂₄ H ₁₄	302, 301, 303	67,71

Tableau V.4 : Temps de rétention et ions caractéristiques des HAPs nitrés identifiés

Composés	Symbole	Formule	Ions caractéristiques	tr (min)
9-Nitroanthracène	9NAN	C ₁₄ H ₉ NO ₂	223,193,177	22,7
2-Nitrofluoranthène	2NFA	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247, 217, 201	27,77
4-Nitropyrrène	4NPY	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247, 217, 201	31,57
1- Nitropyrrène- deutéré	1NPY-d9	C ₁₆ D ₉ NO ₂	256, 226, 212	32,3
1- Nitropyrrène	1NPY	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247, 217, 201	32,39
2- Nitropyrrène	2NPY	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247, 217, 201	32,81
7-Nitrobenzo(a)anthracène	7NBaA	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂	273, 243, 227	35,8
6-Nitrochrysène	6NCH	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂	273, 243, 227	37,5
6-Nitrobenzo(a)pyrrène	6NBaPY	C ₂₀ H ₁₁ NO ₂	297, 267, 251	45,83
3-Nitroperylène	3NPE	C ₂₀ H ₁₁ NO ₂	297, 267, 251	47,4
7-Nitrodibenzo(a,h)anthracène	7NDBAN	C ₂₀ H ₁₁ NO ₂	297, 267, 251	53,61

Tableau V.5 : Temps de rétention et ions caractéristiques des composés organiques détectés dans la fraction polaire.

Composés	Formule	Ions caractéristiques	tr (min)
Nicotine-d4	C ₁₀ H ₁₀ D ₄ N ₂	84, 166, 136	9,32
Nicotine	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	84, 162, 133	9,34
9-Fluorenone	C ₁₃ H ₈ O	180, 152, 181	15,79
Acrédine	C ₁₃ H ₉ N	179, 151, 89	17,14
Caféine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194 , 82 , 109	17,75
Carbazole-d8	C ₁₂ HD ₈ N	175, 146	17,79
Carbazole	C ₁₂ H ₉ N	167, 84, 139	17,92
Anthrone	C ₁₄ H ₁₀ O	194, 165, 139	20,28
9.10-Anthraquinone	C ₁₄ H ₈ O ₂	208, 180, 152	20,75
Cyclopenta(def)phenantrène -2- one	C ₁₅ H ₈ O	204, 176, 150	22,73
Cocaine-d3	C ₁₇ H ₁₈ D ₃ NO ₄	185, 85, 306	26,10
Benzanthrone	C ₁₈ H ₁₂ O	230, 202	31,67
6H Benzo(c-d)pyrene-6-one	C ₂₀ H ₁₈ O	254, 226, 212	38,2

V.2.6. Qualité de la méthode

Les composés ont été quantifiés en utilisant des courbes d'étalonnage avec cinq (5) concentrations différentes et chaque injection a été répétée au moins trois (3) fois afin de calculer la moyenne du facteur de réponse. Les pertes occasionnées lors des extractions, fractionnements et injections de chaque soluté sont évaluées par rapport à son homologue deutéré lorsqu'il existe ou bien à l'étalon deutéré le plus proche ayant des propriétés physico-chimiques similaires.

Pour tous les échantillons analysés, nous avons considéré la limite de détection (LD) égale à 3 fois le signal du bruit de fond, par contre la limite de quantification (LQ) est dans la gamme oscillant entre 3 et 1000 fois la limite de détection ($LQ = 3,33 \times LD$).

Considérant le volume d'air collecté de l'ordre de 55 m^3 par échantillon et les solutions finales injectables de 100–200 μL , les limites de quantification calculées pour les alcanes et les acides alcanoniques sont de l'ordre de 0,01 à 0,05 ng m^{-3} , de 0,005 à 0,02 ng m^{-3} pour les HAPs et de 0,01 à 0,03 ng m^{-3} pour les Composés Aromatiques polycycliques (CAPs). En raison de la faible réponse des N-PAHs en mode impact électronique, nous avons été contraints à regrouper les échantillons collectés mensuellement pour finalement atteindre des limites de quantification de l'ordre de 1 à 6 pg m^{-3} .

Les analyses des filtres à blanc ont révélé la présence en très faibles concentrations de quelques *n*-alcanes (jusqu'à $n\text{-C}_{18}$), du phénanthrène, du pyrène, et des acides palmitique et stéarique. Les concentrations finales des échantillons d'air ont été calculées en éliminant celles des filtres à blanc. L'incertitude de la méthode utilisée lors de cette étude n'excédait pas les 15%.

V.3. Résultats et discussion

L'analyse de plus de 50 échantillons d'aérosols collectés dans chaque site étudié a permis l'identification et la quantification de 100 composés organiques (23 *n*-alcanes, 25 acides *n*-alcanoniques, 33 HAPs, 10 N-HAPs, 6 O-HAPs, 2 azaarènes et 2 composés hétérocycliques) dans les deux endroits (Bab El-Oued et Ben Aknoun) durant la période allant du Juillet 2005 à Juin 2006 [26].

Pour mieux interpréter et valoriser les résultats obtenus, nous avons procédé au calcul des moyennes saisonnières. Le Tableau V.6 récapitule les concentrations saisonnières

moyennes pour chaque famille de composés étudiés : (la concentration totale est définie comme étant la somme de tous les composés organiques identifiés pour chaque famille).

Tableau V.6 : Concentrations saisonnières totales (ng m^{-3}) des *n*-alcanes, *n*-acides, acides dicarboxyliques, HAPs et leurs dérivés nitrés et oxygénés (N-PAHs, O-PAHs) enregistrées à Ben Aknoun (BAK) et à Bab El-Oued (BEO), 2005/2006.

	Ben Aknoun				Bab-El-Oued			
	Eté	Auto-mne	Hiver	Prin-temps	Eté	Auto-mne	Hiver	Prin-temps
<i>n</i>-Alcanes	42	63	93	60	90	118	193	138
Acides dicarboxyliques	34	44	767	974	101	342	1338	1261
<i>n</i>-Acides	292	379	1653	2175	1317	1262	2656	2596
HAPs	10,8	13,2	15,8	8,4	18,6	24,8	29,3	13,0
N- HAPs	44*	52*	12*	17*	189*	129*	25*	96*
O-HAPs	2,13	1,93	5,36	5,64	2,54	5,94	9,48	7,94

* pg m^{-3}

V.3.1. *n*-Alcanes

Vingt-cinq alcanes à chaîne linéaire allant de C_{14} à C_{38} ont pu être identifiés dans la fraction apolaire des aérosols de Ben Aknoun (BAK) et de Bab El-Oued (BEO). En raison de la volatilité importantes dans les conditions ambiantes du tétradécane (C_{14}) et pentadécane (C_{15}), et de la limite de quantification (LQ) élevé du héptatriacontane (C_{37}) et l'octatriacontane (C_{38}), la quantification a été limitée aux homologues C_{16} – C_{36} . Les concentrations moyennes saisonnières des alcanes individuelles sont présentées dans Tableau V.7.

Tableau V.7 : Concentrations moyennes saisonnières des *n*-alcane (ng m⁻³), 2005/2006.

	Ben Aknoun				Bab El-Oued			
	Eté	Auto- mne	Hiver	Print- emps	Eté	Aut- omne	Hiver	Print- emps
<i>n</i> -C16	0,8	3,8	1,8	3,2	4,1	3,5	2,6	1,8
<i>n</i> -C17	0,4	2,7	3,7	1,8	4,4	2,4	0,5	0,7
<i>n</i> -C18	1,5	5,9	4,2	4,3	7,3	3,8	2,1	0,6
<i>n</i> -C19	0,3	2,6	2,7	1,7	2,7	1,5	1,5	0,8
<i>n</i> -C20	1,7	6,3	4,3	2,0	5,5	1,8	2,7	1,1
<i>n</i> -C21	2,4	3,9	2,7	0,6	4,3	0,7	2,3	1,7
<i>n</i> -C22	3,4	4,6	3,2	1,2	2,7	3,5	4,6	2,2
<i>n</i> -C23	2,6	3,7	6,0	1,4	2,1	1,2	5,3	3,2
<i>n</i> -C24	3,5	3,4	6,7	2,1	6,5	2,4	8,8	4,3
<i>n</i> -C25	2,6	3,3	5,9	1,5	5,3	8,3	10,4	5,2
<i>n</i> -C26	2,9	2,8	4,2	2,9	5,9	7,4	12,2	6,0
<i>n</i> -C27	3,3	3,4	4,8	3,2	5,6	6,0	16,0	9,1
<i>n</i> -C28	2,4	3,5	5,6	4,0	6,2	12,9	17,1	14,1
<i>n</i> -C29	4,0	4,2	7,6	6,2	7,6	16,0	20,0	20,6
<i>n</i> -C30	3,2	3,4	6,4	4,7	6,0	12,3	20,0	17,2
<i>n</i> -C31	2,8	1,9	8,4	6,2	7,4	14,1	21,9	18,1
<i>n</i> -C32	1,7	1,8	5,4	4,4	3,3	8,9	18,4	12,8
<i>n</i> -C33	1,2	1,3	3,8	2,6	2,2	7,0	10,7	8,4
<i>n</i> -C34	0,5	0,6	2,8	1,8	1,0	2,1	6,4	4,6
<i>n</i> -C35	0,3	0,3	2,1	2,7	0,2	1,2	5,1	3,5
<i>n</i> -C36	0,2	0,1	1,1	1,7	0,0	1,1	4,5	2,1
Total	42	63	93	60	90	118	193	138
<i>CPI</i> ₂₅	1,15	1,06	1,17	1,13	1,12	1,16	1,04	1,12
%WNA	13,3	13,1	10,0	14,4	15,0	16,2	5,7	6,1

Les concentrations totales de ces polluants variaient de 42 ng m⁻³ à 94 ng m⁻³ et de 90 à 193 ng m⁻³ à BAK et BEO, respectivement. Les teneurs des *n*-alcane étaient continuellement plus importantes à BEO qu'à BAK. Cette différence peut être expliquée par la topographie des deux sites. En effet en plus d'un trafic routier très dense, BEO est l'un des quartiers les plus urbanisés d'Alger ce qui défavorise la dispersion des polluants. Il est intéressant de noter que les niveaux des *n*-alcane recensés à BEO sont nettement plus élevés que ceux enregistrés précédemment à Alger centre en 1998 (14-92 ng m⁻³) [17]. Ils sont, toutefois, de même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la zone industrielles de Prato en

Italie ($37\text{-}205\text{ ng m}^{-3}$) [27] et plus bas que ceux mesurés à New Delhi (Inde) ($138\text{-}598\text{ ng m}^{-3}$) [28] et à Qingdao (Chine) ($53\text{-}371\text{ ng m}^{-3}$) [29].

La Fig. V.12 représente un chromatogramme obtenu en analysant un échantillon d'aérosol collecté à Bab El-oued, en hiver 2005/2006, par CG/MS. Il révèle la présence d'un mélange complexe non résolu (« UCM », Unresolved Complex Mixture) caractéristique de l'émission véhiculaire et de la combustion des corps pétroliers.

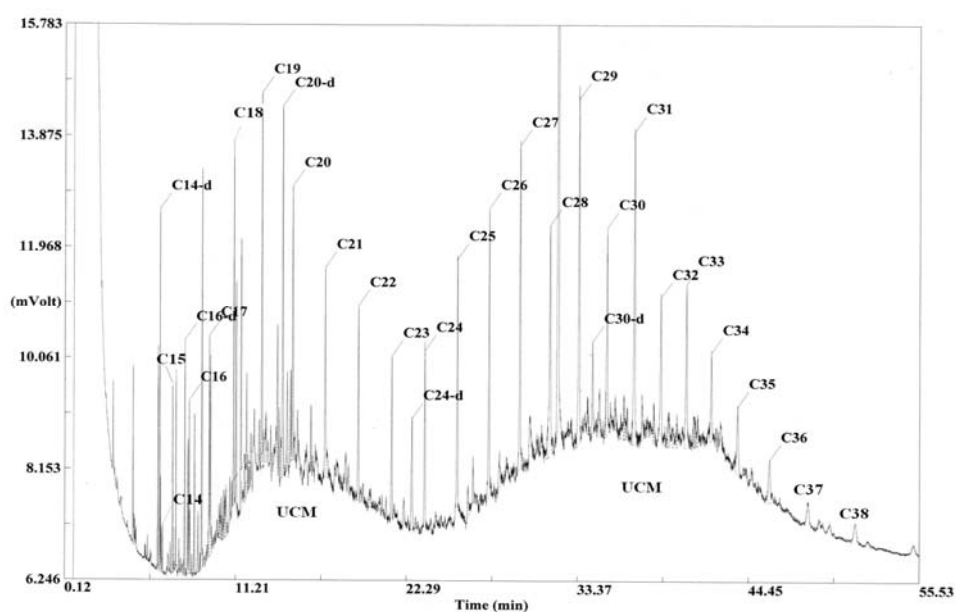


Fig. V.12 : Chromatogramme des *n*-alcanes particuliers dans l'atmosphère de Bab-El-Oued (Janvier 2006)

La Fig. V.13 montre la variation saisonnière des concentrations des *n*-alcanes dans les deux sites. Ainsi nous pouvons remarquer que les concentrations maximales sont observées en hiver pendant que les minimales sont plutôt apparues dans la saison estivale. Ces résultats s'inscrivent donc aisément dans l'archétype habituel arborant des concentrations hivernales supérieures de deux fois à celles obtenues en été [17]. Ce comportement est généralement dû aux variations de températures, de l'intensité des radiations solaires ainsi qu'aux changements de la hauteur de la couche d'inversion. Tous ces phénomènes agissent en synergie sur la dispersion, l'évaporation ou la décomposition du polluant à partir du substrat particulaire. Afin d'appuyer nos propos nous pouvons également invoquer l'importance des variations de température ambiante provoquant aussi l'évaporation des espèces organiques à partir des aérosols lors des températures estivales. En effet, il est généralement admis qu'en saison hivernale, la hauteur de la couche d'inversion est basse, empêchant ainsi la dispersion des polluants et provoquant leur accumulation sur la surface terrestre.

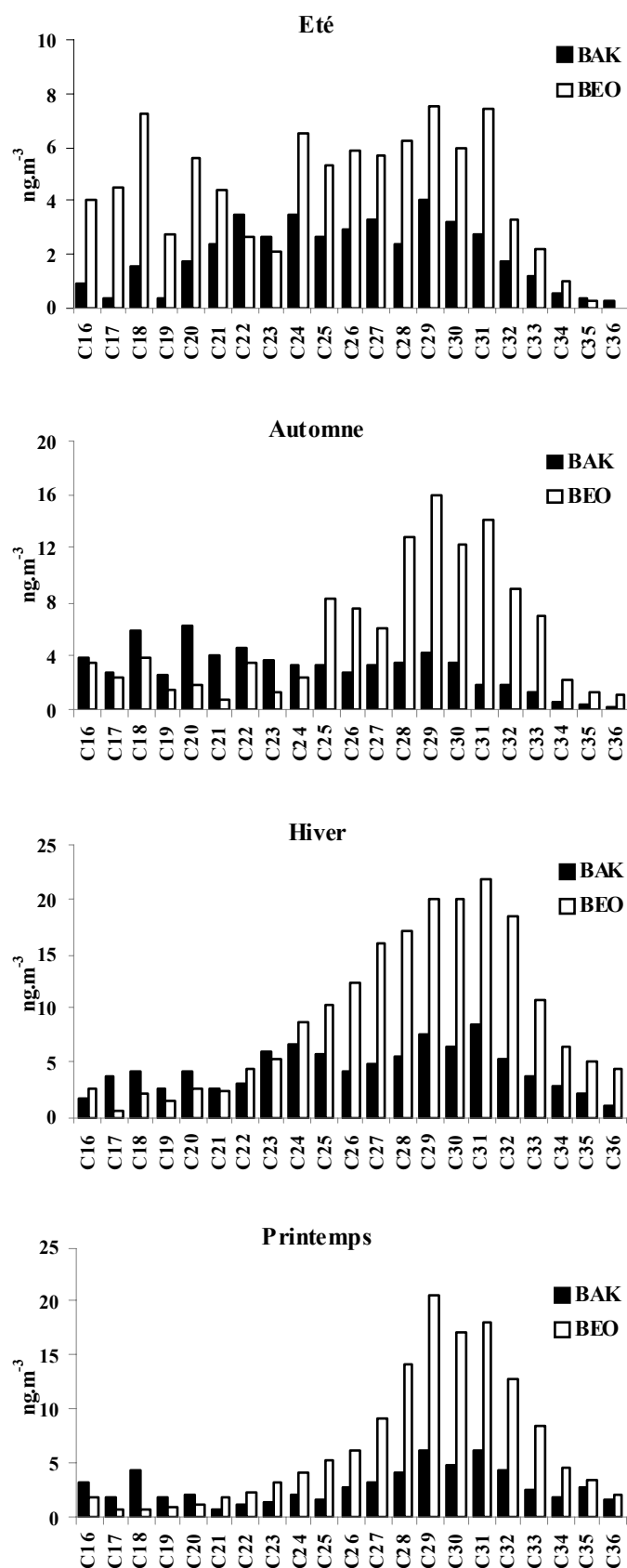


Fig. V.13 : Variation saisonnière des *n*-alcanes individuels à Ben Aknoun (BAK) et à Bab-El-Oued (BEO) (2005/2006).

Les concentrations des *n*-alcanes en printemps et en automne étaient comparables. Ceci s'explique par la similitude des situations météorologiques (transitoires) observées durant les deux saisons. En générale, les *n*-alcanes ont montré le même profil de distribution à BEO et à BAK pour la majorité des échantillons. Les rares différences de profils n'ont été constatées que pour les prélèvements effectués en automne lorsque les *n*-alcanes semi-volatiles ($C_{16}\sim C_{23}$) ont été majoritaires à BEO, alors que leur homologues lourds ($C_{24}\sim C_{34}$) l'ont été à BAK. L'influence d'une autre source d'émission durant cette période à BAK ou un changement dans le comportement des sources majoritaires pourraient justifier cette différence.

L'indice de carbone de préférence (Carbon Preference Index, CPI) est un outil de diagnostique couramment utilisé pour comprendre l'influence relative des sources naturelles et anthropiques. Le CPI se définit, pour les alcanes, comme étant le rapport entre la somme des concentrations des composés à nombre de carbones impairs et celle à nombre de carbones pairs. Ainsi, les cires végétales montrent une prédominance marquée par les alcanes impairs vis-à-vis des alcanes pairs. Le CPI associé est typiquement de l'ordre de six à huit (6 à 8), par contre les émissions véhiculaires ainsi que d'autres sources anthropogènes ne démontrent aucune prédominance des alcanes impairs vis-à-vis des alcanes pairs et leurs CPI correspondant est alors proche de 1 [30].

Dans cette étude, le CPI a été calculé en utilisant la formule (1), où C_i est la concentration de l'homologue (i) [17].

$$CPI_{25} = 0.5 * \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}}{C_{26} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{36}} \right) \dots\dots(1)$$

Un autre outil permettant de quantifier l'apport de cires végétales à la concentration totale des *n*-alcanes a été utilisé lors de cette étude, il s'agit de la concentration de l'alcane biogénique (wax- C_n). Elle est estimée par la différence entre la concentration de l'alcane C_n et la moyenne des concentrations des alcanes C_{n-1} et C_{n+1} (équation 2) [31-33]. Les valeurs de wax C_n négatives sont considérées comme des valeurs nulles.

$$WAX(C_n) = [C_n] - 0.5 \times ([C_{n+1}] + [C_{n-1}]) \dots\dots\dots(2)$$

La valeur de CPI proche de 1 ($\sim 1,1$) calculée sur toute la période d'investigation a mis en évidence l'importance de la source anthropogénique. A titre comparatif, les *n*-alcanes particuliers des autres villes méditerranéennes ont une contribution biogénique plus importante (par exemple, $CPI > 2$ à Rome, Italie) [34].

Les concentrations annuelles moyennes des *n*-alcanes provenant des cires végétales sont illustrées sur la Fig. V.14. Une nette prépondérance de l'apport anthropique peut être décelée. En effet, la source biogénique contribue à la moyenne saisonnière avec un apport d'environ 10~14% et 6~16% à BAK et à BEO, respectivement. Le nonacosane ($n\text{-C}_{29}$) et le hentriacontane ($n\text{-C}_{31}$) étaient les *n*-alcanes majoritaires de la cire végétale et leurs contribution était estimée à 20~30% pour chacun des deux composés.

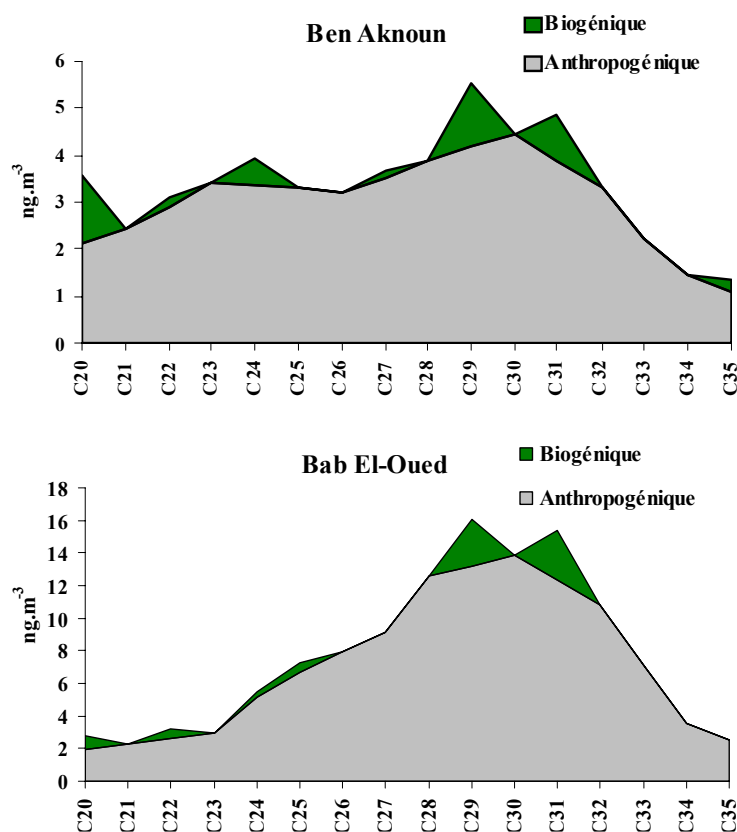


Fig. V.14 : Contributions des alcanes d'origine végétale à Ben Aknoun et à Bab-El-Oued (2005/2006)

Nous avons également utilisé un autre rapport supplémentaire afin de déterminer la nature des sources principales des *n*-alcanes. Le rapport de prédominance impair-pair (OEP : odd to even predominance) a été calculé pour chaque *n*-alcane suivant l'équation 3 [35].

Ainsi, une courbe des valeurs des OEP en fonction du nombre de carbone de chaque n -alcane a été tracée. Celle-ci est appelée *Courbe OEP* (Fig. V.15) [35].

$$\text{OEP pour } C_n = \left[\frac{C_{n-2} + 6 \times C_n + C_{n+2}}{4 \times C_{n-1} + 4 \times C_{n+1}} \right]^{(-1)^{(n-1)}} \dots\dots\dots(3)$$

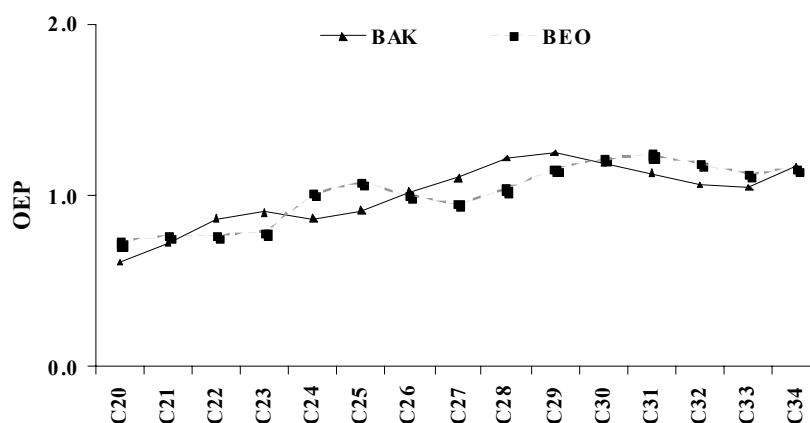


Fig. V.15 : Courbe OEP des n -alcane (moyenne annuelle).

La forme de la courbe OEP nous permet de déterminer la source des n -alcane [32,35]. La moyenne annuelle des n -alcane pour chaque site a été utilisée pour calculer les valeurs des OEP et pour tracer la courbe OEP (voir la Fig. V.15). Les profils des courbes OEP obtenues au cours de cette étude, sont semblables à celles des zones urbaines de Santiago au Chili [35] et ceux de l'île de Crète (Grèce) [32] et ont ainsi confirmé la prédominance des sources anthropogènes.

V.3.2. Acides Organiques

Les concentrations moyennes saisonnières des acides organiques mono- et dicarboxyliques mesurées à BAK et à BEO sont reportées dans le Tableau V.8. Les acides n -alcanoïques sont représentés par A_n (où n indique le nombre de carbone). L'étude a été focalisée sur les homologues $A_{12} \sim A_{30}$ des acides monocarboxyliques ainsi que sur les acides $C_3 \sim C_6$ α, ω -dicarboxyliques. Les acides organiques sont les composés majoritaires dans l'ensemble des polluants organiques identifiés et quantifiés dans la fraction organique extraite. Ils représentent jusqu'à 92% et 94% de la concentration totale de la matière organique quantifiée dans l'aérosol de BAK et BEO, respectivement.

Tableau V.8 : Moyenne saisonnière des concentrations des acides *n*-alcanoïques et dicarboxyliques (ng m⁻³), 2005/2006.

	Ben Aknoun				Bab El-Oued			
	Eté	Auto-mne	Hiver	Print-emp	Eté	Auto-mne	Hiver	Print-emp
A. succinique	6,1	11,5	113,2	70,8	15,7	122,9	68,3	77,4
A. glutarique	2,5	3,9	58,8	53,1	6,2	11,8	91,8	91,9
A. adipique	11,2	12,8	79,6	88,9	35,3	47,8	158,2	138,5
A. phtalique	14,5	15,7	515,8	761,7	44,0	159,4	1020,1	953,0
A12	27,1	31,0	67,0	34,2	115,8	91,7	103,0	116,6
A13	4,3	4,9	36,9	52,1	11,4	12,2	43,3	42,7
A14	47,8	54,6	521,0	772,7	163,8	169,9	763,3	807,5
A15	24,7	30,6	263,9	373,9	99,8	97,3	411,9	398,2
A16	118,8	153,5	446,2	542,6	512,9	493,3	748,7	704,0
A17	7,2	10,3	25,5	31,2	33,1	35,3	45,6	43,1
A18	39,5	55,8	193,4	229,3	173,9	183,0	340,5	306,9
A19	1,8	1,9	6,4	4,6	6,7	7,2	6,6	5,6
A20	4,1	6,0	13,0	17,9	23,8	24,8	24,8	27,5
A21	1,1	1,3	2,2	4,1	7,8	6,9	4,9	4,7
A22	3,5	6,2	15,5	21,0	26,6	24,1	29,5	24,4
A23	1,3	2,1	5,0	5,4	12,8	10,6	9,7	7,8
A24	5,2	9,3	25,4	31,5	48,4	42,6	45,5	39,0
A25	1,3	2,4	5,7	9,7	12,4	11,2	13,4	10,2
A26	2,8	4,9	15,1	22,9	41,7	33,2	35,2	31,1
A27	0,2	0,8	1,5	1,1	3,4	3,0	3,4	2,6
A28	1,1	2,3	4,2	10,1	14,9	12,3	12,4	12,2
A29	0,1	0,1	1,1	3,7	2,5	0,4	4,6	1,1
A30	0,4	1,2	3,9	7,6	5,8	3,3	9,2	11,3
A18/A16	0,33	0,37	0,43	0,42	0,34	0,37	0,45	0,44

La Fig. V.16 représente un chromatogramme des *n*-acides propyl esters identifiés à Bab El-oued en Janvier 2006. En premier lieu, nous pouvons remarquer que les acides monocarboxyliques du nombre pair de carbone (A₁₂, A₁₄, A₁₆ et A₁₈) sont les plus abondants. Ces quatre acides *n*-alcanoïques représentent de 73 à 80% de la somme des concentrations en acides *n*-carboxylique.

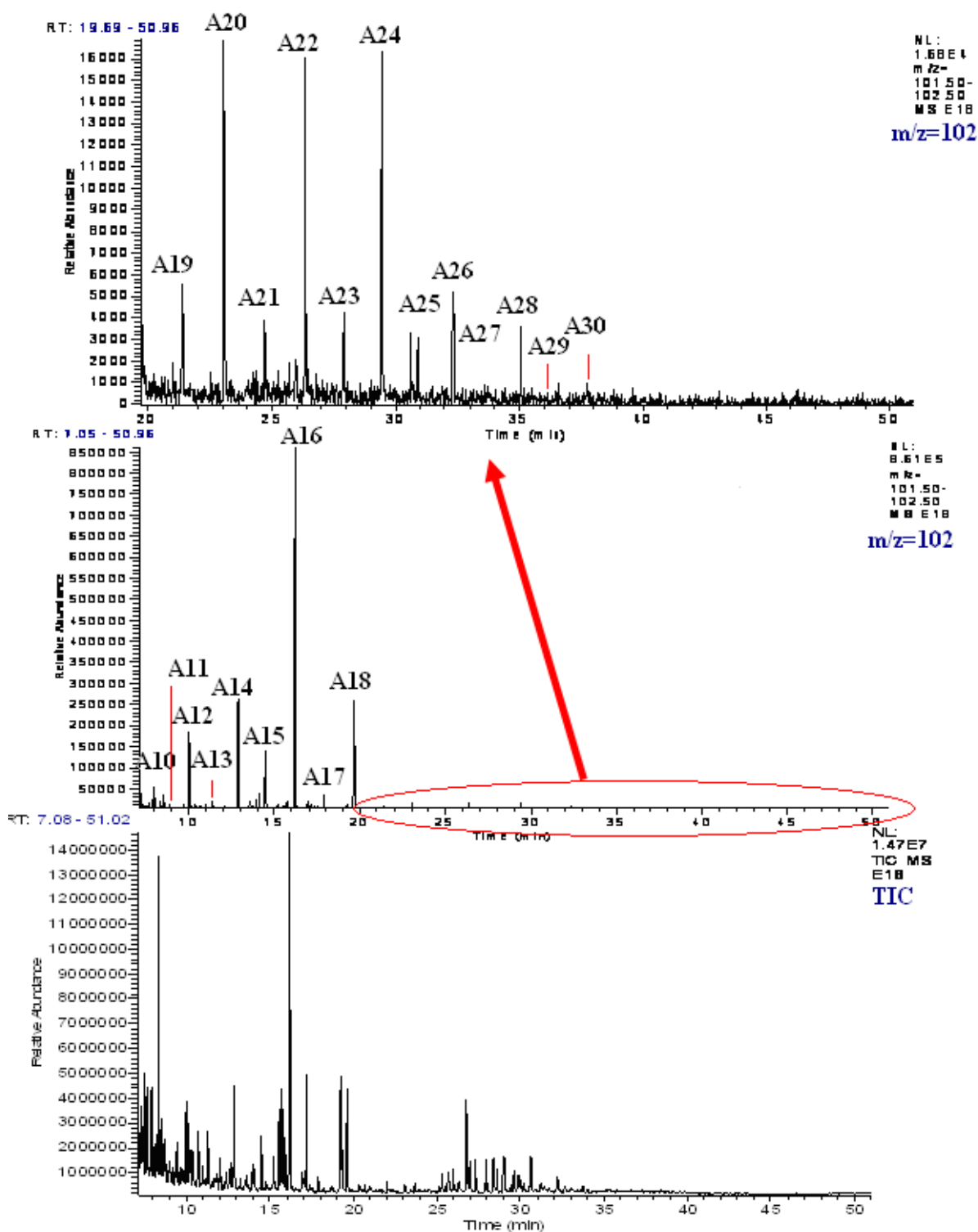


Fig. V.16 : Chromatogramme en courant ionique total des acides *n*-carboxyliques propyl esters d'un échantillon PM₁₀ collecté à Bab El-Oued en Janvier 2006.

La variation saisonnière des *n*-acides collectés à BAK et BEO est illustrée dans la Fig. V.17. L'acide hexadécanoïque (ou palmitique) était le composés majoritaire dans tous les échantillons collectés dans les deux sites. Ainsi ces concentrations ont atteint 118 ng m⁻³ en été et 542 ng m⁻³ en printemps à BAK et 493 ng m⁻³ en automne et 748 ng m⁻³ en hiver à BEO.

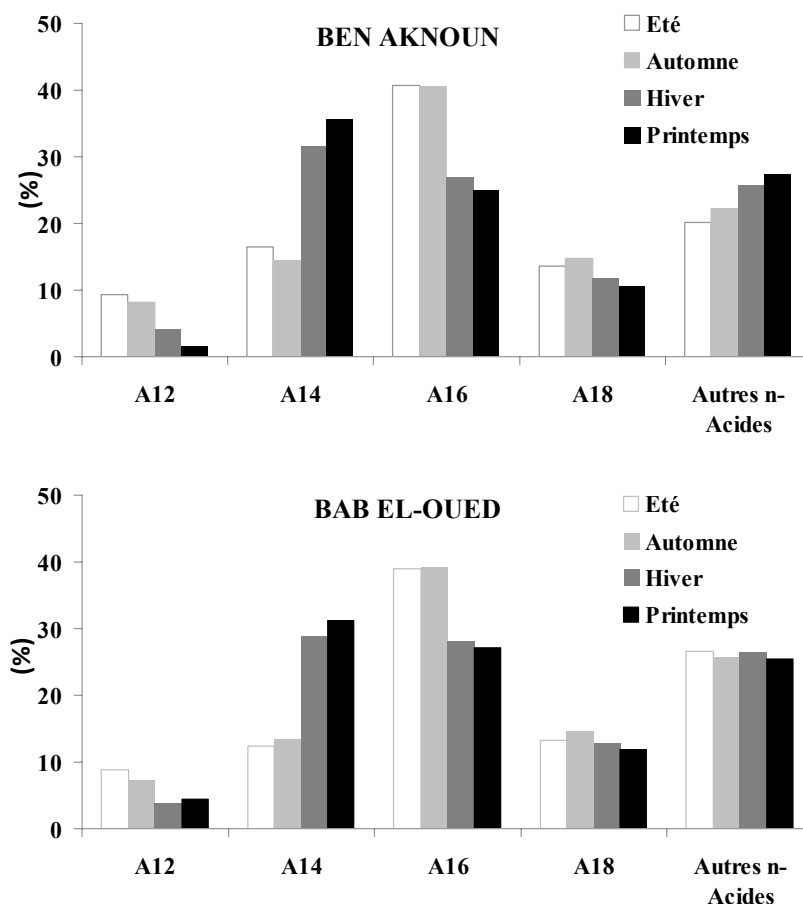


Fig. V.17 : Distribution saisonnière des acides *n*-alcanoïques (2005/2006)

Les *n*-acides ayant un nombre de carbone supérieur ou égal à 20 sont supposés provenir des cires végétales [36]. Les homologues légers prédominants dans cette étude sont probablement issus de sources microbiennes [37]. Les émissions dues aux préparations culinaires ont également été désignées comme sources des *n*-acides à courte chaîne carbonée [38]. Par contre, les acides congénères à nombre de carbone inférieur ou égal à 18 sont des constituants importants des émissions d'origine pétrolière, tels que les débris des pneus, les émissions véhiculaires et le raffinage de pétrole [39].

Le rapport des acides *n*-alcanoïques $[A_{18}] / [A_{16}]$ a été utilisé comme un indicateur de la nature des sources d'émissions. Dans cette étude, les rapports $[A_{18}] / [A_{16}]$ variaient entre 0,33 et 0,45 pour les deux sites d'échantillonnage, approchant ceux observés dans les rejets automobiles [40].

Trois acides alcanedioïques (succinique, glutarique et adipique) ainsi que l'acide phtalique ont été analysés pour la première fois à Alger. Cependant, d'autres congénères tel que l'acide α,ω -A₁₂ était sporadiquement présent à faibles concentrations. L'acide azelaïque (α,ω -A₉) était également détecté mais au dessous de la limite de quantification. Les quatre acides alcanedioïque, précédemment cités, ont été quantifiés et présentaient de fortes concentrations dans les deux sites avec des valeurs généralement plus élevées à BEO qu'à BAK. Les acides dicarboxyliques sont issus soit de l'oxydation des biopolymères et d'autres composés lipidiques (hydroxyalcanoïque), ou alors à partir de la combustion de la matière organique [36]. Ils peuvent également être formés à partir des réactions photochimiques [41]. Kawamura et Kaplan [42] ont noté que l'acide succinique est l'un des acides dicarboxyliques particuliers les plus fréquemment formés durant la combustion d'essence des véhicules, par contre les acides phtaliques proviennent aussi bien des rejets automobiles que des échantillons du sol.

V.3.3. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Le Tableau V.9 reporte les concentrations des HAPs individuels ainsi que les HAPs méthylés enregistrées à Ben Aknoun et Bab El-oued (2005/2006), ainsi que les rapports diagnostiques utilisés dans cette étude pour le but de contribuer à l'identification des différentes sources d'émissions. Les variations saisonnières des HAPs sont présentées dans la Fig. V.18.

Au même titre que les *n*-alcanes, les HAPs particuliers ont enregistré des concentrations plus élevées à BEO qu'à BAK et ont montré les mêmes profils de distribution pour toute la durée d'étude. Les HAPs prépondérants sont : le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, le chrysène, le benzo(a)fluoranthène (la somme de benzo(b)fluoranthène et benzo(k+j)fluoranthène), le benzo(e)pyrène, le benzo(a)pyrène et le coronène. Les HAPs méthylés (la somme de méthylphénanthrène/anthracène, et la somme de méthylfluoranthène/pyrène) sont également présents avec de fortes concentrations.

La concentration totale des HAPs variait de 8 à 15 ng m⁻³ à BAK et de 13 à 29 ng m⁻³ à BEO avec les maximales en hiver. Les niveaux atteints dans cette présente étude sont comparables à ceux enregistrés dans l'atmosphère de Prato, Italie (5.6-14 ng m⁻³) [43]; toutefois, ils sont inférieurs à ceux mesurés à Thessaloniki en Grèce (30,8-137 ng m⁻³) [44]. Les teneurs du benzo(a)pyrène variaient entre 0,27 et 0,44 ng m⁻³ à BAK et entre 0,31 et 0,71

ng m⁻³ à BEO. Il est important de noter que ce polluant est utilisé comme étant un représentant général des HAPs [17] et est considéré par l'organisation mondiale de la santé (OMS) comme étant un bon indicateur du pouvoir cancérigène des HAPs [22]. Heureusement pour la population de ces deux sites, les concentrations du benzo[a]pyrène sont inférieures à la valeur seuil fixée par l'OMS (1,0 ng m⁻³) [22].

Le BaPE "Benzo[a]pyrène-equivalent carcinogenic power" (le pouvoir cancérigène équivalent au benzo[a]pyrène) proposé par Cecinato et al. [45] est un indicateur de choix pour l'évaluation du pouvoir cancérigène des aérosols en tenant compte des HAPs les plus toxiques. Ce paramètre intervient comme une alternative aux indicateurs ne considérant que le benzo[a]pyrène (BaP). En effet, durant le smog photochimique, le BaP se décompose facilement dans les parcelles d'air réactives sous l'action de la lumière et des agents oxydants, sa concentration ne reflète donc pas le profil des HAPs [45]. Le BaPE est similaire au Facteur d'Equivalence Toxique " (ou TEF : Toxic Equivalent Factor) qui indique le degré de toxicité par rapport au 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*para*-dioxine, auquel une valeur de référence égale à 1 lui a été attribuée.

$$[\text{BaPE}] = [\text{BaPY}] + 0,06 * [\text{BaAN}] + 0,07 * [\text{BF}] + 0,08 * [\text{IPY}] + 0,6 * [\text{DahA}].$$

Le rapport BaPE variait de 0,41 à 0,63 ng m⁻³ à BAK et de 0,41 à 0,99 ng m⁻³ à BEO avec les maximales enregistrées en hiver pour les deux sites. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues à Alger centre [17] mais sont inférieures à celles enregistrées dans l'atmosphère de la décharge publique de Oued Smar [46] et dans l'atmosphère urbaine de Guangzhou en Chine [47].

Tableau V.9 : Concentrations moyennes saisonnières des HAPs (ng m⁻³) et quelques rapports caractéristiques, (2005/2006).

	Ben Aknoun				Bab El-Oued			
	Eté	Auto- mne	Hiver	Print- emps	Eté	Auto- mne	Hiver	Print- emps
ACY	2,35	1,84	1,18	2,06	2,79	1,26	1,59	2,26
ACE	0,71	0,65	0,30	0,06	0,28	0,83	0,61	0,24
FL	0,36	0,46	1,63	1,02	2,47	2,14	1,31	1,42
Phe	0,95	1,38	1,80	0,27	1,14	1,78	1,99	1,66
Ant	0,17	0,30	0,43	0,06	0,23	0,51	0,50	0,35
Me-PHE/AN (S)	0,43	0,69	0,16	0,15	2,04	2,54	3,18	0,09
Flu	0,27	0,45	0,29	0,36	1,22	1,18	1,54	0,62
Pyr	0,29	0,50	0,35	0,46	1,39	1,25	1,76	0,72
Me-Flu/Pyr (Σ)	0,47	0,84	2,45	0,30	1,37	3,95	4,52	0,42
BcPhe	0,03	0,11	0,32	0,11	0,36	0,73	0,92	0,14
CPP	0,10	0,40	0,13	0,11	0,08	0,24	0,25	0,18
BaA	0,55	0,68	1,13	0,19	0,60	0,88	1,32	0,87
Chr	0,39	0,49	0,98	0,18	0,38	0,59	1,18	0,88
BF	0,88	1,00	0,95	0,54	1,35	1,79	1,57	0,33
BeP	0,48	0,66	0,65	0,44	0,57	0,84	1,14	0,55
BaP	0,27	0,35	0,44	0,28	0,36	0,48	0,71	0,31
Pery	0,07	0,09	0,04	0,04	0,06	0,30	0,28	0,03
3-Me-CH	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
IcdP	0,45	0,52	0,69	0,39	0,50	0,91	1,12	0,41
DahA	0,02	0,01	n.d	n.d	0,02	0,10	n.d	n.d
BghiP	0,76	0,98	1,07	0,70	0,91	1,46	1,78	0,84
CO	0,69	0,66	0,65	0,60	0,53	0,88	1,13	0,56
DBPY (S)	0,10	0,10	0,24	0,11	0,00	0,16	0,97	0,16
TOTAL	10,78	13,16	15,85	8,42	18,65	24,81	29,35	13,02
BaPE	0,41	0,51	0,63	0,36	0,52	0,79	0,99	0,41
CPAH/TPAH	0,40	0,43	0,41	0,42	0,39	0,38	0,41	0,43
BaP/(BaP+BeP)	0,36	0,35	0,40	0,39	0,39	0,36	0,38	0,36
Flu/(Flu+Pyr)	0,48	0,47	0,45	0,44	0,47	0,48	0,47	0,46
IcdP/(IcdP+BghiP)	0,37	0,35	0,39	0,36	0,35	0,38	0,39	0,33
Phe/(phe+Ant)	0,85	0,82	0,81	0,81	0,83	0,78	0,80	0,83
BaP/BghiP	0,35	0,36	0,41	0,40	0,38	0,33	0,40	0,36

n.d.: n'est pas détecté

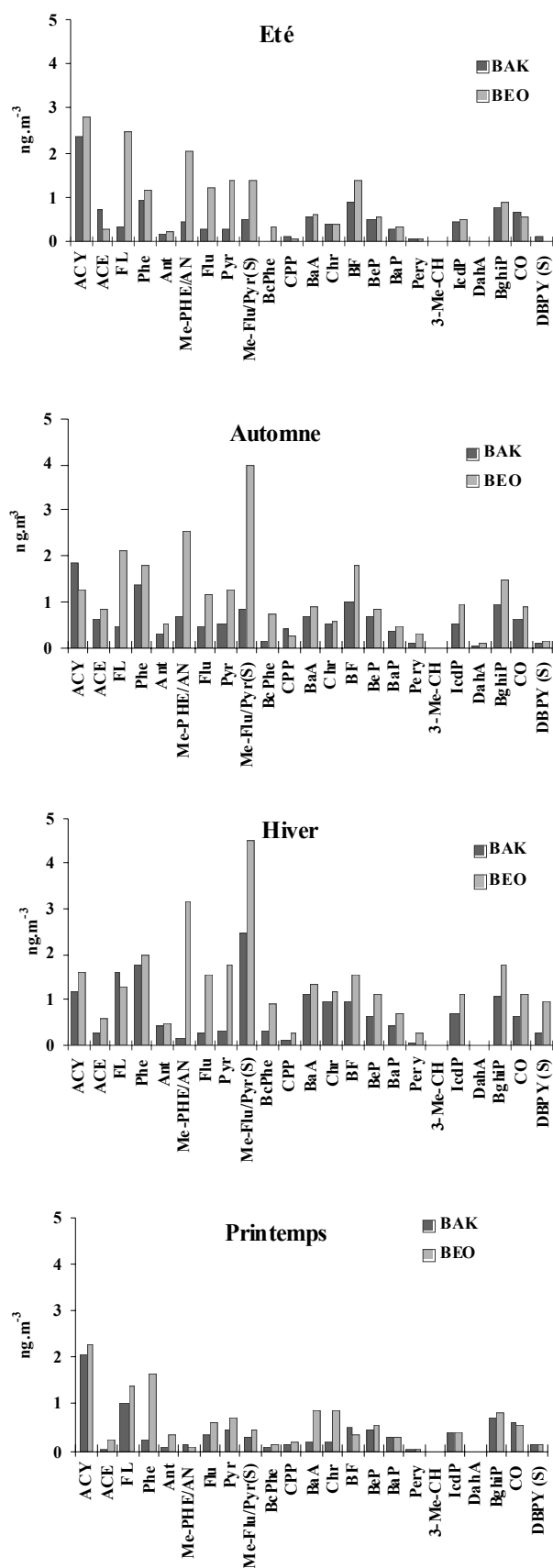


Fig. V.18 : Variations saisonnières des HAPs individuels à Ben Aknoun et à Bab-El-Oued (2005/2006).

Pour mieux comprendre l'influence des sources d'émission en fonction des saisons, une étude des différents rapports entre les concentrations des HAPs a été effectuée. Dans la littérature, un grand nombre d'auteurs avaient calculé différents rapports dont les valeurs sont spécifiques à une certaine catégorie de sources.

L'utilité d'un rapport est basée sur le lien unique entre ce dernier avec la source particulière d'émission ainsi qu'avec la réactivité chimique des composés en question. Certains auteurs ont critiqué cette méthode de détermination des sources du fait que les concentrations des HAPs dans l'atmosphère ne reflètent pas leurs réelles valeurs au moment de l'émission et sont influencés par les conditions atmosphériques [48,49]. Cependant, les HAPs ayant une volatilité et une inertie chimique semblable nous permettent de distinguer entre les particules issues de la combustion des carburants pétrochimiques de celle dues à la combustion de bois et charbon.

Le rapport phénanthrène/(Phénanthrène+Anthracène) ($[Phe]/([Phe] + [Ant])$) a été employé pour distinguer les émissions pétrogéniques de celles issues de la combustion des biomasses. Pour nos échantillons, ce rapport a atteint $0,83 \pm 0,03$ ce qui signifie que ces HAPs sont essentiellement émis par la combustion des combustibles fossiles (valeur guide du rapport est supérieure à 0,7) [45].

Le rapport du benzo(a)pyrène/benzo(ghi)perylene ($[BaP]/[BghiP]$) a été utilisé pour différencier les émissions issues des échappements automobiles de celles de la combustion de charbon. Des valeurs dans le domaine de 0,3~0,44 sont attribuées aux émissions automobiles et des valeurs de 0,9 ~6,6 à la combustion de charbon [51]. Pour les deux sites étudiés, le rapport $[BaP]/[BghiP]$ était de $0,37 \pm 0,05$ ce qui souligne l'importance des émissions véhiculaires.

Rogge et al. [5] ont proposé un rapport mettant en jeu la somme de neuf (9) HAPs non alkylés (CHAPs) issus principalement de la combustion (Le phénanthrène [PHE], l'anthracène [ANT], le fluoranthène [FA], le pyrène [PY], le benzo(a)anthracène [BaAN], le chrysène [CHR], le benzo(b)fluoranthène [BbFA], le benzo(e)pyrène [BaPY] et le benzo(ghi)perylene [BPE]) et la concentration totale des HAPs (CPAHs/TPAHs). Le rôle de ce rapport est de distinguer entre les particules issues des camions et engins utilisant le diesel (0,30), les véhicules sans pot catalytique (0,41) et les véhicules avec pot catalytique (0,51)

[5]. Cecinato et al. [51] ont proposé des valeurs de [CPAHs]/[TPAHs] avoisinant les 0,8-0,9 pour différencier les particules issues de la combustion de charbon. Les valeurs de ce rapport calculées pour l'aérosol d'Alger sont égales à $0,41 \pm 0,02$ pour les deux sites, indiquant que les automobiles non équipées de pot catalytique sont les sources les plus importantes des HAPs.

Plusieurs études ont conclu que le rapport entre l'indeno[1,2,3-cd]pyrène et la somme de ce dernier avec le benzo[ghi]pérylène ($[IcdP]/([IcdP] + [BghiP])$) dépend de la source de combustion. Les valeurs de ce rapport sont de 0,18 pour les moteurs à essence, 0,37 pour les moteurs à gasoil [33,35,52,53], 0,56 pour le charbon [33] et 0,62 pour la combustion de bois [3]. Les valeurs obtenues dans ce travail sont de l'ordre de $0,36 \pm 0,3$ et ce, quelque soit la saison et le site, montrant l'impact des émissions des véhicules à moteur diesel. Ces résultats ont été ensuite confirmés en utilisant le rapport entre le fluoranthène et la somme de ce dernier avec le pyrène $[Flu]/([Flu] + [PY])$ où des valeurs de l'ordre de $0,46 \pm 0,02$ pour les deux sites et durant toute la période d'étude ont été obtenues [54].

Le benzo[e]pyrène (BeP) et le benzo[a]pyrène (BaP) n'étant pas indicateurs spécifiques de sources et sont émis dans l'air avec un même ratio (1:1) pour plusieurs types de combustion. Le BeP est très stable contrairement au BaP qui est l'un des polluants les plus réactifs en phase particulaire; il y a alors modification du rapport $[BaP]/([BaP] + [BeP])$ en s'éloignant de la source d'émission. En effet, BaP est enclin à la décomposition induite par la lumière solaire ainsi que par les oxydants. Ainsi, ce rapport peut être pris comme indice de vieillissement des particules en suspension dans l'air, la valeur de $[BaP]/([BaP] + [BeP]) \sim 0,5$ indique que l'aérosol est frais, ce rapport est d'autant plus faible (~ 0) que la masse d'air est âgée [54-56]. Pour les deux sites étudiés, ce rapport est dans l'ordre de $0,38 \pm 0,2$ ce qui indique qu'une légère dégradation photochimique s'était produite.

En conclusion, la combinaison de ces différents rapports a relevé l'importance des émissions véhiculaires dans l'atmosphère d'Alger.

V.3.4. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Nitrés

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés (N-HAPs) sont essentiellement adsorbés sur la surface des aérosols, à l'exception des nitro-naphtalènes qui sont présents à l'état gazeux dans l'atmosphère [57].

Dix (10) N-HAPs ont pu être recensés. Le Tableau V.10 nous résume les concentrations moyennes saisonnières (pg m^{-3}) des N-HAPs particuliers collectés à BAK et BEO. Le 9-Nitroanthracène (9-NAN) et le 2-nitrofluoranthène (2-NFA) sont les deux congénères majoritaires, avec des concentrations moyennes saisonnières pour le 9-NAN variant de 6 à 13 pg m^{-3} à BAK et de 55 à 71 pg m^{-3} à BEO. Pour les deux sites étudiés, les valeurs maximales ont été observées en été. Il est largement admis que le fluoranthène et le pyrène nitrés sont supposés provenir des émissions directes ainsi que des réactions in situ. Ils ont été également associés à la combustion d'une grande variété de matériaux, parmi lesquels nous pouvons citer : les émissions véhiculaires, le fuel ainsi que les déchets industriels et ménagés [58]. Toutefois ils sont également produits à partir des réactions photochimiques dans l'air mettant en jeu les HAPs et les photo-oxydants, principalement O_3 , NO_3 , N_2O_5 , et HNO_3 . Ces HAPs nitrés peuvent ainsi se condenser et s'adsorber sur des particules atmosphériques [17,59-62].

Des expériences en chambre de simulation réalisées sous des conditions contrôlées ont confirmé parfaitement la formation photochimique en phase gazeuse du 2-NFA et du 2-NPY et ont fourni ainsi un nouveau aperçu sur la chimie complexe conduisant à leur formation [63-66] selon laquelle le fluoranthène et le pyrène subissent premièrement une réaction d'addition de radicaux OH ou NO_3 donnant lieu respectivement aux radicaux hydroxyle ou nitratocyclodiényle (Fig. V.19). L'addition ultérieure du NO_2 dans les positions de hautes densités électroniques (positions 2, 7 et 8 pour le fluoranthène; positions 2 et 4 pour le pyrène) suivie d'une perte d'une molécule d'eau ou d'acide nitrique, conduit aux produits finaux.

Les composés 3-,8- et 7- nitrofluoranthènes ainsi que le 1-nitropyrène sont directement émis par les rejets automobiles (le 1-nitropyrène est un marqueur spécifique des particules issues des engins âgés à moteur diesel) ; par contre les : 2-nitro-fluoranthène, 2-nitropyrène et 4-nitropyrène sont d'origine secondaire (formés dans l'atmosphère suite à des réactions photochimiques des HAPs correspondants).

En saison estivale, la prédominance du 2-nitrofluoranthène par rapport au 1-nitropyrène indique que la formation des N-HAPs dans l'atmosphère est plus importante que l'émission directe des N-HAPs. La formation du 2-nitrofluoranthène dans l'air en printemps

et en hiver est très faible au point qu'il n'a pas atteint la limite de quantification pour les deux sites en printemps et à Bab El-Oued en hiver.

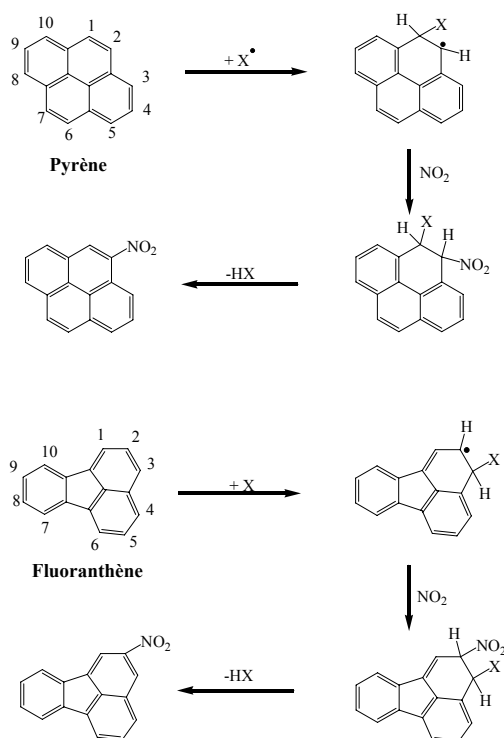


Fig. V.19 : Schéma réactionnel conduisant à la formation du 2NFA et 2N-PY dans l'atmosphère. X représente les radicaux OH ou NO₃ selon que la réaction se fait respectivement le jour ou la nuit.

Tableau V.10 : Concentrations moyennes saisonnières des N-HAPs (pg m⁻³). 2005/2006.

	Ben Aknoun				Bab-El-Oued			
	Eté	Auto-mne	Hiver	Print-emp	Eté	Auto-mne	Hiver	Print-emp
9-NANT	12,85	5,95	<LQ	<LQ	70,68	55,11	<LQ	<LQ
2-NFA	8,20	13,42	3,54	<LQ	59,59	4,69	<LQ	<LQ
4-NPY	0,17	6,38	3,73	n.d	10,13	2,19	6,64	n.d
1-NPY	0,97	1,79	1,86	11,53	4,22	4,28	2,18	88,44
2-NPY	1,49	5,58	2,01	27,50	2,74	2,91	7,53	2,26
7-NBaA	0,27	n.d	1,24	20,22	n,d	n.d	8,49	5,28
6-NCH	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
6-NBaPY	7,40	4,50	n.d	n.d	1,32	1,73	n.d	n.d
3-NPE	11,34	14,42	n.d	14,17	31,39	55,22	n.d	n.d
7-NDBAN	n.d	n.d	n.d	n.d	8,54	2,90	n.d	n.d
Total	44	52	12	73	189	129	25	96

<LQ : inférieur à la limite de quantification.

Le 6-Nitrobenzo[a]pyrène utilisé comme marqueur des émissions provenant des rejets des véhicules diesels [67] a été quantifié dans les échantillons d'été et d'automne avec des concentrations variant de 5 à 7 pg m^{-3} à BAK et de 1 à 2 pg m^{-3} à BEO. Cependant, il était inférieur à la limite de quantification en hiver et en printemps.

Les concentrations des N-HAP obtenues lors de cette étude sont plus faibles que celles enregistrées à Bruno city en République Tchèque [68], à Milan en Italie [57], à Copenhague au Danemark [69], à Birmingham en GB [67], et à Kanazawa au Japon [70].

V.3.5. Fraction polaire

Le Tableau V.11 reporte les concentrations de quelques composés organiques identifiés dans la fraction organique polaire. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux HAPs oxygénés (O-HAPs) ainsi qu'aux composés aromatiques hétérocycliques. Parmi ces composés, une attention toute particulière a été accordée à la détermination de la caféine et de la nicotine. Pendant que la nicotine est considérée par la communauté scientifique comme étant un bon marqueur de l'influence du tabagisme sur l'environnement (*Environmental Tobacco Smoke : ETS*), la caféine peut être utilisée pour étudier l'influence des émissions générées à l'intérieur des locaux sur l'air libre extérieur.

Les HAPs oxygénés sont en générale formés dans l'atmosphère au cours des réactions photochimiques mettant en jeu les HAPs et les oxydants atmosphériques tels que : l'ozone, l'oxyde de nitrogène et les radicaux d'hydroxyles [71], mais ils peuvent être également directement émis dans l'atmosphère pendant l'utilisation des plaquettes de frein des véhicules, par les véhicules non équipés par le pot catalytique, les camions et les engins [5,6,72].

Parmi les six HAPs oxygénés caractérisés dans cette étude : le fluorénone, l'anthraquinone (9,10-antracenedione) et le benzanthrone sont les O-HAPs les plus abondants et ce, dans les deux sites. L'anthraquinone variait entre 0,1 et 2,1 ng m^{-3} à BAK et 0,1 et 4,9 ng m^{-3} à BEO avec les maximales enregistrées durant la saison hivernale, ce qui implique une forte probabilité d'émission directe de ces polluants dans l'air.

Tableau V.11 : Concentrations moyennes saisonnières des O-HAPs, nicotine, caféine, acridine et carbazole (ng m^{-3}), 2005/2006.

	Ben Aknoun				Bab-El-Oued			
	Eté	Auto- mne	Hiver	Print- emps	Eté	Auto- mne	Hiver	Print- emps
Fluorénone	0,16	0,22	1,34	1,17	0,90	3,81	2,07	1,99
Nicotine	0,76	1,04	2,39	1,71	2,56	0,90	3,30	3,97
Acridine	0,03	0,00	0,29	0,44	0,00	0,00	0,42	1,66
Caféine	0,50	0,38	4,17	2,55	2,28	2,34	1,58	0,71
Carbazole	n.d	0,10	0,28	0,34	0,00	0,00	0,68	0,63
Anthrone	0,01	0,00	n.d	n.d	0,04	0,00	n.d	n.d
Anthraquinone	0,08	0,18	2,11	2,11	0,08	1,39	4,94	4,28
Cyclopenta- phenantrène-2- one	0,01	0,03	0,03	0,07	0,00	0,02	0,08	0,03
Benzanthrone	0,59	0,46	1,30	1,51	0,00	0,57	1,66	1,04
Benzopyrènone	1,29	1,04	0,58	0,79	1,52	0,14	0,74	0,61
Total	3,43	3,45	12,49	10,69	7,38	9,18	15,47	14,91

De par son importante volatilité, la nicotine est principalement présente dans l'air en phase gazeuse (90%) (dans les fumées de cigarettes) [73, 74]. En Effet, la nicotine est le composé majoritaire dans les particules fines associées aux fumées de cigarette avec un taux de 1,1 mg/cigarette [75].

Les moyennes saisonnières (Min et Max) pour la nicotine à BAK étaient de 0,76 ng m^{-3} en été et 2,39 ng m^{-3} en hiver. Elles varient de 0,90 ng m^{-3} en automne à 3,97 ng m^{-3} au printemps à BEO. La caféine présentait une variation saisonnière différente de celle de la nicotine. Ainsi, ses moyennes saisonnières (Min et Max) étaient de 0,5 ng m^{-3} en été et 4,17 ng m^{-3} en hiver à BAK, et variait de 0,71 ng m^{-3} au printemps à 2,34 ng m^{-3} en automne à BEO.

En comparant les niveaux de nicotine et de caféine à Alger avec ceux enregistrés à Rome et Milan (Italie) [76,77], nous constatons que l'aérosol d'Alger est plus riche en caféine mais contient des teneurs similaires en nicotine.

Les azaarènes sont des composés similaires aux HAPs où un atome de carbone cyclique est remplacé par un atome d'azote. Tout comme les HAPs, les azaarènes sont introduits dans l'environnement par des processus de pyrolyse et de la combustion incomplète des matières organiques. Leurs sources d'émissions sont dominées par les émissions des échappements des moteurs diesel et essence [78].

Dans l'atmosphère d'Alger, deux azaarènes (acridine et carbazole) ont été identifiés et quantifiés dans la fraction polaire de l'aérosol. Leurs concentrations étaient soit très faibles ou alors en dessous de la limite de quantification, et ce indépendamment de la saison ou du site étudié, à l'exception de l'acridine pour laquelle une moyenne saisonnière de $1,66 \text{ ng m}^{-3}$ a été enregistrée en printemps à BEO.

Dans ce travail, nous avons tenté de déceler la présence de quelques drogues psychotropes dans l'aérosol d'Alger. Aussi, nous avons focalisé notre attention sur le cannabinoïde, le tétrahydrocannabinol, la cocaïne, l'héroïne, la méthadone et l'amphétamine. Contrairement à ce qui a été observé dans d'autres villes italiennes et brésiliennes [76,77] aucun de ces composés n'a pu être détecté dans l'atmosphère d'Alger, au moins au cours de cette étude.

V.4. Conclusion

Plus d'une centaine de composés organiques ont été caractérisés dans les particules inhalables (PM_{10}) en suspension dans l'atmosphère d'Alger. L'étude menée sur deux sites distincts, à BAK et BEO, a montré que ces aérosols sont riches en acides monocarboxyliques avec un taux moyen annuel avoisinant les 68 % de toute la fraction organique extractable de l'aérosol organique (Fig. V.20).

Les informations déduites à partir des rapports diagnostiques basés sur les HAPs, des profils de distributions des *n*-alcane ainsi que de leurs CPI, montrent clairement que les aérosols inhalables d'Alger sont générés essentiellement des émissions véhiculaires.

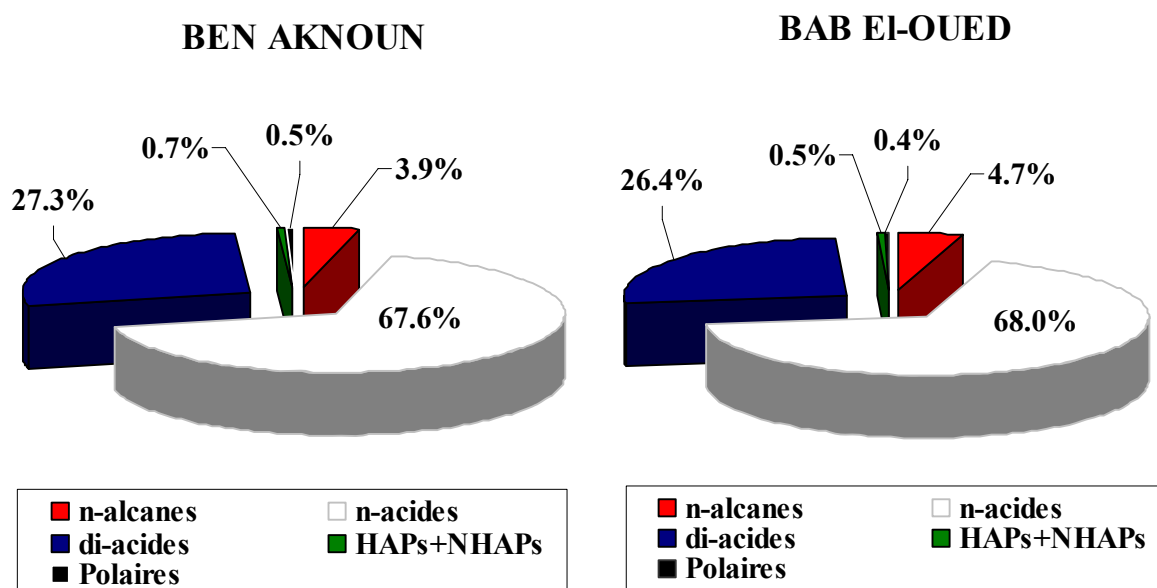


Fig. V.20 : Composition relative de chaque famille de polluants (Bab El-Oued et Ben Aknounge, 2005/2006).

La contribution des *n*-alcanes issus des cires végétales évaluée à partir du calcul de wax, n'excédait pas les 16% de la concentration totale de ces polluants dans l'aérosol d'Alger.

La présence de la nicotine dans les particules atmosphériques indique l'influence du tabagisme sur la dégradation de la qualité d'air d'Alger. Par ailleurs la présence de la caféine s'est révélée être un bon indicateur de la contribution des émissions issues des habitations et des locaux fermés.

Les concentrations maximales des *n*-alcanes, des acides et des PAHs ont toutes été enregistrées durant la saison hivernale, en raison des conditions météorologiques défavorables à la dispersion et à la dégradation des polluants caractérisant cette saison.

Références

- [1] Chow J. C., Watson J. G., Lowenthal D. H., Solomon P. A., Magliano K. L., Ziman S. D., Richards L. W. 1993. PM₁₀ and Pm2.5 compositions in California's san Joaquin Valley. *Aer. Sci. Technol.* 18, 105-128.
- [2] Nielsen T. 1996. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.* 30, 3481-3490.
- [3] Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M., Stephanou E. 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components, source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Org. Geochem.* 25, 79-96.
- [4] Rogge W. F., Mazurek M. A., Hildemann L. M., Cass G. R. 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.* 27, 1309-1330.
- [5] Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G.R., 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636-651.
- [6] Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. 1993. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as source and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1892-1904.
- [7] McDonald R. D., Zielinska B., Fujita E. M., Sagebiel J. C., Chow J. C., Watson J. G. 2000. Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2080-2091.
- [8] Mastral A.M., Callen M.S., 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3051-3057.
- [9] Simoneit B. R. T., Mazurek M. A. 1982. Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.* 16, 2139-2159.
- [10] Simoneit B. R. T., Cardoso, J. N., Robinson N. 1990. An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the South Atlantic from about 30-70°S. *Chemosphere: Global Change Science* 2, 107-122.
- [11] Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit, B. R. T. 1993. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2700-2711.

- [12] Dockery D. W., Pope C. A., Xu X., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris, B. G., Speizer F. E., 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England J. Med.* 329, 1753–1759.
- [13] Wilson W. E., Suh H. H., 1997. Fine particles and coarse particles: concentration relationship to epidemiological studies. *Wat., Air, Soil Poll.* 47, 551-581.
- [14] Pagano P., de Zaiacomo T., Scarcella E. Bruni S., Calamosca M., 1996. Mutagenic activity of total and particle-sized fraction of urban particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3512-3516.
- [15] Charlson R. J., Schwartz S. E., Hales J. M., Cess, R. D., Coakley J.A., Hansen, J. E., Hofman D.J., 1992. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255, 423-429.
- [16] Stephanou E.G, 1992. Biogenic and anthropogenic organic compounds in eolian particulates in the East Mediterranean region-I. Occurrence and origin. *Atmos. Environ.* 26A, 2821-2829.
- [17] Yassaa N., Meklati B. Y., Cecinato A., Marino F., 2001. Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: occurrence and sources. *Environ. Sci. Technol.* 35, 306-311.
- [18] Yassaa N., Meklati B.Y., Brancaleoni E., Frattoni M. Ciccioli P. 2001. Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and saharian sites of Algeria. *Atmos. Environ.* 35, 787-801.
- [19] Yassaa N., Meklati B. Y., Cecinato A., 2001. Chemical characteristics of organic aerosols in Algiers city area. Influence of a fat manufacture plant. *Atmos. Environ.* 35, 6003–6013.
- [20] Yassaa N., Cecinato A., 2005. Composition of torched crude oil organic particulate emitted by refinery and its similarity to atmospheric aerosol in the surrounding area. *Chemosphere*, 60, 1660-1666.
- [21] Yassaa N., Meklati B.Y., Cecinato A. 2005. Organic pollutants in airborne particulates of Algiers city area. Dans: Lichtfouse, E., Dudd, S., Robert, D. (Eds.), *Environmental Chemistry and Green Chemsitry*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 371-382.
- [22] WHO (World Health Organization), 2000 Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, WHO Regional Publications, European Series, No. 91. WHO, Copenhagen, pp. 92-96.

- [23] Marr L. C., Kirchstetter T. W., Harley R. A., Miguel A. H., Hering S.V., Hammond S. K. 1999. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3091–3099.
- [24] Oanh N. T. K., Reutergardh L. B., Dung, N. T. 1999. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2703–2709.
- [25] Zimmermann R, Heger H. J., Kettrup A. 1999. On-line monitoring of traces of aromatic-, phenolic-, and chlorinated components in flue gases of industrial scale incinerators and cigarette smoke by direct-inlet laser ionization mass spectrometry (REMPI-TOFMS). *Fresenius J. Anal. Chem.* 363(8), 720 –730.
- [26] Ladji R., Yassaa N., Balducci C., Cecinato A., Meklati B. Y. 2009. Annual variation of particulate organic compounds in PM10 in the urban atmosphere of Algiers. *Atmos. Res.* 92, 258-269.
- [27] Cincinelli A., Mandorlo S., Dickhut R. M., Lepri L., 2003. Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy). *Atmos. Environ.* 37, 3125–3133.
- [28] Sharma D. N., Sawant A.A., Uma R., D. R. Cocker III., 2003. Preliminary chemical characterization of particle-phase organic compounds in New Delhi, India. *Atmos. Environ.* 37, 4317–4323.
- [29] Guo Z. G., Sheng L. F., Feng J. L., Fang M., 2003. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmos. Environ.* 37, 1825–1834.
- [30] Kavouras I. G., Stephanou E. G., 2002. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere. *J. Geophys Res.* 107, NO. D8, 4069, doi:10.1029/2000JD000278, 2002.
- [31] Simoneit B. R. T. 1989. Organic matter of the troposphere V. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J. Atmos. Chem.* 8, 251-275.
- [32] Kavouras I. G., Stratigakis N., Stephanou E. G. 1998. Iso-and anteiso-alkanes: specific tracers of environmental tobacco smoke in indoor and outdoor particale-size distributed urban aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1369-1377.

- [33] Pio C. A., Alves C. A., Duarte A. C. 2001. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmos. Environ.* 35, 1365-1375.
- [34] Cecinato A., Marino F., Di Filippo P., Lepore L., Possanzini M. 1999. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *J. Chromatogr. A* 846, 255-261.
- [35] Kavouras I. G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P. 1999. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.* 33, 4977–4986.
- [36] Abas M., Simoneit B. R. T. 1996. Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: An initial study. *Atmos. Environ.*, 30, 2779–2793.
- [37] Zheng M., Wan T. S. M. Fang M., Wang F. 1997. Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong - identification, abundance and origin. *Atmos. Environ.* 31, 227–237.
- [38] Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass, G. R., 1991. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1112–1125.
- [39] Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M.A., Cass G. R., Simoneit, B. R. T. 1997. Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No 2 distillate fuel oil. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2731-2737.
- [40] Rogge W. F., Medeiros P. M., Simoneit B. R.T. 2006, Organic marker compounds for surface soil and fugitive dust from open lot dairies and cattle feedlots. *Atmos. Environ.* 40, 27–49.
- [41] Pio C. A., Alves C. A., Duarte A. C. 2001. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmos. Environ.* 35, 389-401.
- [42] Kawamura K., Kaplan I.R. 1987. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles air. *Environ. Sci. Technol.* 21, 105–110.
- [43] Cincinelli A., Del Bubba M. , Martellini T., Gambaro A., Lepri L. 2007. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere* 68, 472-478.

- [44] Manoli E., Kouras A., Samara C. 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867-878.
- [45] Cecinato A., 1997. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), benzo(a)pyrene (BaPY) and nitrated-PAH (N-PAH) in suspended particulate matter. *Annal. Chim.* 87, 483–496.
- [46] Ladji R., Yassaa N., A. Cecinato, B.Y. Meklati., 2007. Chemical characterisation and seasonal variation of particulate organic compounds in atmospheric PM10 in the biggest municipal waste landfill of Algeria. *Atmos. Res.* 86, 249-260.
- [47] Bi X. H., Sheng G. Y., Peng P. A., Chen Y. J., Zhang Z. Q., Fu J. M. 2003. Distribution of particulate- and vapor phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmos. Environ.* 37, 289–298.
- [48] Marchand N., Besombes J. L., Chevron N., Masclet P., Aymoz G., Jaffrezo J. L. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1167-1181.
- [49] Katsoyiannis A., Terzi E., Cai Q.-Y., 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for understanding of PAH sources. Is this use appropriate?. *Chemosphere* 69, 1337-1339.
- [50] Alves C., Pio C., Duarte A., 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese area. *Atmos. Environ.* 35, 5485–5496.
- [51] Cecinato A., Repetto M., Guerriero E., Allegrini I. 1998. Levels and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in the Genoa-Cornigliano area, Proceedings of “Air Pollution VI”, Genoa, 26-29 September, 1998, eds. C.A. Brebbia, C.F. Ratto, H. Power, WIT Press publish., Southampton, pp. 587-596.
- [52] Kavouras I. G., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E.G., Von Baer, D., Oyola P. 2001. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2288– 2294.
- [53] Sienra M. del R., Nelson G. R., Préndez M., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmos. Res.* 75, 267-281.

- [54] Grimmer G., Jacob J., Noujack K.W. 1983. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from lubricating oils. Inventory by GC/MS-PAH in environmental materials, part 1. *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 314, 13–19.
- [55] Nielsen T. 1988. The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenta(cd) pyrene in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 22 (10), 2249–2254.
- [56] Cecinato A., 1999. Atmospheric PAH in Italy: experience and concentration levels. *Fresenius Environ. Bull.*, 8, 586-594.
- [57] Cecinato A., Tomasi Sciano M. C., Di Bucchianico A. 2003. Organic aerosols in the air of Milan, Italy. The IIA-CNR measurement campaign of 2000–2001. *J. Sep. Sci.* 26, 397–401.
- [58] Ciccioli P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Liberti, A., 1989. Evaluation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in anthropogenic emission and air samples. *Aer. Sci. Technol.* 10, 296-310.
- [59] Atkinson R., Arey J. 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Persp.* 120, 117-126.
- [60] Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P., Miguel, A.H., Vasconcellas, P.C., 1996. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *J. Geophys. Res.* 101, 19,567-19,581.
- [61] Yassaa N. Meklati B.Y., Cecinato A., Marino F., Balducci, C., 2001. Organic content of particulate matter in the atmosphere of Ouargla city, Algeria. *Annal. Chim.* 91, 577–585.
- [62] Marino F., Cecinato A., Siskos P.A. 2000. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere* 40, 533-537.
- [63] Arey J, Atkinson R, Aschmann S. M, Schuetzle D.1990. Experimental investigation of the atmospheric chemistry of 2-methyl-1-nitronaphthalene and a comparison of predicted nitroarene concentrations with ambient air data. *Polycycl Aromat Comp* 1:33-50.
- [64] Arey J, Zielinska B, Atkinson R, Aschmann SM. 1989. Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅. *Int J Chem Kinet* 21:775-799.

- [65] Atkinson R, Arey J, Zielinska, B Aschmann, SM. 1990. Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene. *Int J Chem Kinet* 22:999-1014.
- [66] Atkinson R., Tuazon E. C., Arey J. 1990. Reaction of naphthalene in N₂O₅-NO₃-NO₂-air mixtures. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1990, 22, 1071-1082.
- [67] Dimashki M., Harrad S., Harrison R.M. 2000. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmos. Environ.* 34, 2459–2469.
- [68] Ciganek M., Neca J., Adamec V., Janosek J., Machala M. 2004. A combined chemical and bioassay analysis of traffic-emitted polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sc. Tot. Environ.* 334– 335, 141–148.
- [69] Feilberg A., Poulsen M.W.B., Nielsen T., Skov H. 2001. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmos. Environ.* 35, 353-366.
- [70] Hayakawa K., Tang N., Akutsu K., Murahashi T., Kakimoto H., Kizu R., Toriba, A. 2002. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa. *Atmos. Environ.* 36, 5535-5541.
- [71] Finlayson-Pitts B., Pitts J. N. 1997. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics and polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science*, 276, 1045–4051.
- [72] Enya T., Suzuki H., Watanabe T., Hirayama T., Himasatsu Y. 1997. 3-Nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2772-2775.
- [73] Eatough D. J., Benner, C. K., Tang H., Landon V., Richards G., Caka F. M., Crawford J., Lewis E.A., Haasen L.D., Eatough, N.L. *Environ. Intern.*, 1989, 15, 19-28.
- [74] Morawska L., Zhang J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere*, 49, 1045–1058.
- [75] Rogge W. F., Mazurek M.A., Hildemann L. M., Cass, G. R., 1994. Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1375–1388.
- [76] Cecinato A., Balducci C. 2007. Detection of cocaine in the airborne particles of the Italian cities Rome and Taranto. *J. Sep. Sci.* 30, 1930-1935.

-
- [77] Cecinato A. and Balducci C., Nervegna G. 2009. Occurrence of cocaine in the air of the World's cities An emerging problem? A new tool to investigate the social incidence of drugs? *Sc. Tot. Environ.*, 407, 1683-1690.
- [78] Chen H. Y., Preston M. R., 2004. Measurement of semi-volatile azaarenes in airborne particulate and vapour phase. *Anal. Chim. Acta* 501, 71-78

CHAPITRE VI

REPARTITION DE LA FRACTION ORGANIQUE DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES INHALABLES ENTRE FINES ET GROSSES PARTICULES

VI.1. Introduction

Les particules fines posent un problème particulier d'ordre métrologique. En effet, elles constituent une faible masse des matières particulaires (1 à 8 %), mais elles sont plus nombreuses et, dans un volume donné, elles vont représenter une surface réactive plus importante que celle des grosses particules. Oberdorster et al. [1] sont parmi les premiers toxicologues à avoir mis en avant cet aspect très important de la métrologie particulaire ; en effet, la masse n'est pas un bon critère d'évaluation pour les particules fines. Leur nombre et leur réactivité de surface peuvent leur conférer des propriétés spécifiques à masse et composition chimique identiques si nous les comparions à des particules plus grosses. L'augmentation de la réactivité de surface laisse prévoir que les particules ultrafines montreront une activité biologique plus grande que celle des grosses particules à masse égale.

La taille des particules détermine leur site de déposition dans l'appareil respiratoire et l'on peut ainsi déterminer trois régions de dépôt : les régions nasopharyngée et trachéobronchiale où le mécanisme de clairance est mucociliaire et l'élimination des particules rapide (en 24 h environ), la région alvéolaire où la clairance macrophagique est plus lente, la demi-vie des particules pouvant atteindre des mois. Il est admis que les grosses particules ($d > 5 \mu\text{m}$) s'arrêtent dans la région nasopharyngée, les particules de 1 à $5 \mu\text{m}$ dans la région trachéobronchiale, alors que les particules fines, inférieures à $1 \mu\text{m}$, peuvent atteindre les régions bronchiolaire et alvéolaire et y persister [2]. Ceci est conforté par des études récentes [3,4] fondées sur l'analyse au microscope électronique de biopsies provenant de poumons humains, à Mexico (forte pollution particulaire, $\text{PM}_{10} : 66 \mu\text{g m}^{-3}$) et Vancouver (faible pollution particulaire, $\text{PM}_{10} : 14 \mu\text{g m}^{-3}$). Ces études montrent que les premières contiennent environ 10 fois plus de particules que les secondes, et qu'il s'agit à 96 % de particules carbonées fines sans doute associées aux processus de combustion, dont le trafic automobile. Cette étude prouve, pour la première fois chez l'homme, que l'exposition à des particules fines conduit à une rétention pulmonaire qui dépend de la concentration ambiante et que cette persistance peut conduire à un remodelage bronchique. Une récente étude allemande a démontré que la toxicité des particules fines ne dépend pas de leur nombre ; néanmoins, elle est fortement liée à la composition chimique de ces particules [5].

Nous nous sommes intéressés dans cette partie de travail à la détermination de la composition chimique de l'aérosols organique selon deux classes granulométriques : PM_1 (particules de diamètre interne inférieur à $0,95 \mu\text{m}$) et PM_{1-10} (particules de diamètre interne compris entre $0,95 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$) et ce pour trois environnements différents [6] : le centre ville

de Boumerdes, la zone industrielle de Rouiba-Réghaia et la montagne de Chr  a (Blida) représentant ainsi l'atmosphère urbaine, industrielle et forestière, respectivement. Les familles des composés étudiés sont : les *n*-alcane, les acides *n*-alcano  iques, les HAPs, les N-HAPs et quelques composés dans la fraction polaire tels que les HAPs oxygénés (O-HAPs), la caféine et la nicotine. Les prélèvements des échantillons dans les trois sites ont été collectés au mois d'Octobre 2006.

VI.2. Partie expérimentale

VI.2.1. Description des sites d'échantillonnages.

Les échantillons des aérosols collectés à Boumerdes (atmosphère urbaine) ont été prélevés au niveau du Centre de Recherche et de Développement de Sonatrach (CRD-Boumerdes), situé au centre de la ville. La pompe a été placée à une distance approximative de 20 m de la route communale du coté ouest, et    200 m de la gare ferroviaire du coté nord.

Le même site d'échantillonnage de la zone industrielle de Rouiba-Réghaia décrit dans le chapitre précédent a été utilisé pour l'étude des aérosols industriels.

Les prélèvements des particules forestières ont été effectués en plein centre du parc national de Chr  a (1500 m d'altitude). Cette forêt, située à 50 km au sud d'Alger dans la wilaya de Blida, est considérée comme un sanctuaire de la nature : exubérance biologique riche et diversifiée (plus de 800 espèces végétales telles que le Cèdre (arbre le plus abondant), chêne vert, chêne-liège, *Pin d'alep* ainsi que plusieurs espèces végétales aquatiques), hydrologie active participant d'environ un milliard de mètres cubes par an au ressourcement de la nappe phréatique de la Mitidja. Ce parc naturel a été mis sous protection par l'Etat algérien pour l'incalculable patrimoine naturel qu'il recèle.

VI.2.2. Echantillonnage, préparation d'échantillon et analyse

Les PM₁₀ ont été collectés sur des filtres en fibre de quartz à l'aide d'une pompe à haut débit (model TE-6070V, Tisch Environmental Inc., Ohio, USA) (1 m³ min⁻¹) dotée d'un système de fractionnement granulométrique possédant cinq étages d'impaction (TE-235, Tisch Environmental Inc., Ohio, Les Etats Unis). Ce système nous a permis de fractionner les PM₁₀ en six classes granulométriques : F1 (Dp ≤ 0,49 µm), F2 (0,49 µm ≤ Dp ≤ 0,95 µm), F3 (0,95 µm ≤ Dp ≤ 1,5 µm), F4 (1,5 µm ≤ Dp ≤ 3 µm), F5 (3 µm ≤ Dp ≤ 5µm) et F6 (7,2 µm ≤ Dp ≤ 10 µm). Pour chaque échantillon nous avons regroupé d'une part les filtres d'impaction contenant les particules de diamètre supérieur à 0,95µm (F3+F4+F5+F6) (PM₁₋₁₀), et le filtre d'arrêt avec le filtre d'impaction F1+F2 pour les particules de diamètre inférieur à 0,95µm

(PM₁) d'autre part. Notons que la 1^{ère} fraction (F1) a été collectée sur le filtre d'arrêt (Backup filtre ; QM-A, Whatman International Ltd., Maidstone, Royaume Unie), les cinq autres fractions ont été collectées sur les filtres d'impactions (filtres de fractionnement ; TE-230 QZ, Tisch Environmental Inc., Ohio, Les Etats Unis).

Les mêmes procédures analytiques décrites dans le chapitre précédent (Chapitre V) ont été appliquées pour l'analyse des PM₁ et PM₁₋₁₀ dans cette étude.

VI.3. Résultats et discussion

VI.3.1 Teneurs et distribution de la matière organique particulière (MOP)

Les fractions apolaires des deux classes granulométriques (PM₁ et PM₁₋₁₀) ont été dominées par les *n*-alcanes allant de C₁₅ à C₃₆. Les concentrations individuelles de ces hydrocarbures aliphatiques et des deux isoprenoides pristane et phytane enregistrées dans les trois sites étudiés sont rapportées sur le Tableau VI.1. Les teneurs totales des *n*-alcanes (somme des PM₁ et PM₁₋₁₀) ont été évaluées à 25 ng m⁻³, 66 ng m⁻³ et 137 ng m⁻³ dans les atmosphères de Chréa, de Boumerdes et de la zone industrielle de Rouiba-Réghaia, respectivement. Ce résultat est en accord avec l'importante activité industrielle et l'intensité du trafic routier que nous allons discuter dans la prochaine section.

La distribution des *n*-alcanes dans les deux classes granulométriques PM₁ et PM₁₋₁₀ est montrée sur la Fig. VI.1. Pour les échantillons collectés à Rouiba-Réghaia et Chréa, il est à constater que les *n*-alcanes à chaîne aliphatique ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à <C₂₇ sont plus abondants dans les particules fines (entre 55 % et 70 % pour les PM₁), par contre les grosses particules sont plus riches en *n*-alcanes lourds (≥C₂₇) (entre 50 % et 60 % pour les PM₁₋₁₀). Cependant, ces polluants sont partagés de façon quasi-équitable entre les fines et grosses particules dans les aérosols collectés à Boumerdes. Ceci est différent de ce qui a été observé à Rome (Italie), où la proportion des *n*-alcanes dans les particules fines excède les 80 % [7,8].

Les concentrations individuelles des acides *n*-alcanoïques étudiés dans les trois sites sont consignées dans le Tableau VI.2. Ce groupe de polluant est majoritaire dans la fraction organique des aérosols atmosphériques. Ainsi, l'acide laurique (A₁₂), l'acide myristique (A₁₄), l'acide palmitique (A₁₆) et l'acide stéarique (A₁₈) sont majoritairement présents dans tous les échantillons. La concentration totale des acides *n*-alcanoïques s'étale de 115 ng m⁻³ (Chréa, PM₁₋₁₀) à 734 ng m⁻³ (zone industrielle de Rouiba-Réghaia, PM₁). A l'exception des

échantillons du site forestier où nous avons observé un partage relativement équitable des acides (56 % dans la fraction fine et 44 % dans les grosses particules), ce groupe de polluants est fortement associé aux particules fines avec 82 % et 72 % pour la zone industrielle Rouïba-Réghaia et Boumerdes, respectivement. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés dans la fraction fine de l'aérosol de l'île de Crète (Grèce) [9] avec 88,4 % et 51,5 % dans les sites urbains et forestiers, respectivement.

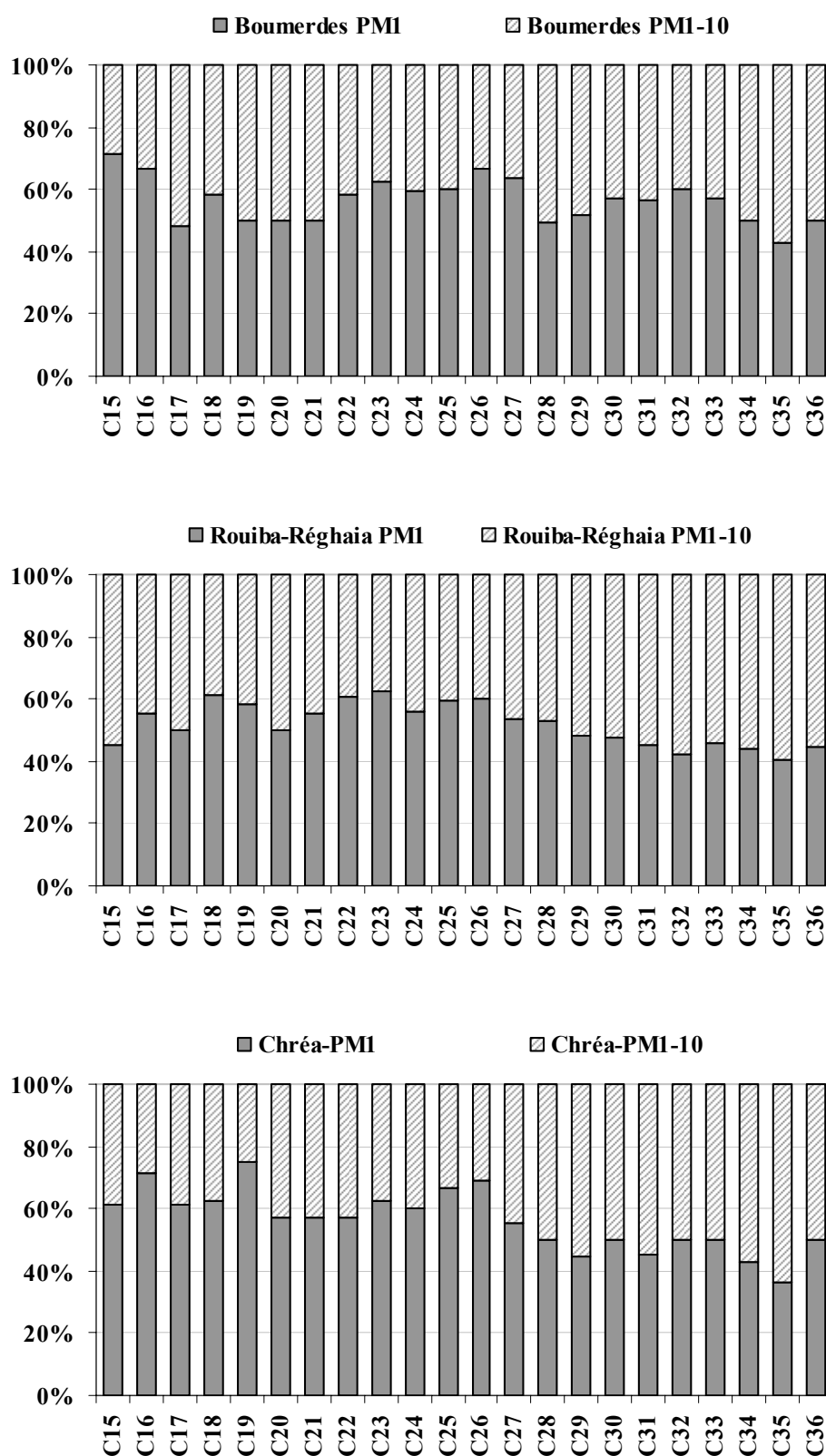
Tableau VI.1 : Concentrations et indices diagnostiques des *n*-alcane et isoprénoides (ng m⁻³), Octobre 2006.

	Boumerdes		Rouïba-Réghaia		Chrèa	
	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀
<i>n</i> -C ₁₅	0,5	0,2	1,8	2,2	1,1	0,7
<i>n</i> -C ₁₆	0,4	0,2	0,5	0,4	0,5	0,2
<i>n</i> -C ₁₇	1,2	1,3	1,5	1,5	0,8	0,5
<i>n</i> -C ₁₈	0,7	0,5	1,1	0,7	0,5	0,3
<i>n</i> -C ₁₉	0,7	0,7	0,7	0,5	0,3	0,1
<i>n</i> -C ₂₀	0,6	0,6	1,0	1,0	0,4	0,3
<i>n</i> -C ₂₁	0,7	0,7	1,5	1,2	0,4	0,3
<i>n</i> -C ₂₂	1,4	1,0	1,7	1,1	0,8	0,6
<i>n</i> -C ₂₃	2,0	1,2	2,5	1,5	1,0	0,6
<i>n</i> -C ₂₄	1,9	1,3	2,9	2,3	1,2	0,8
<i>n</i> -C ₂₅	1,8	1,2	4,0	2,7	1,2	0,6
<i>n</i> -C ₂₆	1,6	0,8	3,9	2,6	0,9	0,4
<i>n</i> -C ₂₇	1,4	0,8	3,7	3,2	0,5	0,4
<i>n</i> -C ₂₈	3,5	3,6	5,8	5,1	0,5	0,5
<i>n</i> -C ₂₉	4,4	4,1	7,3	7,8	0,8	1,0
<i>n</i> -C ₃₀	2,4	1,8	4,5	4,9	0,5	0,5
<i>n</i> -C ₃₁	4,0	3,1	6,9	8,4	0,9	1,1
<i>n</i> -C ₃₂	2,1	1,4	4,2	5,7	0,4	0,4
<i>n</i> -C ₃₃	2,4	1,8	4,2	5,0	0,4	0,4
<i>n</i> -C ₃₄	0,9	0,9	3,1	3,9	0,3	0,4
<i>n</i> -C ₃₅	1,2	1,6	2,9	4,3	0,4	0,7
<i>n</i> -C ₃₆	0,6	0,6	2,1	2,6	0,2	0,2
Pristane	0,9	0,9	1,4	0,8	0,5	0,3
Phytane	0,6	0,3	0,6	0,4	0,3	0,2
Total	36,6	29,6	68,0	68,6	14,2	11,1
Total% ^a	55	45	50	50	56	44
CPI ₁ ^b	1,25	1,30	1,20	1,26	1,20	1,22
CPI ₂ ^b	0,99	1,14	1,08	1,25	1,07	0,96
CPI ₃ ^b	1,32	1,31	1,18	1,26	1,35	1,53
Wax % ^c	18	23	11	13	13	20

^a Pourcentage des alcanes totaux dans chaque fraction

^b: $CPI_1 = (\sum[C_{15}\sim C_{33}] + \sum[C_{17}\sim C_{35}]) / 2\sum[C_{16}\sim C_{34}]$; $CPI_2 = \sum[C_{15}\sim C_{23}] / \sum[C_{16}\sim C_{24}]$; $CPI_3 = (\sum[C_{25}\sim C_{33}] + \sum[C_{27}\sim C_{35}]) / 2\sum[C_{26}\sim C_{34}]$ [9].

^c Wax %: $(\sum(C_n - 0.5(C_{n-1} + C_{n+1}))) / \sum n\text{-alcane} \times 100$, les valeurs de wax C_n négatives sont considérées comme des valeurs nulles [10].

Fig. VI.1 : Distribution granulométrique des *n*-alcanes, Octobre 2006.

Pour tous les échantillons analysés, l'acide palmitique était l'homologue le plus abondant à l'exception de l'échantillon collecté à Chr  a où nous avons souligné la prédominance de l'acide stéarique dans les grosses particules (PM₁₋₁₀)

Tableau VI.2 : Concentrations moyennes des acides *n*-alcano  iques (ng m⁻³), Octobre 2006.

	Boumerdes		Rouiba-Réghaia		Chr��a	
	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀
A ₁₀	1,2	0,4	1,8	0,2	0,8	0,7
A ₁₁	0,9	0,3	2,1	0,4	0,4	0,3
A ₁₂	15,3	5,0	16,3	3,6	9,7	8,4
A ₁₃	5,3	2,1	10,1	3,2	2,9	2,1
A ₁₄	99	36	141	25,3	40	27,9
A ₁₅	40	19,4	43	8,3	13,2	11,6
A ₁₆	138	61	266	77	40	24,8
A ₁₇	9,7	3,4	12,1	1,1	2,2	2,1
A ₁₈	110	36	136	18,4	29,3	30
A ₁₉	2,0	0,7	2,2	0,3	0,4	0,4
A ₂₀	9,2	2,5	11,0	1,1	1,9	1,6
A ₂₁	2,0	0,5	2,8	0,4	0,1	0,1
A ₂₂	9,1	3,4	13,0	2,1	1,6	1,5
A ₂₃	3,9	1,8	4,4	0,7	0,5	0,4
A ₂₄	10,4	5,1	15,1	2,6	1,8	1,4
A ₂₅	4,1	1,7	3,9	0,9	0,5	0,4
A ₂₆	12,6	6,2	15,6	1,6	1,5	1,3
A ₂₇	3,2	1,3	2,4	0,4	n.d	n.d
A ₂₈	11,3	4,5	13,7	2,7	n.d	n.d
A ₂₉	4,0	1,9	3,4	0,3	n.d	n.d
A ₃₀	11,7	5,9	18,0	7,6	n.d	n.d
Total	503	198	734	158	147	115
Total % ^a	72	28	82	18	56	44
A ₁₈ /A ₁₆	0,80	0,59	0,51	0,24	0,73	1,21

^aPourcentage des *n*-acides dans chaque classe granulométrique.
n.d. : n'est pas détecté

Le Tableau VI.3 regroupe les concentrations individuelles des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) enregistrés à Boumerdes, dans la zone industrielle de

Rouiba-Réghaia et à Chréa pour les deux classes granulométriques étudiées. Les HAPs sont plus riches dans les particules de diamètre inférieur à $0,95\mu\text{m}$ avec environ 80 % dans les atmosphères de Boumerdes et de la zone industrielle, et 72 % dans l'atmosphère de Chréa.

Nous avons également constaté que les HAPs de faible poids moléculaire (3 et 4 noyaux benzéniques) sont distribués de manière uniforme entre les PM_1 et PM_{1-10} , par contre les HAPs de poids moléculaire plus élevé sont fortement associés aux particules fines. Aussi, nous avons remarqué que les profils de distribution des HAPs sont différents pour les trois sites (voir Fig. VI.2). Par exemple, le coronène et le benzo(ghi)pyrène ($\sim 1,0$ et $\sim 0,7 \text{ ng m}^{-3}$, respectivement) sont les principaux HAPs dans les PM_1 de la zone industrielle de Rouiba-Réghaia; par contre, le benzo(ghi)pyrène ($\sim 0,4 \text{ ng m}^{-3}$, pour les PM_1) et les benzo(a)fluoranthènes ($\sim 0,4 \text{ ng m}^{-3}$, pour les PM_1) sont les deux HAPs majoritaires à Boumerdes. S'agissant de Chréa, le phénanthrène était le HAP le plus abondant pour les deux classes granulométriques avec $\sim 0,08$ et $\sim 0,05 \text{ ng m}^{-3}$ pour les PM_1 et PM_{1-10} , respectivement.

Les concentrations totales des *n*-alcanes, des acides *n*-alcanoïques et des HAPs enregistrées dans les trois sites ont été comparées avec celles mesurées dans des études antérieures à Alger et dans certaines villes du monde (voir Tableau VI.4). Les concentrations des *n*-alcanes à Boumerdes sont similaires à celles de Ben Aknoun (voir chapitre 5) [11] et de Rome (Italie) [7], mais elles sont supérieures à celles de Philadelphie (Les Etats-Unis) [19]. En général, les niveaux des HAPs atteints dans les trois sites sont faibles. A titre d'exemple, ils sont plus faibles que ceux enregistrés dans certaines villes chinoises (Pékin [15], Guangzhou [16] et Nanjing [17]) et même ceux mesurés à Bab El-Oued et Ben Aknoun (voir chapitre 5) [11] et dans la zone industrielle de Hassi Messaoud [13] mais ils sont toutefois comparables à ceux reportés à Philadelphie [21] et Kuala Lumpur (Malysie) [20].

La forêt de Chréa est beaucoup moins polluée que la très vaste forêt de Hyytiälä (Finlande) [21]. Par contre, la zone industrielle de Rouiba-Réghaia s'est avérée la région la plus polluée des trois sites étudiés. Les concentrations des HAPs et des *n*-alcanes sont comparables à celles de la zone industrielle de Prato (Italie) [22]. Notons que la concentration du benzo(a)pyrène, le HAP le plus toxique, est inférieure à la valeur guide fixée par le parlement européen (1 ng m^{-3}) [23], et ce dans les trois sites étudiés.

Tableau VI.3 : Concentrations moyennes des HAPs (pg m^{-3}) et leurs rapports diagnostiques, Octobre 2006.

	Boumerdes			Rouiba-Réghaia		Chr��a	
	^a NC	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀
Fluorène (FL)	3	14	7	22	10	5	3
Phénanthrène (Phe)	3	115	89	68	57	75	46
Anthracène (Ant)	3	12	14	13	13	8	5
Méthyl-Phe/Ant (Σ)	3	82	57	99	155	21	26
Fluoranthène (Flu)	4	66	22	89	31	19	6
Pyrène (Pyr)	4	73	22	115	42	16	5
Méthyl-Flu/Pyr (Σ)	4	87	26	190	155	18	8
Benzo(c)Phe (BcPhe)	4	8	4	23	5	3	1
Benzo(a)anthracène (BaA)	4	50	10	111	27	10	2
Chrysène (Chr)	4	135	18	268	74	22	6
Benzo(ghi)Fluoranthène (BghiFlu)	5	48	10	77	6	9	1
Benzofluoranth��nes (Σ) BF	5	357	46	588	103	42	8
Benzo(e)pyrène (BeP)	5	238	45	432	88	29	5
Benzo(a)pyrène (BaP)	5	111	16	296	40	18	2
Perylène (Pyr)	5	23	3	68	8	9	3
Dibenz(a,h)An (DBahA)	5	58	16	220	53	18	4
Indeno(1,2,3-cd)Py (IcdP)	6	165	20	253	34	13	3
Benzo(ghi)Py (BghiPe)	6	370	50	654	106	30	6
Coronène (CO)	7	212	16	1195	199	2	1
Dibenzopyr��nes (Σ)	6	226	97	355	122	2	2
Total		2446	586	5135	1327	370	142
Total %		81	19	80	20	72	28
Phe/(Phe+Ant)		0,91	0,86	0,84	0,81	0,90	0,91
Flu/(Flu+Py)		0,47	0,51	0,44	0,43	0,54	0,52
BaA/(BaA+Chr)		0,27	0,34	0,29	0,27	0,31	0,25
BaP/(BaP+BeP)		0,32	0,26	0,41	0,31	0,38	0,30
BghiP/BeP		1,56	1,11	1,51	1,21	1,01	1,19
IcdP/(IcdP+BghiP)		0,31	0,28	0,28	0,24	0,31	0,33
^b BaPE (pg m^{-3})		187	31	496	83	34	5
^c CPAH/TPAH		0,64	0,42	0,55	0,41	0,54	0,29

^a NC: nombre de cycle b  nz  nique;^b BaPE = BaA*0,06+BF*0,07+BaP+DBahA*0,6+IcdP*0,08 [24];^c CPAH: fluoranthène, pyrène, benz(a)anthracène, chrysène, benzofluoranth  nes (Σ), benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, indeno(1,2,3-cd)pyrène et benzo(ghi)perylène.

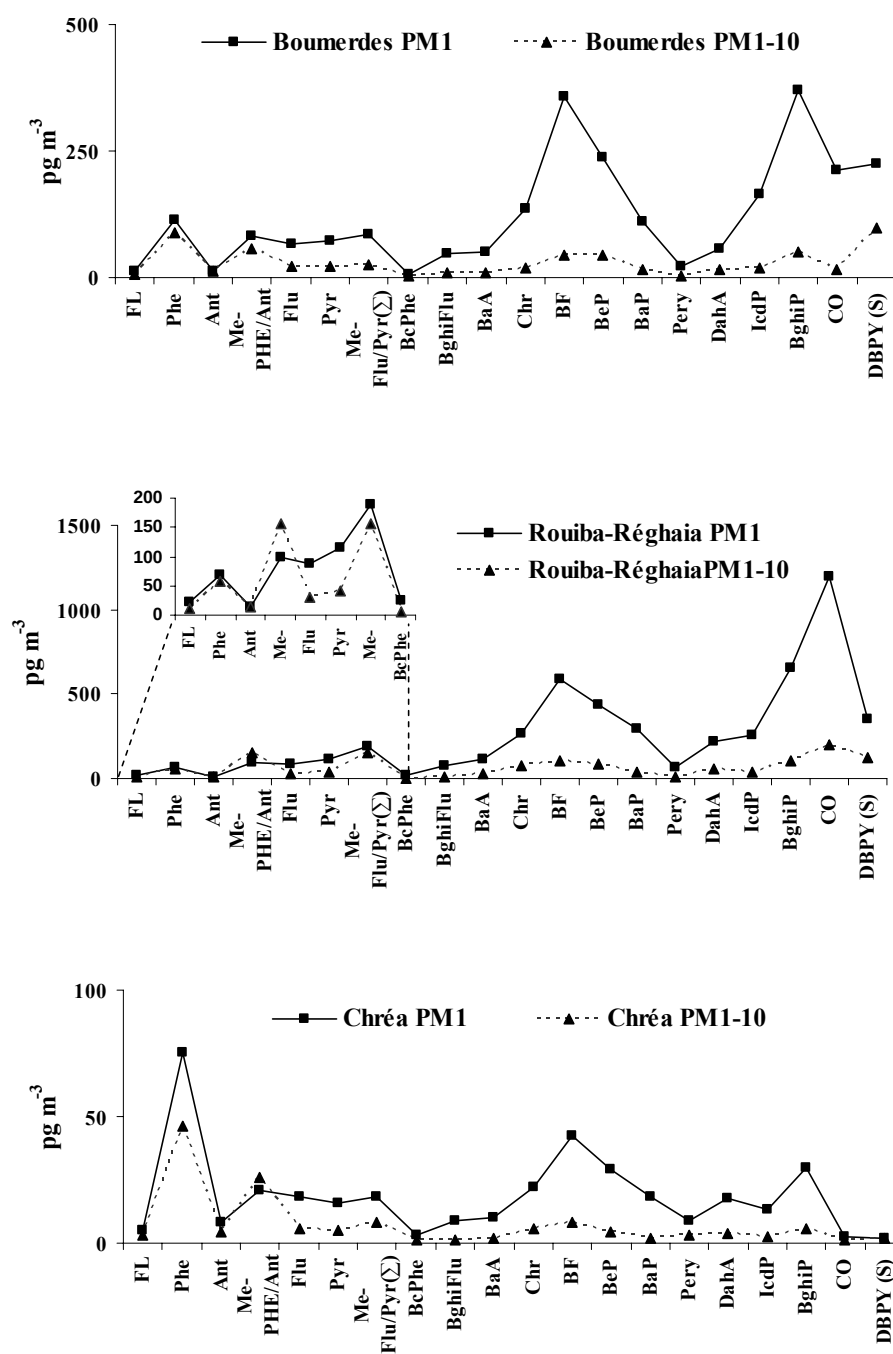


Fig. VI.2 : Profile de distribution des HAPs entre les PM₁ et PM₁₋₁₀ (pg m⁻³).

VI.4 : Concentrations (ng m^{-3}) des *n*-alcanes, *n*-acides, HAPs et benzo(a)pyrène particulaires mesurées dans cette étude et celles reportées dans certaines villes du monde.

Pays	sites	nature	Période	taille	<i>n</i> -Alcanes	<i>n</i> -acides	HAPs	BaP	References
Algérie	Boumerdes	urbain	Oct. 2006	PM ₁₀ ^a	66	701	3,0	0,12	<i>Cette étude</i>
	Rouiba	industrielle	Oct. 2006	PM ₁₀ ^a	137	861	6,5	0,33	<i>Cette étude</i>
	Chrèa	forêt	Oct. 2006	PM ₁₀ ^a	25,3	262	0,5	0,02	<i>Cette étude</i>
	Ben Aknoun	urbain	Août.2005- Juil. 2006	PM ₁₀	42-93 ^b	292-2,175 ^b	8,4-15,8	0,27-0,44	[11]
	Bab El-Oued	urbain	Août.2005- Juil.2006	PM ₁₀	90-193 ^b	1262-2596 ^b	13-29	0,31-0,71	[11]
	Oued Smar	décharge	Août.2002-Fév.2003	PM ₁₀	828-11,068 ^c	1714-21710 ^c	13,4-212	0,4-1,3	[12]
	Hassi Messaoud	industrielle	Juin 2000	PM ₁₀	462 ^d	18271 ^d	18	-	[13]
Portugal	Oporto	urbain	Juil. 2003	PM ₁₀	-	52-228 ^e	-	-	[14]
Danemark	Copenhague	urbain	Nov.-Dec. 2003	PM ₁₀	-	16,8-67,7 ^e	-	-	[14]
Chine	Beijing	urbain	Sep. 2003	PM _{2.5}	39-477 ^f	260-483 ^f	9-283	-	[15]
	Guangzhou	urbain	Fév-Mar. 2004	TSP	370 ^g	267-534 ^g	68,5	-	[16]
	Nanjing	urbain	Août. 2002-Jul.2003	PM _{2.5}	-	-	12-178	0,6-12	[17]
Corée	Gwangju	urbain	Juin.2002-Jul.2003	PM _{2.5}	14,4-257 ^h	23,5-223	7,7-34,2	0,2-1,3	[18]
Etats Unis	Philadelphie	urbain	été 2004	PM ₁₀	25,9-49,5 ⁱ	91-262 ⁱ	2,1-4,1 ⁱ	-	[19]
Malysie	Kuala Lumpur	urbain	hiver 2004	PM ₁₀	103 ^j	-	6,2	0,273	[20]
	Kuala Lumpur	rural	Mar-Mai 2001	PM ₁₀	20,3 ^j	-	0,27	0,006	[20]
Allemagne	Melpitz	prairie	annuelle 2000	PM ₁₀	16-262 ^k	72-366 ^k	34	-	[21]
Finland	Hyytiälä	forêt	Nov.1998-Jan.1999	PM ₁₀	7,2-95,2 ^k	39-192 ^k	8,9	-	[21]
Italie	Prato	industrielle	Mai 200	PM ₁₀	36,7-205 ^l	-	0,85-24	-	[22]
	Rome	urbain	Avr.-Mai 2001	PM ₁₀ ^m	79,1 ^m	-	4,0	0,25	[7]
	Rome	urbain	Août. 2001	PM ₁₀ ^m	22,4 ^m	-	1,3	0,15	[7]
	Rome	urbain	Mai 2000- Jan. 2001	PM ₁₀ ^m	65,0 ^m	-	17,3	1,1	[7]

^a PM₁₀ = PM₁ + PM₁₋₁₀; ^b *n*-alcanes $\sum \text{C}_{16}\sim\text{C}_{36}$, *n*-acides $\sum \text{C}_{12}\sim\text{C}_{30}$; ^c *n*-alcanes $\sum \text{C}_{16}\sim\text{C}_{34}$, *n*-acides $\sum \text{C}_8\sim\text{C}_{30}$; ^d *n*-alcanes $\sum \text{C}_{16}\sim\text{C}_{34}$, *n*-acides $\sum \text{C}_9\sim\text{C}_{24}$; ^e *n*-acides $\sum \text{C}_8\sim\text{C}_{28}$; ^f *n*-alcanes $\sum \text{C}_{16}\sim\text{C}_{35}$, *n*-acides $\sum \text{C}_5\sim\text{C}_{32}$; ^g *n*-alcanes $\sum \text{C}_{16}\sim\text{C}_{34}$, *n*-acides $\sum \text{C}_{12}\sim\text{C}_{32}$; ^h *n*-alcanes $\sum \text{C}_{24}\sim\text{C}_{36}$, *n*-acides $\sum \text{C}_{14}\sim\text{C}_{30}$; ⁱ *n*-alcanes $\sum \text{C}_{25}\sim\text{C}_{33}$, *n*-acides $\sum \text{C}_{10}\sim\text{C}_{30}$, PAH= $\sum$ (benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[e]pyrène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, indeno[1,2,3-cd]fluoranthène); ^j *n*-alcanes $\sum \text{C}_{19}\sim\text{C}_{34}$; ^k *n*-alcanes $\sum \text{C}_{16}\sim\text{C}_{34}$, *n*-acides $\sum \text{C}_8\sim\text{C}_{32}$; ^l *n*-alcanes $\sum \text{C}_{13}\sim\text{C}_{34}$; ^m PM₁₀ = PM_{2.5} + PM_{2.5-10}, *n*-alcanes $\sum \text{C}_{18}\sim\text{C}_3$

Neuf dérivés nitrés des HAPs (N-HAPs) ont été étudiés dans les trois sites. La concentration totale des N-HAPs à Chr  a est 8 fois plus faible que celle de la zone industrielle de Rouiba-Réghaia et 4 fois plus faible que celle de Boumerdes (voir Tableau VI.5). Le 9-nitroanthracène est le N-HAP le plus abondant dans les trois sites, suivi par le 6-nitrochrys  ne. La concentration totale des N-HAPs    Boumerdes est supérieure à celle de Ben Aknoun (52 pg m^{-3}) (voir chapitre 5), mais elle est comparable à celle de Bab El-Oued (129 pg m^{-3} , voir chapitre 5) [11]. Par contre la concentration des N-HAPs dans la zone industrielle de Rouiba-Réghaia est supérieure à la fois à celle de Bab El-Oued et Ben Aknoun (voir chapitre 5) [11].

Tableau VI.5 : Concentrations moyennes de dérives nitrées des HAPs (N-HAPs), Octobre 2006.

	Boumerdes		Rouiba-Réghaia		Chr��a	
	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀
9-Nitroanthracène	32	21	54	11	15	7
9-Nitroph��nanthr��ne	6	3	9	6	n.d.	n.d.
2-Nitrofluoranth��ne	18	7	15	10	2	1
4-Nitropyrène	8	2	8	1	n.d.	n.d.
1-Nitropyrène	3	2	5	2	3	1
2-Nitropyrène	8	3	10	7	4	2
7-Nitrobenz(a)anthracène	13	4	11	6	2	1
6-Nitrochrys��ne	20	7	64	35	n.d.	n.d.
6-Nitrobenzo(a)pyrène	6	4	20	9	n.d.	n.d.
Total	115	52	195	86	25	12
Total %	69	31	68	32	69	31

* n.d. = n'est pas détecté.

En ce qui concerne les composés polaires de la fraction organique de l'aérosol, quatre composés hétérocycliques ont été étudiés (la nicotine, la caféine, l'acridine et le carbazole) ainsi que quatre dérivés oxygénés des hydrocarbures aromatiques polycycliques OHAPs (le fluorénone, la cyclopentaph  nanthr  ne-2-one, le benzanthr  ne et le benzopyrène-one). Les concentrations moyennes de ces polluants sont présentées dans le Tableau VI.6.    l'exception de la caféine, les autres polluants déterminés dans cette fraction sont présents en faibles concentrations à Chr  a. Les concentrations de la caféine et de la nicotine    Boumerdes et dans

la zone industrielle de Rouiba-Réghaia sont plus élevées que celles de Bab El-oued et Ben Aknoun (voir chapitre 5) [11], notamment pour la caféine où nous avons enregistré une forte concentration dans l'atmosphère de la zone industrielle Rouiba-Réghaia avec $24,3 \text{ ng m}^{-3}$ dans les particules fines et $12,7 \text{ ng m}^{-3}$ dans les grosses particules.

Le benzopyrène-one et le benzanthrone ont été présents avec d'importantes concentrations dans l'atmosphère de Boumerdes et de la zone industrielle Rouiba-Réghaia. En effet, le benzopyrène-one est le O-HAP le plus abondant avec des niveaux dépassant de 20 fois ceux atteints à Bab El-Oued et Ben Aknoun (voir chapitre 5) [11].

Tableau VI.6 : Concentrations moyennes des O-HAPs, nicotine, caféine, acridine et carbazole (ng m^{-3}), Octobre 2006.

	Boumerdes		Rouiba-Réghaia		Chr��a	
	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀	PM ₁	PM ₁₋₁₀
Nicotine	6,3	2,33	16,8	9,4	0,09	0,03
Acridine	0,29	0,17	0,67	0,27	n.d.	n.d.
Caféine	9,4	2,49	24,3	12,7	2,25	0,36
Carbazole	0,06	0,03	0,08	0,03	0,06	0,03
Fluor��none	0,02	0,01	0,38	0,18	0,02	0,01
Cyclopentaph��nantr��ne-2-one	0,05	0,05	0,07	0,02	n.d.	n.d.
Benzanthrone	3,83	1,79	8,6	2,32	n.d.	n.d.
Benzopyr��ne-one	22,0	9,3	28,5	7,3	n.d.	n.d.
Total	42,0	16,2	79,3	32,2	2,4	0,4
Total %	72	28	71	29	85	15

n.d. = n'est pas détecté.

Finalement, la Fig. VI.3 résume la distribution des familles des composés organiques particulaires entre les deux fractions granulométriques ciblées dans cette étude. Ainsi, nous pouvons constater clairement que ces polluants sont majoritairement associés aux particules fines, à l'exception des *n*-alcane, qui sont équitablement distribués entre les deux fractions. Nous remarquons également que les ratios de distribution des familles sont légèrement influencés par la nature des sites d'échantillonnage. A titre d'exemple nous pouvons citer le cas des acides *n*-alcano  iques qui sont majoritairement associés aux particules fines dans l'atmosphère urbaine et industrielle, et sont réparties similairement entre les grosses et les fines particules dans l'atmosphère forestière.

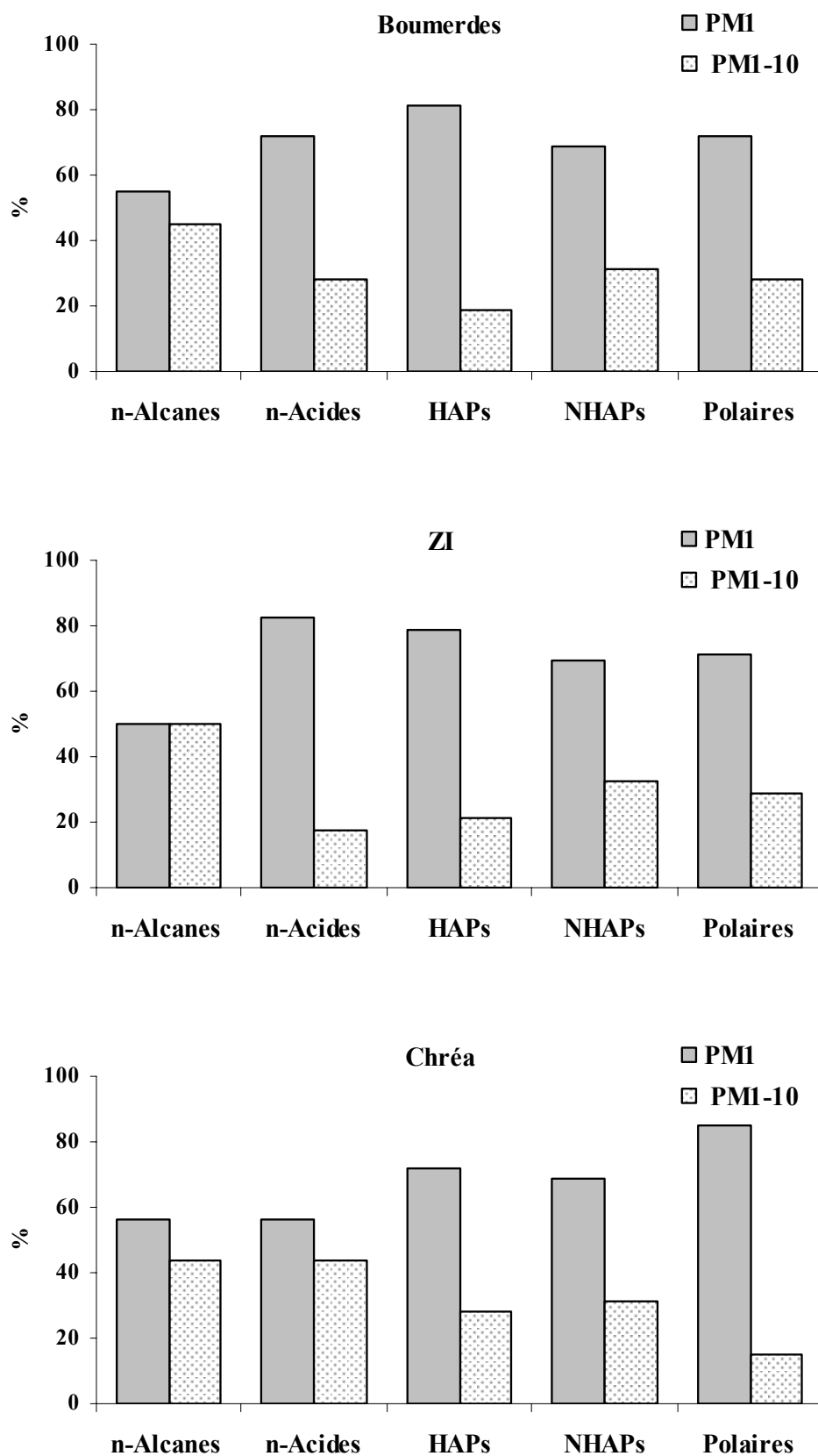


Fig. VI.3 : Distribution granulométrique (%) des composés organiques particulaires, Octobre 2006.

VI.3.2. Détermination des sources

L'atmosphère de la forêt de Chréa est beaucoup moins polluée que Boumerdes et la zone industrielle Rouiba-Réghaia. Néanmoins, en raison de la nature du site, la composition de l'aérosol aurait du être influencée par les émissions biogéniques et/ou par les polluants secondaires issus des polluants primaires transportés par le vent.

Les *n*-alcanes de haut poids moléculaire (C_{25} - C_{36}) d'origine biogénique sont caractérisés par la prédominance des *n*-alcanes impairs par rapport aux *n*-alcanes pairs. Cependant, cette sorte de prédominance n'a pas été identifiée à Chréa. Ceci pourrait être expliquer soit par la faible vitesse d'émission des *n*-alcanes par les arbres poussant dans cette forêt ou alors aux mauvaises conditions météorologiques durant la campagne d'échantillonnage (notamment la température basse $\sim 12^\circ\text{C}$ et le temps nuageux/pluvieux) ne réunissant pas les conditions requises par l'émission biogénique de base (Température de 30°C et une bonne radiation photosynthétique active, PAR « Photosynthetic Actif Radiation »).

Pour mieux distinguer la source d'émission des *n*-alcanes, nous nous sommes basés à la fois sur le CPI (*Carbon Preference Index*) et la concentration de l'alcane biogénique ($wax-C_n$). Trois formules de CPI ont été utilisées (voir Tableau VI.1), CPI_1 donne un indice de la source des *n*-alcanes en tenant compte de tous le *n*-alcanes (de C_{15} à C_{35}), CPI_2 donne des informations pour la classe pétrogénique des *n*-alcanes, il est calculé en se basant sur la concentration des *n*-alcanes de faible poids moléculaire (de C_{15} à C_{25}) et le CPI_3 calculé à partir des concentrations des alcanes de haut poids moléculaire (de C_{26} à C_{35}) fournit des indications sur l'influence de la source biogénique.

Il est largement admis que les *n*-alcanes provenant des cires épicuticulaire de plantes, présentent des valeurs élevées de CPI ($CPI \gg 1$), contrairement aux émissions de véhicules et d'autres activités anthropiques qui sont quant à elles caractérisées par des valeurs de CPI proches de 1 ($CPI \sim 1$) [10,25,26]. Les valeurs de CPI_1 calculées sur les trois sites varient entre 1,20 et 1,30. Ils révèlent une situation mixte où les émissions sont dominées par les sources anthropogéniques, avec une modeste contribution des alcanes issus de cires végétales. Les valeurs de CPI_2 est de l'ordre de $0,99 \sim 1,08$ pour les PM_1 et $0,96 \sim 1,25$ pour les PM_{1-10} , ce qui confirme la forte prédominance des émissions anthropiques pour les *n*-alcanes de faibles poids moléculaires. Parmi les trois sites étudiés, les valeurs de CPI_3 les plus élevées

(1,53 par exemple) ont été enregistrées à Chr  a pour les grosses particules (PM_{1-10}) indiquant une contribution appréciable des émissions biogéniques    Chr  a.

Pour bien montrer la contribution des alcanes issus de la source biogénique, nous avons calculé la concentration de l'alcanes biogénique ($wax-C_n$) selon la formule décrite dans le Tableau VI.1 et le diagramme de distribution de source a été ainsi tracé (Fig. VI.4). Les n -hentriacontane ($n-C_{31}$) et n -nonacosane ($n-C_{29}$) ont été les principaux homologues provenant de la végétation, soit $\sim 44\%$ et $\sim 37\%$ des n -alcanes de la cire végétale, respectivement. La contribution des n -alcanes issus de la cire végétale ($\sum n$ -alcanes biogéniques) représente dans les particules fines entre 11% et 17% de la concentration totale (sommés des alcanes biogéniques et anthropogéniques), et entre 12% à 23% dans les grosse particules. Contrairement à ce qui était attendu, les taux de la contribution biogénique des alcanes les plus élevés ont été enregistrés à Boumerdes avec 17 % et 23% pour les PM_1 et PM_{1-10} , respectivement. Nous signalons également que ces valeurs sont comparables à celles observées dans l'atmosphère urbain de Nanjing (Chine) (14~19%) [27] et Prato (Italie) (10~17%) [28], et sont inférieures à celles enregistrées dans l'atmosphère urbaine de Vienne (Autriche) (13~43%)[29] et celle du site rural dans l'  le de Cr  te (Gr  ce) (54~71%)[30].

Par ailleurs, nous avons décelé la présence d'un mélange complexe non résolu (« UCM », Unresolved Complex Mixture) dans tous les chromatogrammes des n -alcanes (voir Fig. VI.5.    titre d'exemple), et ce dans les trois sites. En effet, cet UCM est constitué principalement de plusieurs hydrocarbures avec des dérivés alicycliques et mono-aromatiques, caractéristique de l'émission véhiculaire et de la combustion des corps pétroliers [31-33]. Parmi les principaux constituants des UCM, nous avons identifié et quantifié le pristane (2,6,10,14-t  tram  thylpentad  cane) et le phytane (2,6, 10, 14-t  tram  thylhexad  cane). Ces deux polluants sont essentiellement émis dans l'atmosphère par les échappements des véhicules, les carburants et les huiles lubrifiantes fournissant une autre preuve de la nature pétrogénique des aérosols [16,25], et ce dans les trois sites étudiés et pour les deux classes granulométriques.

Rogge et al., [34] ont proposé d'utiliser le rapport entre la concentration de l'acide stéarique [A18] et l'acide palmitique pour la détermination des principales sources de ces polluants. Les valeurs de ce rapport varient de 0,24 à 0,51, pour les PM_1 et PM_{1-10} , respectivement dans l'atmosphère de la zone industrielle (une moyenne de $\sim 0,37$), approchant

celles trouvées dans les échappements des voitures. Cependant, les valeurs de ce rapport obtenues à Boumerdes (~0,69 en moyenne des PM_1 et PM_{1-10}) et à Chr  a (~0,97 en moyenne des PM_1 et PM_{1-10}) indiquent que ces polluants sont générés par le soulèvement des poussières des routes. En plus de ce rapport, la prédominance d'acide laurique (A_{12}), l'acide myristique (A_{14}), l'acide palmitique (A_{16}) et l'acide stéarique (A_{18}) dans tous les échantillons souligne l'importance des sources anthropiques pour les trois sites étudiés [35].

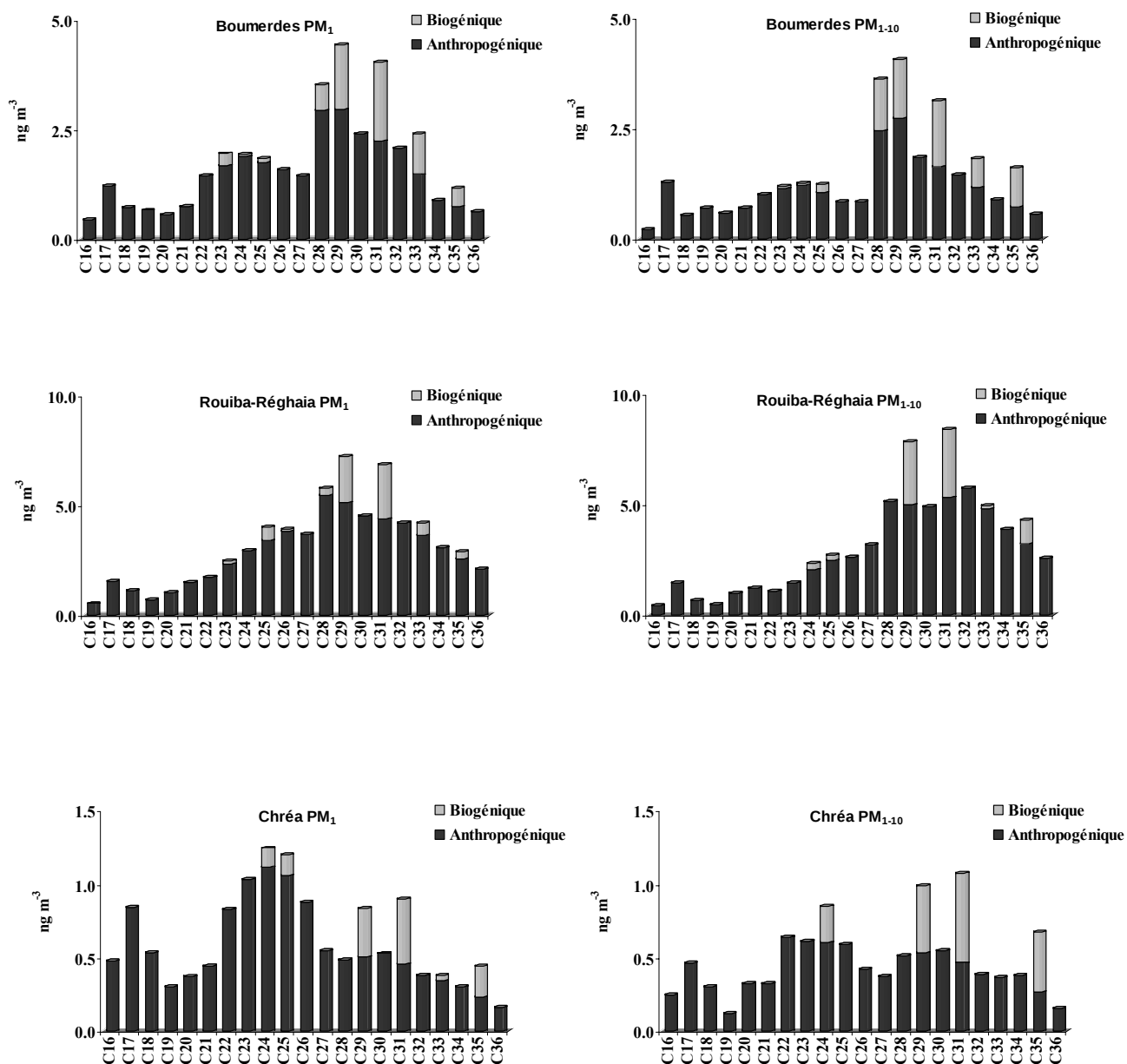


Fig. VI.4 : Diagramme de distribution de source des n -alcanes ($ng\ m^{-3}$)

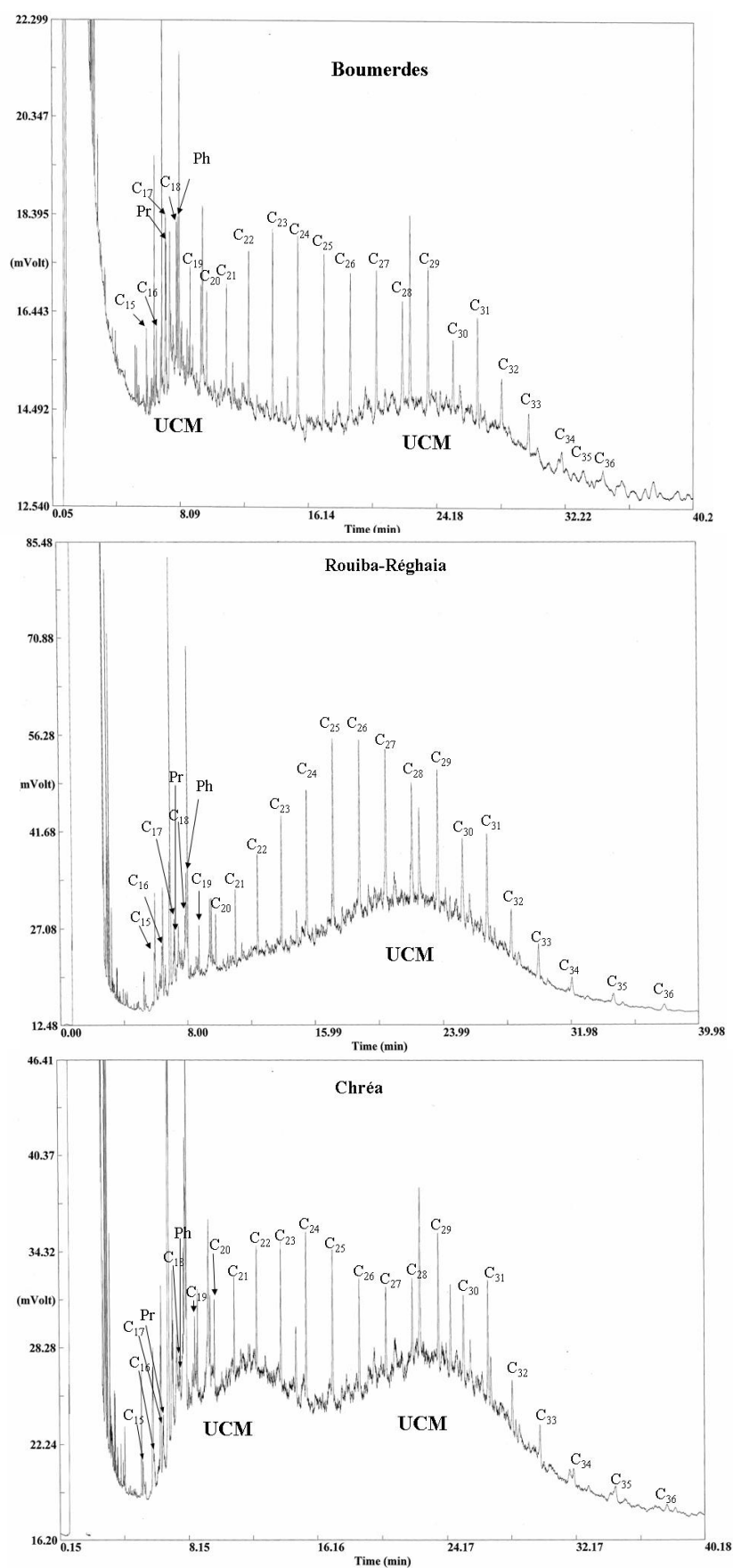


Fig. VI.5 : Chromatogrammes GC-FID des *n*-alcane associés aux particules fines (PM₁).

En ce qui concerne les HAPs, les véhicules (moteur essence et diesel) sont les principaux émetteurs de ces polluants dans les grandes zones urbaines [25]. Les autres sources de HAPs sont : la combustion de charbon, le pétrole et la combustion de biomasse [13, 36-38]. Pour déterminer les sources majoritaires de ces polluants dans les trois sites étudiés, nous avons procédé au calcul des rapports entre les concentrations de HAPs. Les rapports : $[Phe / (Phe + Ant)]$, $[FA / (FA + Py)]$, $[BaA / (BaA + Ch.)]$, $[BEP / (BeP + BaP)]$, $[ICDP / (ICDP + BghiPe)]$, $[BghiP / BEP]$ et $[CPAH / TPAH]$ sont les plus utilisés dans la littérature. Les valeurs de ces rapports calculées dans cette étude sont rapportées dans le Tableau VI.3.

Le rapport CPAH / TPAH, variait entre 0,53 et 0,64 dans les particules fines et entre 0,29 et 0,42 dans les grosses particules. Ces valeurs indiquent qu'une partie considérable de la masse des HAPs provient des sources mobiles. Il est intéressant de noter que, pendant que les valeurs calculées dans les PM_{10} correspondent beaucoup plus aux valeurs reportées pour les véhicules équipés avec des pots catalytiques, celles évaluées dans les PM_{1-10} concordent avec celles obtenues pour les camions et les engins diesel ainsi que pour les véhicules sans pot catalytique [39,40].

Les valeurs du rapport de fluoranthène et de fluoranthène plus pyrène ($[Flu]/([Flu] + [Pyr])$) sont dans l'ordre de 0,44-0,54 coïncidant avec le domaine des émissions des véhicules essences [41]. Les valeurs du rapport de l'indeno[1,2,3-cd]pyrène et la somme de ce dernier avec le benzo[ghi]pérylène ($[IcdP]/([IcdP] + [BghiP])$) de l'ordre de 0,24 et 0,33 sont proches des valeurs reportées pour les émissions d'origines automobiles (0,18 pour les moteurs essences et 0,37 pour les moteurs diesels [40, 42-44]. Le rapport du Benzo(a)anthracène et la somme de Benzo(a)anthracène et de chrysène $[BaA / (BaA + Chr)]$ variait de 0,25 à 0,34 indiquant une fois de plus que ces polluants sont introduits dans l'atmosphère par les moteurs essences, sachant que les valeurs typiques de ce rapport est $0,44 \pm 0,23$ [45].

Sicre et al., [46] ont trouvé que le rapport du phénanthrène et la somme de ce dernier avec l'anthracène $[Phe / (Phe + Ant)]$ est supérieur ou égal à 0,7 pour les huiles lubrifiantes et les carburants fossiles, et à environ 0,66 pour les émissions des fours ménagers utilisant le charbon comme combustible. Dans notre étude, nous avons trouvé des valeurs de ce rapport entre 0,81-0,91, confirmant les attributions précédentes de la source d'émission. Nielsen [47] a utilisé le rapport du benzo(ghi)perylène et benzo(e)pyrène pour différencier les émissions

dues au trafic automobile (avec une valeur proche de ~ 2 pour un site à fort trafic) et les autres sources possibles ($[BghiP]/[BeP] \sim 0,8$ pour un site sans trafic routier). Dans notre cas, nous avons enregistré un rapport égal à $1,35 \pm 0,15$ à Boumerdes et dans la zone industrielle Rouiba-Réghaia, ces valeurs peuvent être la conséquence des sources additionnelles, telle que la combustion des biomasses. Le site de Chréa présente la valeur la plus faible ($1,1 \pm 0,1$), ce qui confirme que ce site est le moins affecté par le trafic routier.

Le rapport du benzo(a)pyrène et la somme de ce dernier avec le benzo(e)pyrène ($[BaP]/([BaP]+[BeP])$) a été utilisé dans le but d'évaluer la réactivité photochimique de l'atmosphère. Il variait de 0,26 à 0,41, ce qui suggère que la composition des particules a été quelque part modifiée par la réactivité de l'atmosphère notamment pour les PM_{1-10} dont les rapports enregistrés sont les plus faibles (0,26, 0,33 et 0,31 à Boumerdes, Chréa et la zone industrielle de Rouiba Réghaia, respectivement). Rappelent que ce rapport est d'autant plus faible (proche de 0) que la masse d'air est âgée [41,48,49]. Ce résultat est confirmé par la présence du 2-nitrofluoranthène dans tous nos échantillons, sachant que ce dernier est produit exclusivement par la dégradation diurne et/ou nocturne du fluoranthène sous l'action des radicaux OH ou NO_3 , contrairement aux autres dérivés nitrés des HAPs, qui sont majoritairement introduits dans l'atmosphère par des émissions directes [50-53].

En ce qui concerne les composés polaires, nous avons noté des concentrations élevées de la caféine dans la zone industrielle de Rouiba-Réghaia ($\sim 37 \text{ ng m}^{-3}$, la somme des PM_1 et PM_{1-10}) et à Boumerdes ($\sim 12 \text{ ng m}^{-3}$, la somme des PM_1 et PM_{1-10}). Ceci peut être expliqué par la torréfaction et le moulage des grains de café. La consommation du tabac, reflétée par de fortes teneurs en nicotine, a également influencé la qualité de l'air dans les trois sites étudiés et spécialement dans l'atmosphère de la zone industrielle Rouiba-Réghaia ($\sim 26,2 \text{ ng m}^{-3}$, la somme des PM_1 et PM_{1-10}) et à Boumerdes ($\sim 8,6 \text{ ng m}^{-3}$, la somme des PM_1 et PM_{1-10}).

Rogge et al. [39] ont trouvé que le benzopyrénone est principalement émis par les véhicules à essence non équipés d'un pot catalytique, les camions de poids lourds et les engins. Dans notre étude, ce polluant a été présent avec des concentrations considérables dans la zone industrielle Rouiba-Réghaia ($33,3 \text{ ng m}^{-3}$) et à Boumerdes (36 ng m^{-3}), par contre il n'a pas été détecté à Chréa. Par conséquent, ce résultat confirme encore un fois la prédominance des émissions des particules atmosphériques par les sources mobiles, notamment dans les zones urbaines et industrielles.

VI.3.3. Toxicité des aérosols

La toxicité de tous les échantillons des particules atmosphériques a été calculée en se basant sur le BaPE “Benzo[a]pyrène-equivalent carcinogenic power” (le pouvoir cancérigène équivalent au benzo[a]pyrène) décrit dans le chapitre 5.

Les valeurs les plus élevées du rapport BaPE ont été enregistrées dans les particules fines (PM_1), ces concentrations ont été évaluées à 187, 496 et 34 $pg\ m^{-3}$ (voir Tableau VI.3) et représentaient 85,8 %, 85,6 % et 87,2 % de la toxicité globale des aérosols respirables ($PM_1 + PM_{1-10}$) de Boumerdes, Rouiba-Réghaia et Chréa, respectivement. Notons que ces valeurs sont inférieures à celles enregistrées à Alger Centre (Septembre 1998, BaPE variait de 0,7 $ng\ m^{-3}$ à 2,4 $ng\ m^{-3}$) [54], dans l’atmosphère de la décharge publique de Oued Smar (Août 2002-Février 2003, 0,74-2,92 $ng\ m^{-3}$) [12], Milan (Italie) (Octobre 2000-Novembre 2001, 0,2-8 $ng\ m^{-3}$) [55] et à Nanjing (Chine) ($14 \pm 12\ ng\ m^{-3}$ pour les $PM_{2.5}$ et $17 \pm 17\ ng\ m^{-3}$ pour les PM_{10}) [27].

VI.4. Conclusion

Cette partie de travail nous a permis d’étudier la répartition de plus de 90 composés organiques particuliers entre les particules fines (PM_1) et grosses particules (PM_{1-10}), pour trois atmosphères différentes (urbaine, industrielle et forestière).

A l’exception des *n*-alcane qui ont été réparties quasi-équitablement entre les deux classes granulométriques, les autres composés ont été majoritairement associés aux particules fines.

Comme il était prévisible, l’atmosphère de la zone industrielle Rouiba-Réghaia est la plus polluée, suivie par l’atmosphère de Boumerdes. La forêt de Chréa peut être considérée comme étant une zone de bonne qualité de l’air.

En se basant sur les calculs des rapports diagnostiques de certains HAPs et des deux acides (palmitique et stéarique), les profils de distribution des *n*-alcane, les taux des wax des *n*-alcane et les valeurs de CPI, la source pétrogénique en général et le trafic routier en particulier sont avérées être les principales sources de la matière organique particulière dans les trois sites. Nous avons également constaté que la contribution des *n*-alcane biogéniques

est modeste, elle ne représente qu'entre 11% et 23% de la concentration totale des *n*-alcane. En fin, le pouvoir cancérogène équivalent au benzo[a]pyrène (BaPE) quoique faible, a révélé que les particules fines représentent environ 85 % de la toxicité globale des aérosols respirables.

Références

- [1] Oberdorster G., Oberdorster E., Oberdorster J. 2005. Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environ. Health. Perspect.* 113, 823-839.
- [2] Holgate S. T., Samet J. M., Koren J. M., Maynard R. L. 1999. Academic Press In Air pollution and health.
- [3] Brauer M., Avila-Casado C., Fortoul T. I., Vedal S., Stevens B., Churg A. 2001. Air pollution and retained particles in the lung. *Environ. Health. Perspect.* 109, 1039-1043.
- [4] Churg A., Brauer M., del Carmen Avilla-Casado M., Fortoul T. I., Wright J. L. 2003. Chronic exposure to high levels of particulate air pollution and small airway remodelling. *Environ. Health. Perspect.* 111, 714-718.
- [5] Stolzel M., Breitner S., Cyrys J., Pitz M., Wolke G., Kreyling W., Heinrich J., Wichmann H., Peters A. 2007. Daily mortality and particulate matter in different size classes in Erfurt, Germany. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 17, 458-67.
- [6] Ladji R., Yassaa N., Balducci C., Cecinato A., Meklati B. Y. 2009. Distribution of the solvent-extractable organic compounds in fine (PM₁) and coarse (PM₁₋₁₀) particles in urban, industrial and forest atmospheres of Northern Algeria. *Sci. Tot. Environ.* 408, 415-424.
- [7] Cecinato A., Marino F., Di Filippo P., Lepore L., Possanzini M. 1999. Distribution of *n*-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates, *J. Chromatogr. A.* 846, 255-264.
- [8] Cecinato A., Balducci C., Nervegna G., Pareti S., Tagliacozzo G., Brachetti A. 2008. Year time modulation of *n*-alkanes, PAH, nitro-PAH and organic acids at Montelibretti (Rome), Italy. *Polycycl. Aromat. Comp.* 28, 500-517.
- [9] Bi X., Sheng G., Peng P., Chen Y., Fu J. 2005. Size distribution of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmos. Environ.* 39, 477-87.

- [10] Kavouras I.G., Stephanou E.G. 2002. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere. *J Geophys. Res.*; 107: doi:10.1029/2000JD000278.
- [11] Ladji R., Yassaa N., Balducci C., Cecinato A., Meklati B.Y. 2009. Annual variation of particulate organic compounds in PM₁₀ in the urban atmosphere of Algiers. *Atmos. Res.* 92, 258-269.
- [12] Ladji R., Yassaa N., Cecinato A., Meklati B.Y. 2007. Chemical characterisation and seasonal variation of particulate organic compounds in atmospheric PM₁₀ in the biggest municipal waste landfill of Algeria. *Atmos. Res.*, 86, 249-260.
- [13] Yassaa N., Cecinato A. 2005. Composition of torched crude oil organic particulate emitted by refinery and its similarity to atmospheric aerosol in the surrounding area. *Chemosphere* 60, 1660–1666.
- [14] Oliveira C., Pio C., Alves C., Evtugina M., Santos P., Alves V.G., Nunes T., Silvestre A.J.D., Palmgren F., Hlin P.W., Harra S. 2007. Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmos. Environ.* 41, 5555–5570.
- [15] Huang X. F., He L.Y., Hu M., Hang Y. H. Z. 2006. Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing. *Atmos. Environ.* 40: 2449–2458.
- [16] Bi X., Simoneit B.R.T., Sheng G., Ma S., Fu J. 2008. Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. *Atmos. Res.* 88, 256–265.
- [17] Wang G., Kawamura K., Zhao X., Lia Q., Dai Z., Niua H. 2007. Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China. *Atmos. Environ.* 41, 407–416.
- [18] Park S. S., Bae M.S., Schauer J. J., Kim Y. J., Cho S.Y., Kim S. J. 2006. Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign. *Atmos. Environ.* 40, 4182–4198.
- [19] Li M., McDow S. R., Tollerud D. J., Mazurek M. A. 2006. Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA. *Atmos. Environ.* 40, 2260–2273.
- [20] Omar N. Y. M. J., Abas M. R. B., Rahman N.A., Tahir N.M., Rushdi A.I., Simoneit B. R. T. 2007. Levels and distributions of organic source tracers in air and roadside dust particles of Kuala Lumpur, Malaysia. *Environ. Geol.* 52, 1485–1500.

- [21] Alves C., Pio C., Carvalho A., Santos C. 2006. Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central Europe and a Boreal forest. *Chemosphere* 63, 153–164.
- [22] Cincinelli A., Mandorlo S., Dickhut R.M., Lepri L. 2003. Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy). *Atmos. Environ.* 37, 3125–3133.
- [23] European Union, Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.
- [24] Cecinato A. 1997. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), benzo(a)pyrene (BaPY) and nitrated-PAH (N-PAH) in suspended particulate matter. *Annal. Chim.* 87, 483–496.
- [25] Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.* 27A, 1309–1330.
- [26] Fang M., Zheng M., Wang F., To K.L., Jaafar A.B., Tong S.L. 1999. The solvent-extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols—characterization studies. *Atmos. Environ.* 33, 783–795.
- [27] Wang G., Huang L., Zhao X., Niu H., Dai Z. 2006. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmos. Res.* 81, 54–66.
- [28] Cincinelli A., Del Bubba M., Martellini T., Gambaro A., Lepri L. 2007. Gas-particle concentration and distribution of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere* 68, 472–478.
- [29] Kotianova P., Puxbaum H., Bauer H., Caseiro A., Marr I.L., Cik G. 2008. Temporal patterns of *n*-alkanes at traffic exposed and suburban sites in Vienna. *Atmos. Environ.* 42, 2993–3005.
- [30] Kavouras, I. G., Stratigakis, N., Stephanou, E. G., 1998. Iso-and anteiso-alkanes: specific tracers of environmental tobacco smoke in indoor and outdoor particulate-size distributed urban aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1369–1377.
- [31] Simoneit B. R. T., Cardoso J. N., Robinson N. 1991. An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the south Atlantic from about 30–70° S. *Chemosphere* 23, 447–465.

- [32] Kawamura K., Ishimura Y., Yamazaki K. 2003. Four year's observation of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the western North Pacific. *Global Biogeochem. Cycl.* 17 (1), 1003.
- [33] Peters K. E., Moldowan, J. M. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*; Eds.; Prentice Hall: Old Tappan, NJ.
- [34] Rogge W.F., Medeiros P. M., Simoneit B.R.T. 2006. Organic marker compounds for surface soil and fugitive dust from open lot dairies and cattle feedlots. *Atmos. Environ.* 40, 27–49.
- [35] Zheng M., Wan T.S.M., Fang M., Wang F. 1997. Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong - identification, abundance and origin. *Atmos. Environ.* 31, 227–237.
- [36] Oros D.R., Simoneit B.R.T. 1999. Identification of molecular tracers in organic aerosols from temperate climate vegetation subjected to biomass burning. *Aer. Sci. Technol.* 31, 433–445.
- [37] Mastral A. M., Callen M.S. 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3051–3057.
- [38] McDonald R.D., Zielinska B., Fujita E.M., Sagebiel J. C., Chow J. C., Watson J. G., 2000. Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2080–2091.
- [39] Rogge W. F., Hildemann L.M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636–651.
- [40] Sienra M. del R., Nelson G. R., Préndez M., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmos. Res.* 75, 267-281.
- [41] Grimmer G., Jacob J., Noujack K.W. 1983. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from lubricating oils. Inventory by GC/MS-PAH in environmental materials, part 1. *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 314, 13–19.
- [42] Kavouras I.G., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E.G., Von Baer D., Oyola P. 2001. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2288– 2294.
- [43] Kavouras I.G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P. 1999. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile:

- source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.* 33, 4977–4986.
- [44] Pio C.A., Alves C.A., Duarte A.C. 2001. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmos. Environ.* 35, 1365-1375.
- [45] Ströher G.L., N. Ré Poppi, Raposo Jr. J.L., De Souza J.B.G. 2007. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography — ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil. *Microche. J.* 86, 112–118.
- [46] Sicre M. A., Marty J. C., Saliot A., Aparicio X., Grimalt J., Albaiges J. 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmos. Environ.* 21:2247–2259.
- [47] Nielsen T. 1996. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.* 30, 3481–3490.
- [48] Nielsen T. 1988. The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenta(cd)pyrene in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 22 (10), 2249–2254.
- [49] Cecinato A. 1999. Atmospheric PAH in Italy: experience and concentration levels. *Fresenius Environ. Bull.* 8, 586-594.
- [50] Arey J., Atkinson R., Aschmann S.M., Schuetzle D. 1990. Experimental investigation of the atmospheric chemistry of 2-methyl-1-nitronaphthalene and a comparison of predicted nitroarene concentrations with ambient air data. *Polycycl. Aromat. Comp.* 1:33-50.
- [51] Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Aschmann, S.M. 1989. Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅. *Int. J. Chem. Kinet.* 21, 775-799.
- [52] Atkinson R., Arey J., Zielinska B., Aschmann S.M. 1990. Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 999-1014.
- [53] Atkinson R., Tuazon E.C., Arey J. 1990. Reaction of naphthalene in N₂O₅-NO₃-NO₂-air mixtures. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 1071-1082.
- [54] Yassaa N., Meklati B.Y., Cecinato A., Marino F., 2001. Particulate *n*-alkanes, *n*-alkanoic acid and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City. *Atmos. Environ.* 35, 1843–1851.

-
- [55] Cecinato A., Tomasi Sciano M. C., Di Bucchianico A. 2003. Organic aerosols in the air of Milan, Italy. The IIA-CNR measurement campaign of 2000–2001. *J. Sep. Sci.* 26, 397–401.

CHAPITRE VII

**DISTRIBUTION DES N-ALCANES ET
HYDROCARBURES AROMATIQUES
POLYCYCLIQUES SELON SIX
FRACTIONS GRANULOMETRIQUES DES
PARTICULES INHALABLES**

VII.1. Introduction

Les émissions naturelles et anthropiques des aérosols dans l'atmosphère ont de nombreux effets sur l'environnement, le climat et la santé publique. La caractérisation de leur composition chimique ainsi que leur distribution en taille sont des éléments clé pour l'évaluation de l'impact de ces particules. Cette caractérisation est plus difficile dans l'atmosphère des régions urbaines et industrielles, en raison de la plus grande diversité des propriétés physiques et chimiques des aérosols.

Les particules sont classées en plusieurs catégories, et cela en fonction de leur taille, qui peut varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres [1-2]. En effet, la taille des particules varie considérablement selon la nature de la source émettrice, mais également en fonction des réactions physico-chimiques que subissent les aérosols pendant leur temps de résidence très variables dans l'atmosphère. Les mesures de granulométrie font apparaître trois grandes modes de particules (voir chapitre I) :

- le mode « nucléation » est constitué des particules ultrafines dont le diamètre est inférieur à 0.1 μm . Il regroupe les particules fraîchement formées (nucléation) dans l'atmosphère ou directement émises,
- le mode « accumulation » concerne les particules fines dont le diamètre est compris entre 0.1 μm et 1 μm . Elles proviennent soit de la coagulation des particules ultrafines entre elles, soit de la condensation d'espèces gazeuses sur des particules par nucléation hétérogène,
- le mode des « grosses particules » est constitué des particules ayant un diamètre supérieur à 1 μm . Il regroupe des poussières de divers types (désertiques, volcaniques, poussières urbaines), ainsi que les sels marins.

L'étude de la distribution granulométrique des *n*-alcane et des HAPs particuliers est un outil de choix pour la détermination de leur origine [3-6]. Par ailleurs, la répartition des HAPs selon la taille des particules est essentielle d'un point de vue toxicologique. En effet, ce paramètre est le principal facteur influençant la zone de dépôt des particules dans l'organisme. Ainsi, une meilleure connaissance des distributions en taille peut permettre de mieux localiser les zones d'action des contaminants organiques qui leur sont associés et en particulier les HAPs.

Dans cette partie, nous avons étudié les variations des concentrations des *n*-alcanes et des HAPs associés aux particules respirables (PM₁₀) en fonction de six classes granulométriques. Les échantillons ont été collectés dans deux atmosphères différentes, urbaine (Tafourah) et industrielle (zone industrielle Rouiba-Réghaia).

VII.2. Expérimental

VII.2.1. Description des sites d'échantillonnage.

A Tafourah, le dispositif de prélèvement des particules atmosphérique a été placé au niveau de parking de la direction générale de l'Entreprise Nationale du Transport Maritime de Voyageurs (ENTMV), à environ 200 m du port d'Alger (coté Est), 100 m au nord de la station de bus et à environ 100 m de la gare ferroviaire d'Agha coté Ouest. Ce site d'échantillonnage est idéal pour la caractérisation des aérosols provenant des sources mobiles étant donné que tous les véhicules entrant à Alger centre coté Est passent par Tafourah. En ce qui concerne les échantillons collectés dans la zone industrielle Rouiba-Réghaia, nous avons placé l'équipement d'échantillonnage dans le même endroit décrit dans le chapitre précédent (Chapitre 6).

VII.2.2. Echantillonnage, préparation d'échantillon et analyse.

Les échantillons des particules respirables (PM₁₀) ont été collectés durant le mois de Septembre 2006, les données d'échantillonnage sont présentées dans le Tableau VII.1. Le même dispositif d'échantillonnage décrit dans le chapitre précédent (Chapitre VI) a été employé pour cette étude, en tenant compte de chacune des fractions granulométriques individuellement (F1 ($D_p \leq 0,49 \mu\text{m}$), F2 ($0,49 \mu\text{m} \leq D_p \leq 0,95 \mu\text{m}$), F3 ($0,95 \mu\text{m} \leq D_p \leq 1,5 \mu\text{m}$), F4 ($1,5 \mu\text{m} \leq D_p \leq 3 \mu\text{m}$), F5 ($3 \mu\text{m} \leq D_p \leq 5 \mu\text{m}$) et F6 ($5 \mu\text{m} \leq D_p \leq 10 \mu\text{m}$)).

Tableau VII.1 : Données d'échantillonnages.

	Date et Durée	Température (°C) (max-moy-min)	Vitesse de vent. (Km/h) (max-moy)	Humidité (%) (max-moy-min)
Tafourah	17-18 Sept. 2007 (24 heures)	30-25-20	24-13	94-69-35
	18-19 Sept. 2007 (24 heures)	28-24-20	16-2	94-80-45
	29-30 Sept. 2007 (24 heures)	28-23-18	23-2	94-74-51
Z.I. Rouiba- Réghaia	30 Sept.- 01 Oct. 2007 (24heurs)	27-21-15	21-2	94-68-40

La même procédure analytique utilisée et décrite dans le chapitre V a été appliquée, néanmoins nous nous sommes limités dans cette partie du travail, aux hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).

VII.3. Résultats et Discussions

VII.3.1. *n*-Alcanes

Vingt-deux *n*-alcanes aliphatiques (*n*-C₁₅- *n*-C₃₆) ont été positivement identifiés et quantifiés dans tous les échantillons, ces polluants ont été présents dans les six fractions granulométriques étudiées. La concentration totale des *n*-alcanes (la somme de toutes les fractions) est de l'ordre de 67 ng m⁻³ et 81 ng m⁻³ à Tafourah et à la zone industrielle Rouiba-Réghaia, respectivement (voir Tableau VII.2). Les concentrations totales de ces polluants dans l'atmosphère de Tafourah sont environ deux fois plus inférieures à celles enregistrées à Bab El-Oued lors de la campagne d'échantillonnage effectuée en automne 2005 (voir chapitre V) [7], et comparables à celles rapportée pour l'atmosphère de Ben Aknoun (voir chapitre V) [7] et l'atmosphère de la ville de Boumerdes (voir chapitre VI) [8] pour les périodes automne 2005 et octobre 2006, respectivement. En ce qui concerne l'atmosphère de la zone industrielle de Rouiba-Réghaia, les niveaux des *n*-alcanes enregistrés sont deux fois plus inférieurs à ceux atteints dans cette même zone industrielle en Octobre 2006 [8], et environ six fois plus inférieurs à ceux mesurés dans la zone industrielle de Hassi Messaoud en Juin 2000 [9].

Les profils de distribution des *n*-alcanes individuels pour chaque classe granulométrique sont présentés sur la Fig. VII.1. Nous avons constaté que les *n*-alcanes ont des profils de distribution presque identiques pour les particules collectés dans la fraction 1 ($D_p \leq 0,49 \mu\text{m}$), la fraction 5 ($3 \mu\text{m} \leq D_p \leq 7,2 \mu\text{m}$) et la fraction 6 ($7,2 \mu\text{m} \leq D_p \leq 10 \mu\text{m}$) avec le pentacosane (*n*-C₂₅), hentriacontane (*n*-C₃₁) et tétracosane (*n*-C₂₄) comme les hydrocarbures linéaires les plus abondants, respectivement. Cette distribution révélée dans les deux sites étudiés, nous amène à penser que les *n*-alcanes ont la même origine d'émission pour chacune de ces trois fractions granulométriques.

Contrairement à ce qui a été observé pour ces trois dernières fractions, les profils de distribution individuels des *n*-alcanes collectés à Tafourah sont différents de ceux de la zone industrielle pour les fractions : F2 ($0,49 \mu\text{m} \leq D_p \leq 0,95 \mu\text{m}$), F3 ($0,95 \mu\text{m} \leq D_p \leq 1,5 \mu\text{m}$) et F4 ($1,5 \mu\text{m} \leq D_p \leq 3 \mu\text{m}$), avec le hentriacontane (*n*-C₃₁) comme étant l'alcane le plus abondant pour tous ces échantillons à l'exception des particules de la 2^{ème} fraction collectées à Tafourah pour laquelle le pentacosane était l'alcane le plus abondant.

Les valeurs des CPI (*Carbon Preference Index*) calculées à partir des concentrations individuelles des *n*-alcanes selon la taille des particules sont regroupées dans le Tableau VII.2. Les valeurs de CPI₁ variaient entre 1,14 et 1,40 à Tafourah et entre 1,07 et 1,19 dans la zone industrielle, ce qui indique que ces polluants sont essentiellement introduits dans l'air par les sources anthropogéniques, mais avec une faible contribution des sources biogéniques. Les valeurs de CPI₂ trouvées dans cette étude sont de l'ordre de $\sim 0,8$, montrant ainsi que les *n*-alcanes de faibles poids moléculaire (*n*-C₁₅~*n*-C₂₄) sont totalement issus de la source petrogénique. Concernant les *n*-alcanes de haut poids moléculaire, les valeurs de CPI₃ (1,45~1,58 à Tafourah et 1,29~1,81 dans la zone industrielle) indiquent une combinaison entre l'émission biogénique et anthropogénique avec une prédominance de cette dernière.

Tableau VII.2 : Concentrations et rapports diagnostiques des *n*-alcane et HAPs pour différentes classes granulométriques.

Diamètre (µm)	Tafourah							Zone Industrielle Rouiba-Réghaia						
	≤0,49	0,49-0,95	0,95 - 1,5	1,5 – 3	3 - 7,2	7,2 – 10	Total PM ₁₀	≤0,49	0,49-0,95	0,95 - 1,5	1,5 – 3	3 - 7,2	7,2 – 10	Total PM ₁₀
<i>n</i>-Alcanes. ng/m3 (moyen)	25,86	12,49	10,37	7,08	7,46	3,70	66,97	26,51	16,55	14,84	9,98	9,50	4,09	81,46
Concentration Cumulatives (%)	38,62	57,27	72,76	83,34	94,47	100		32,54	52,86	71,07	83,32	94,98	100	
PAHs. ng/m3 (moyen)	11,16	2,26	1,09	0,57	0,56	0,37	15,91	8,22	2,11	1,05	0,57	0,59	0,37	12,91
Concentration cumulatives (%)	70,10	84,30	90,97	94,44	97,82	100		63,67	80,02	88,15	92,56	97,13	100	
N ME PAHs. ng/m3 (moyen)^a	9,63	1,84	0,88	0,42	0,41	0,27	13,45	7,02	1,55	0,76	0,40	0,41	0,24	10,38
Cumulatives concentration (%)	71,59	85,26	91,77	94,93	98,00	100		67,60	82,53	89,88	93,72	97,69	100	
CPI₁ (C₁₅-C₃₅) (moyen)^b	1,16	1,12	1,14	1,21	1,15	1,14	1,15	1,07	1,07	1,16	1,12	1,11	1,19	1,10
CPI₂ (C₁₅-C₂₄) (moyen)^b	0,78	0,83	0,79	0,81	0,75	0,79	0,79	0,73	0,73	0,83	0,76	0,74	0,76	0,75
CPI₃ (C₂₅-C₃₅) (moyen)^b	1,45	1,35	1,34	1,58	1,50	1,51	1,43	1,29	1,20	1,23	1,28	1,34	1,81	1,28
Wax% (average)^c	12,56	11,27	12,86	14,02	13,32	14,10	12,79	11,69	8,72	9,81	10,61	11,87	20,25	10,11
Phe/(Phe+Ant)	0,82	0,83	0,82	0,82	0,87	0,84	0,83	0,84	0,86	0,85	0,81	0,83	0,86	0,85
Flu/(Flu+Pyr)	0,46	0,59	0,64	0,50	0,46	0,51	0,52	0,45	0,54	0,48	0,49	0,43	0,50	0,48
BaA/(BaA+CHR)	0,28	0,17	0,21	0,21	0,19	0,12	0,24	0,27	0,17	0,14	0,20	0,19	0,19	0,23
BghiP/BeP	2,68	2,53	3,61	4,21	4,87	8,26	2,76	2,84	1,62	1,45	1,41	1,02	1,31	2,35
IcdP/(IcdP+BghiP)	0,34	0,37	0,28	0,28	0,32	0,29	0,34	0,45	0,41	0,43	0,46	0,40	0,50	0,44
^dCPAH/TPAH	0,51	0,58	0,43	0,39	0,40	0,35	0,49	0,54	0,45	0,33	0,31	0,31	0,29	0,48
BaPE^e (ng m⁻³)	0,78	0,11	0,04	0,02	0,02	0,01	0,99	0,70	0,11	0,05	0,02	0,02	0,01	0,91
BaPE^e Cumulatives (%)	79,6	90,8	94,9	96,9	99,0	100		76,9	89,0	94,5	96,7	98,9	100	

^aN mePAHS : PAHs non méthylés.

^b:CPI₁ = (Σ[C₁₅~C₃₃] + Σ[C₁₇~C₃₅])/2ΣC₁₆~C₃₄; CPI₂= Σ[C₁₅~C₂₃]/ΣC₁₆~C₂₄; CPI₃=(Σ[C₂₅~C₃₃] + Σ[C₂₇~C₃₅])/2Σ[C₂₆~C₃₄] [10].

^c Wax %: (Σ(C_n - 0.5(C_{n-1} + C_{n+1}))/ Σ*n*-alcane)*100, les valeurs de wax C_n négatives sont considérées comme des valeurs nulles [11].

^dCPAH: somme des 9 HAPs issus principalement de la combustion (fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b+k]fluoranthènes, benzo[e]pyrène, benzo[a]pyrène, indeno[1,2,3-cd]pyrène and benzo[ghi]pérylène [12].

^eBaP= BaA*0.06+BF*0.07+BaP+DahA*0.6+IcdP-0.08 [13]

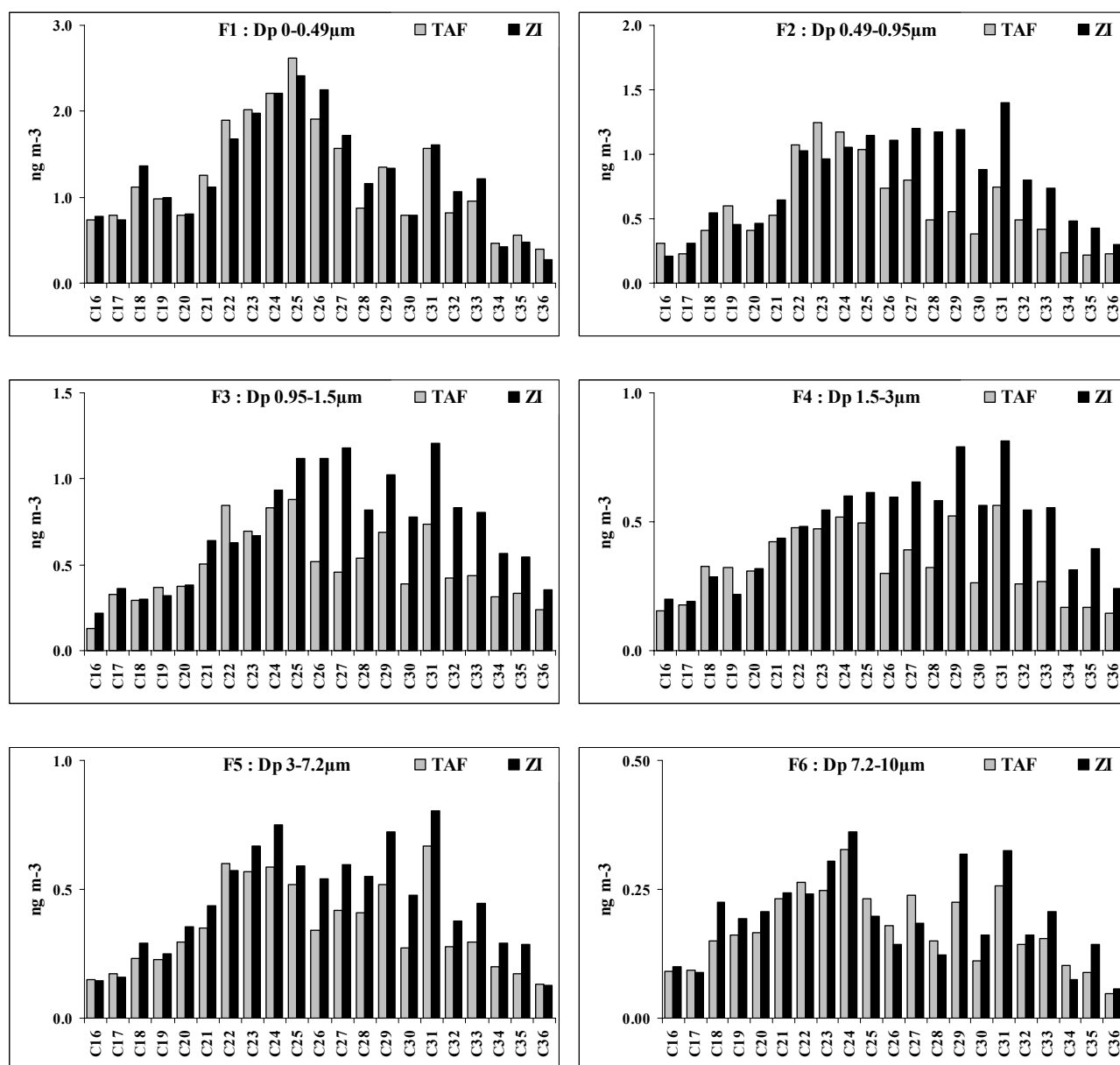


Fig.VII.1 : profils de distribution des *n*-alcanes individuels (TAF : Tafourah, ZI : Zone industrielle Rouiba-Réghaia).

Les informations obtenues à partir des valeurs de CPI, ont été confirmées par le calcul du pourcentage de contribution des *n*-alcanes issus de la source biogénique (Wax %), ce dernier variait entre 12,6% et 14,1% à Tafourah et entre 8,7% et 20,25% dans le site industriel. Il est intéressant de noter que les plus grandes valeurs de la contribution des sources biogéniques ont été enregistrées pour les grosses particules ayant un diamètre compris entre 7,2 et 10 μm.

En ce qui concerne, la distribution des concentrations des *n*-alcanes en fonction de la taille des particules, nous avons observé qu'environ 39% et 33% des *n*-alcanes totaux ont été associés aux particules de diamètre inférieur à 0,49 µm, pour les aérosols de Tafourah et la zone industrielle, respectivement et environ 71–73% aux particules de diamètre inférieur à 1,5µm (en concentration cumulative) et ce dans les deux sites.

La Fig. VII.2 montre les courbes de distribution différentielles ($dC/Cd\log D_p$ vs D_p , calculée selon l'équation ci-dessous) des *n*-alcanes individuels, cette représentation nous a permis de déterminer le mode de distribution des espèces en utilisant une échelle logarithmique [14]. Ainsi, nous allons construire des rectangles dont la surface est proportionnelle aux concentrations des espèces dans l'intervalle dD_{p_i} . La surface totale sous l'histogramme étant égale à la concentration totale de l'espèce.

$$\frac{dC}{Cd \log D_p} = \frac{C_i - C_{i-1}}{C(\log D_{p_i} - \log D_{p_{i-1}})}$$

$C_i - C_{i-1}$: Concentration de l'espèce dans une fraction granulométrique donnée.

C : Concentration totale de l'espèce pour toutes les fractions granulométriques.

D_{p_i} et $D_{p_{i-1}}$: sont les deux limites de l'intervalle granulométrique pour une fraction granulométrique donnée. (Exemple : pour la fraction F2 où nous avons $0,49\mu\text{m} \leq D_p \leq 0,95\mu\text{m}$, D_{p_i} et $D_{p_{i-1}}$ sont, 0,95 et 0,49, respectivement). Pour les particules collectées sur le filtre d'arrêt ($D_p \leq 0.49 \mu\text{m}$) la limite inférieure est considérée arbitrairement égale à 0,01 µm) [10, 15-17]

L'échelle logarithmique est utilisée pour tracer le diamètre des particules sur l'axe des abscisses vu que l'étendue dimensionnelle des particules étant très grande (de 0,01 µm à 10 µm).

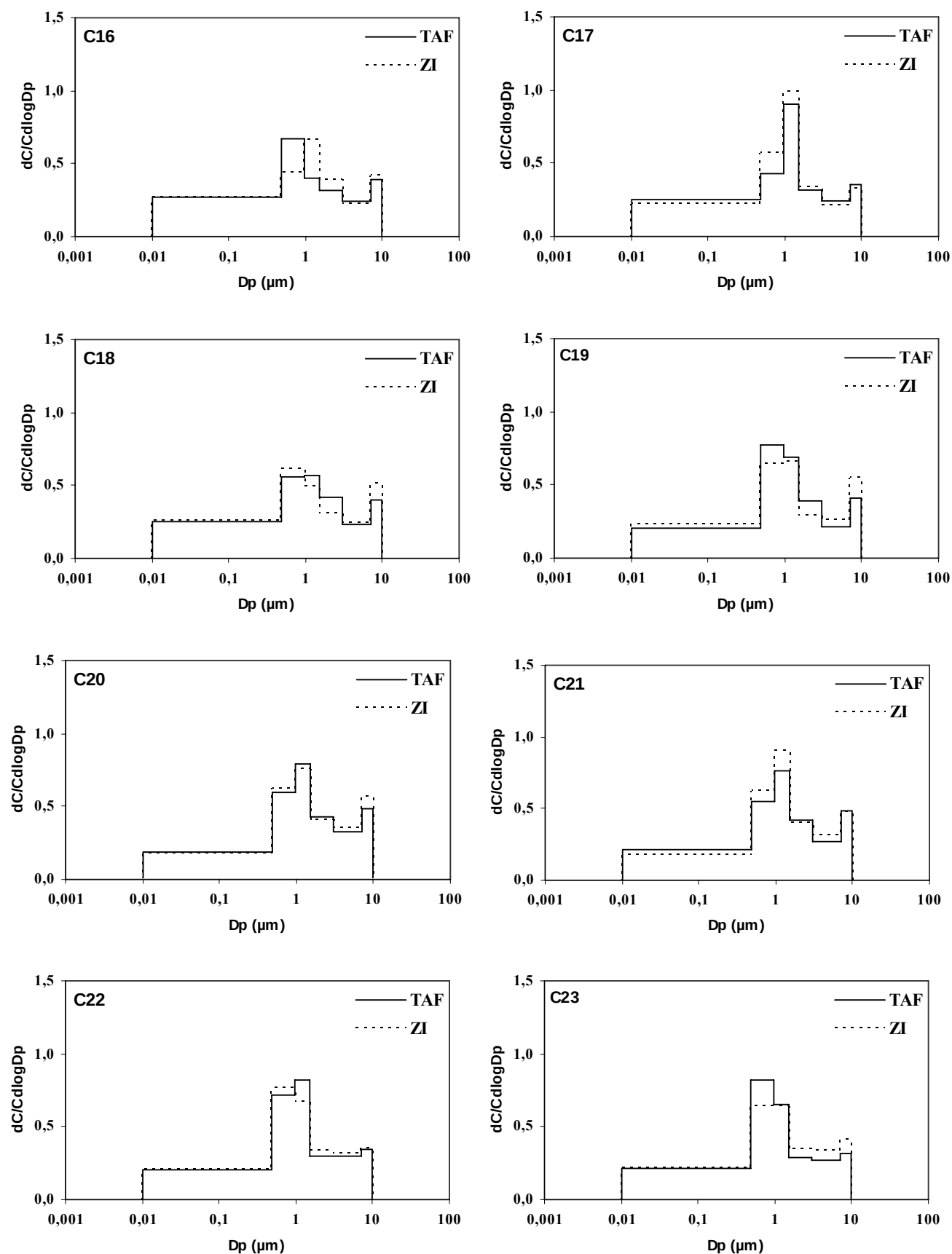


Fig.VII.2 : Courbes de distributions différentielles en concentrations individuelles de *n*-alcanes (TAF : Tafourah, ZI : Zone Industrielle Rouiba-Réghaia).

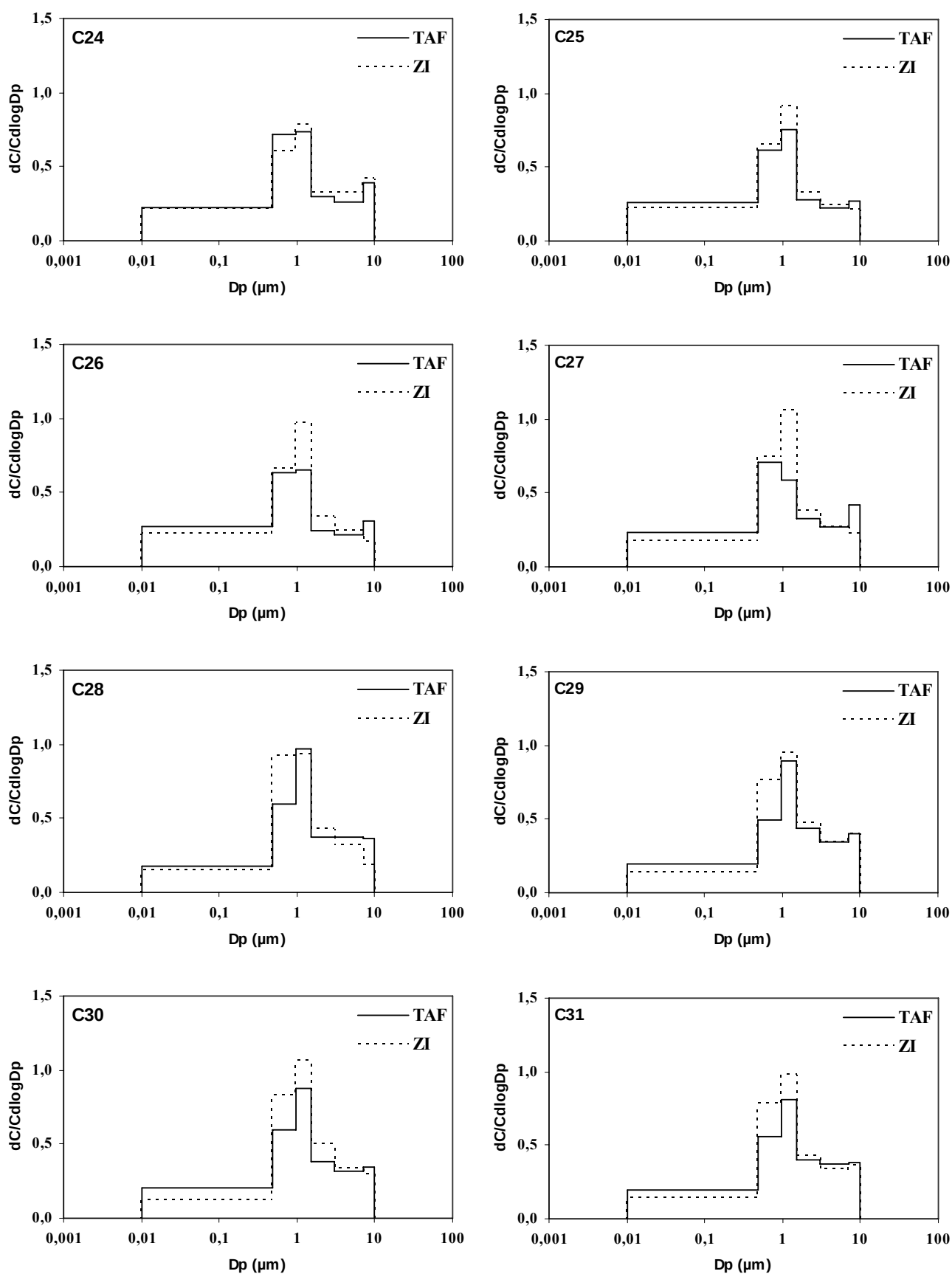


Fig.VII.2 : Courbes de distributions différentielles en concentrations individuelles de *n*-alcanes (TAF : Tafourah, ZI : Zone Industrielle Rouiba-Réghaia) (suite).

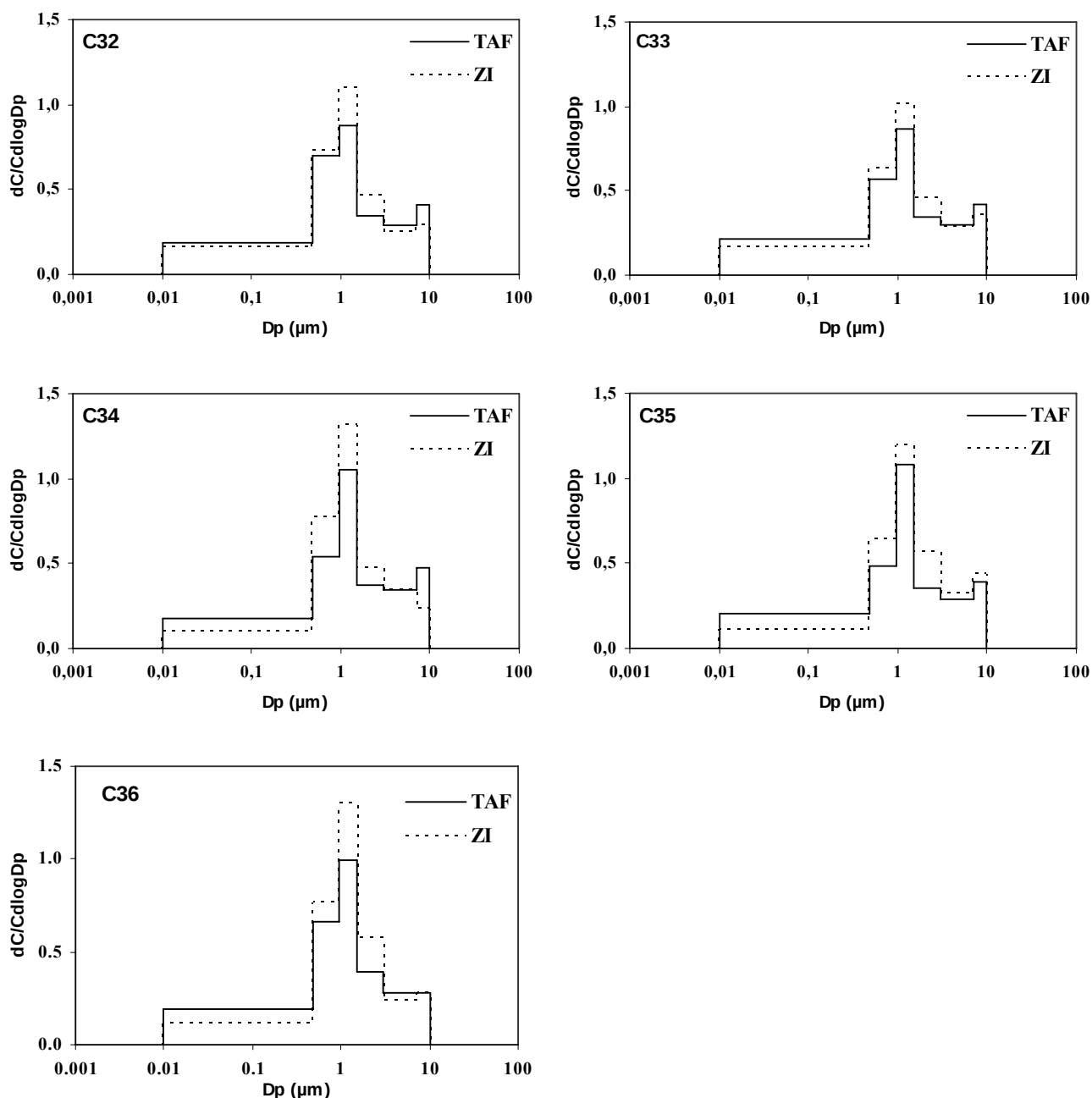


Fig.VII.2 : Courbes de distributions différentielles en concentrations individuelles de *n*-alcanes (TAF : Tafourah, ZI : Zone Industrielle Rouiba-Réghaia) (suite).

Pour les deux sites étudiés, la distribution différentielle des *n*-alcanes selon la taille des particules, montre que la majorité des *n*-alcanes présente une distribution bimodale, c'est-à-dire qu'elle présente deux maxima, le premier qui est également le plus grand est centré soit dans la fraction F2 ($0,49\mu m \leq D_p \leq 0,95\mu m$) où dans la fraction F3 ($0,95\mu m \leq D_p \leq 1,5\mu m$). Cette distribution nous indique que ces polluants appartiennent au mode d'accumulation. Ils sont donc associés aux particules issues d'une conversion gaz-particule, et peuvent se former également par coagulation des noyaux d'Aitken entre eux ou avec d'autres particules appartenant au mode d'accumulation. Le second maxima est centré dans la fraction 6 (7,2

$\mu\text{m} \leq D_p \leq 10 \mu\text{m}$) et représente le mode grosses particules, indiquant ainsi, que ces polluants sont introduits dans l'atmosphère par des processus naturel (par abrasion du vent sur les feuilles et/ou par soulèvement des poussières par le vent).

Nous pouvons observer sur la Fig. VII.2 que les *n*-alcane de faibles poids moléculaire ($\leq n\text{-C}_{24}$) possèdent une distribution bimodale avec un deuxième maxima important par rapport à celui observé pour les *n*-alcane de haut poids moléculaire, qui présentent une distribution soit monomodale soit bimodale mais avec un deuxième maxima plus faible. Il est largement admis que la distribution en taille des composés organiques est influencée par la pression de vapeur de l'espèce organique, l'affinité d'adsorption ou d'absorption sur les particules ainsi que par la nature de la source émettrice [18-20]. En ce qui concerne notre étude, l'influence de la pression de vapeur des *n*-alcane de faible poids moléculaire peut expliquer la distribution bimodale de ces composés. En effet ces derniers possèdent une pression de vapeur plus élevée que celle des *n*-alcane de haut poids moléculaire, ce qui leur permet d'être transférés des fines particules vers les grosses particules. Ce transfert met en jeu les phénomènes d'évaporation et d'adsorption/ absorption.

Nous avons remarqué également que la distribution des *n*-alcane associés aux aérosols collectés à Tafourah présente en général une légère différence de celle de la zone industrielle Rouiba-Réghaia. Cependant, cette différence est plus importante pour le pentacosane ($n\text{-C}_{25}$), l'hexacosane ($n\text{-C}_{26}$), l'héptacosane ($n\text{-C}_{27}$), l'octacosane ($n\text{-C}_{28}$) et tétratriacontane ($n\text{-C}_{34}$). Ces derniers ont une distribution monomodale dans les aérosols de la zone industrielle Rouiba-Réghaia et une distribution bimodale dans les particules de Tafourah. Cette différence peut être expliquée par la différence entre les natures des sources émettrices de ces polluants.

Les distributions en taille pour les *n*-alcane totaux et les *n*-alcane issus par les cires végétales sont présentées sur la Fig. VII.3. A Tafourah, les distributions des deux types des *n*-alcane sont similaires, d'après Bi et al., [10], cela indique que ces polluants sont générés principalement par la combustion à la fois des combustibles fossiles et des biomasses. Néanmoins, pour les aérosols de la zone industrielle Rouiba-Réghaia, les *n*-alcane biogéniques présentent une distribution bimodale avec un deuxième maxima assez important centré dans la fraction 6 ($7,2 \mu\text{m} \leq D_p \leq 10 \mu\text{m}$), indiquant ainsi qu'en plus de la source

anthropogénique majoritaire, la contribution de l'émission directe par abrasion des feuilles végétales est importante dans cette fraction granulométriques [11,21]

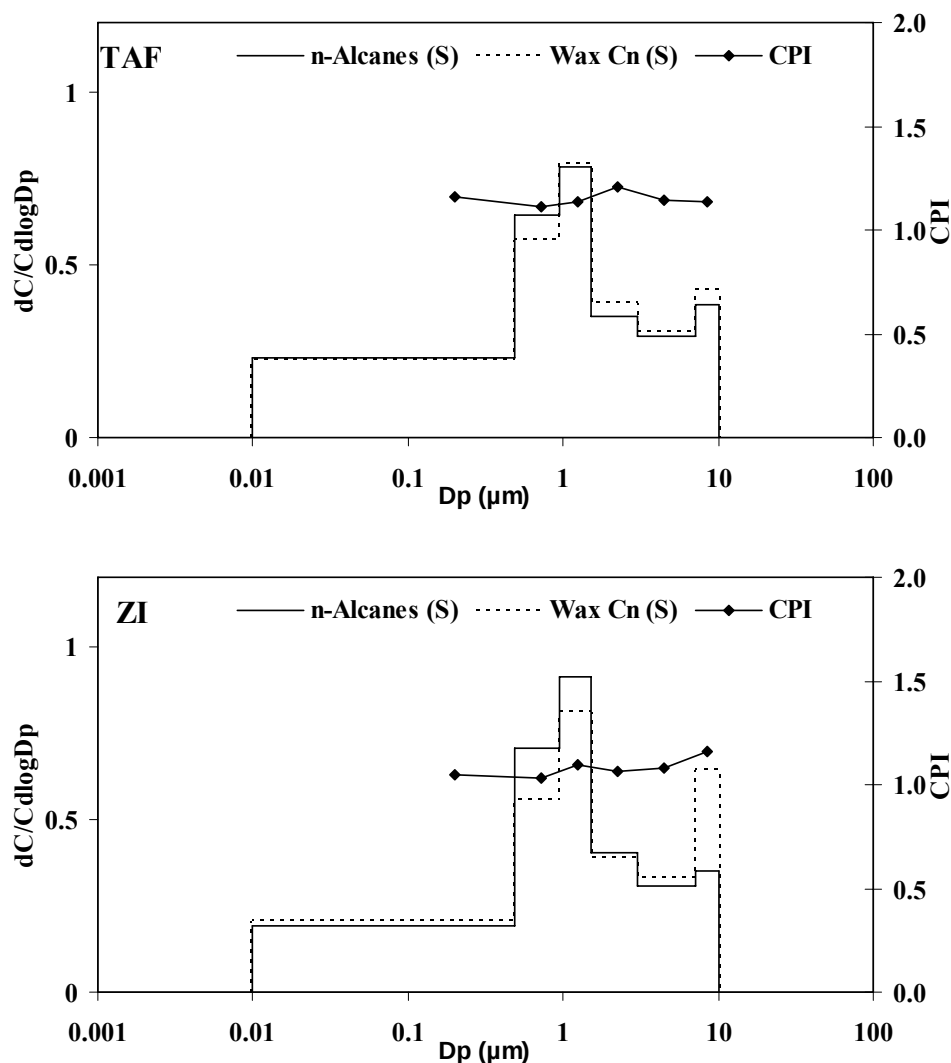


Fig.VII.3 : Courbes de distributions différentielles en concentrations totales des *n*-alcanes et *n*-alcanes biogéniques (TAF : Tafourah, ZI : Zone Industrielle Rouiba-Réghaia)

Le MMD (mass mean diameter) où (diamètre médian) d_{50} , est le diamètre qui divise la concentration cumulative en deux, c'est-à-dire 50% de la concentration totale d'une espèce donnée est cumulée dans les particules de diamètre inférieur au égale au MMD. Nous avons calculé le MMD pour chacun des *n*-alcanes ainsi que pour la somme des *n*-alcanes, par la méthode graphique [22], et ce en traçant la courbe d'accumulation en fonction du diamètre des particules tout en utilisant l'échelle log-probabilité, en suite, par extrapolation nous

pouvons déduire la valeur du MMD. La Fig. VII.4 montre un exemple de calcul du MMD pour le pentacosane.

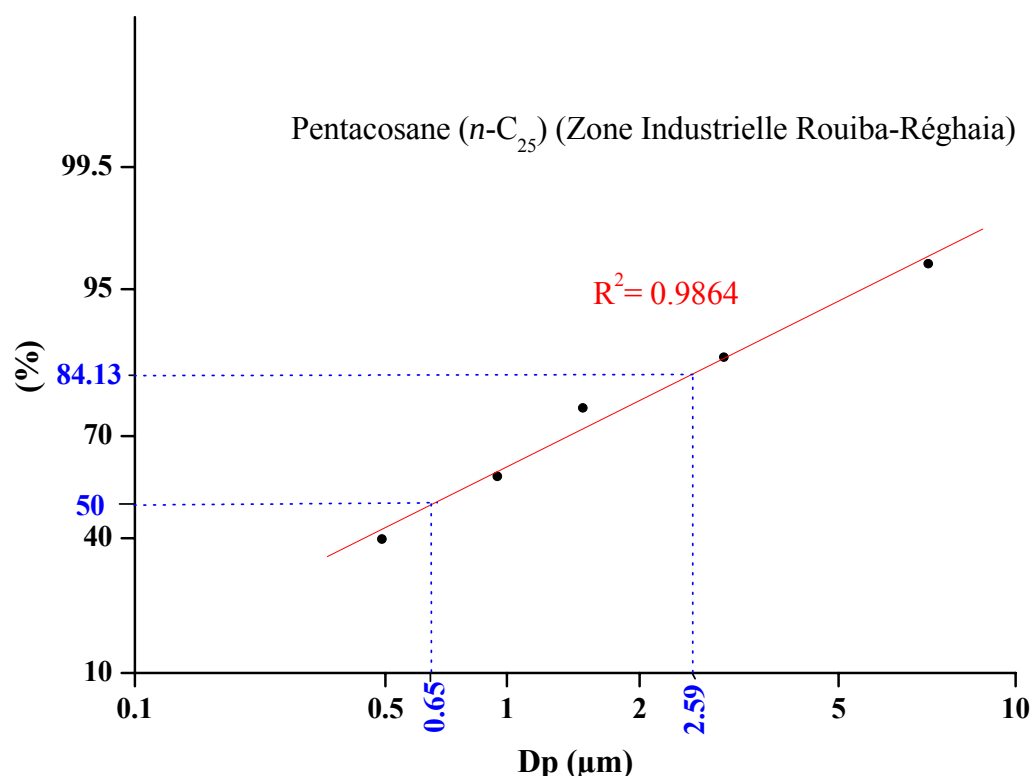


Fig.VII.4 : Droite de pourcentage de la concentration cumulative de pentacosane utilisée pour le calcul du MMD (échelle log-probabilité).

L'écart type ou déviation géométrique standard (σ_g) est le rapport entre le diamètre au-dessous duquel on trouve 84,13 % de la concentration cumulative et le MMD [22].

$$\sigma_g = \frac{d_{84.13}}{d_{50}}$$

Le Tableau VII.3 résume les valeurs de MMD et σ_g calculées pour les n -alcanes individuels. Les valeurs du MMD varient entre 0,44 μm et 0,97 μm pour les particules collectées à Tafourah, et entre 0,51 μm et 1,21 μm pour celles de la zone industrielle. En ce qui concerne la concentration totale des n -alcanes, le MMD est de l'ordre de 0,69 μm et 0,84 μm à Tafourah et dans la zone industrielle, respectivement. Autrement dit, 50% des n -alcanes ont été associés aux particules de diamètres inférieurs à 0,69 μm à Tafourah, ce qui confirme les résultats obtenus par la distribution différentielle des n -alcanes qui nous a permis d'attribuer le processus de formation de ces polluants au mode d'accumulation [10,11].

Les *n*-alcanes présents à Tafourah ont des valeurs de MMD légèrement plus faibles que celles en suspension dans l'air de la zone industrielle, ce qui indique que les particules collectées à Tafourah sont récemment formées par rapport aux particules de la zone industrielle. Notons que les mécanismes de transformation par des processus physiques, tels que la coagulation ou la condensation, tendent à faire augmenter le diamètre moyen des particules pendant leurs séjours dans l'atmosphère [10,11,23].

Tableau VII.3 : Diamètre médian (μm) et déviation géométrique standard (σ_g), des *n*-alcanes.

	Tafourah		Zone Industrielle	
	MMD (μm)	σ_g	MMD (μm)	σ_g
<i>n</i> -C ₁₅	0,67	5,33	0,97	5,04
<i>n</i> -C ₁₆	0,45	6,47	0,54	5,81
<i>n</i> -C ₁₇	0,59	5,07	0,65	4,40
<i>n</i> -C ₁₈	0,57	5,37	0,51	6,57
<i>n</i> -C ₁₉	0,67	4,63	0,63	5,76
<i>n</i> -C ₂₀	0,88	4,26	0,94	4,44
<i>n</i> -C ₂₁	0,76	4,70	0,91	4,11
<i>n</i> -C ₂₂	0,68	4,56	0,74	4,30
<i>n</i> -C ₂₃	0,62	4,58	0,72	4,71
<i>n</i> -C ₂₄	0,65	4,83	0,76	4,54
<i>n</i> -C ₂₅	0,51	4,96	0,65	3,98
<i>n</i> -C ₂₆	0,44	5,73	0,83	3,40
<i>n</i> -C ₂₇	0,62	5,19	0,66	3,68
<i>n</i> -C ₂₈	0,92	3,83	0,92	2,70
<i>n</i> -C ₂₉	0,87	4,15	1,07	3,42
<i>n</i> -C ₃₀	0,81	3,98	1,11	3,05
<i>n</i> -C ₃₁	0,87	4,10	1,00	3,43
<i>n</i> -C ₃₂	0,81	4,19	0,93	3,32
<i>n</i> -C ₃₃	0,75	4,51	0,92	3,60
<i>n</i> -C ₃₄	0,97	3,96	1,15	2,83
<i>n</i> -C ₃₅	0,81	4,11	1,21	3,18
<i>n</i> -C ₃₆	0,81	3,68	1,09	2,90
<i>n</i> -alcanes (Σ)	0,69	4,56	0,84	3,83

VII.3.2. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Dans cette étude, nous avons identifié et quantifié trente-trois hydrocarbures aromatiques polycycliques ayant de 3 à 7 noyaux aromatiques. La concentration totale de ces polluants toxiques dans les PM₁₀ était dans l'ordre de 16 ng m⁻³ à Tafourah et 13 ng m⁻³ dans la zone industrielle Rouib-Réghaia. La concentration totale des HAPs dans l'atmosphère de la zone industrielle est doublement supérieure à celle mesurée dans le même site lors d'une campagne précédente menée en Octobre 2006 (voir chapitre VI) [8], cependant, elle est

légèrement plus inférieure à celle enregistrée dans la zone industrielle de Hassi Messaoud en Juin 2000 [9]. A Tafourah, la concentration totale des HAPs était similaire à celle de Ben Aknoun en automne 2005 (voir chapitre V) [7], et inférieure à celle de Bab El-Oued à la même période (voir chapitre V) [7].

Environ 70% et 64% de la concentration totale des HAPs ont été associés aux particules de diamètre inférieur à 0,49 μm , et environ 91% et 88% aux particules de diamètre inférieur à 1,5 μm à Tafourah et dans la zone industrielle, respectivement (voir Tableau VII.2).

La Fig. VII.5 regroupe les profils de distribution des HAPs individuels pour chacune des fractions granulométriques étudiées. D'un premier abord, nous pouvons remarquer que les HAPs de Tafourah et ceux de la zone industrielle présentent des profils de distribution similaires pour chaque classe granulométrique, ce qui nous amène à penser que ces polluants sont principalement émis par les mêmes types de sources.

Pour les deux sites étudiés, le coronène et le benzo(ghi)phenanthène étaient les plus abondants dans la fraction la plus fine des particules ($F1 : D_p \leq 0,49 \mu\text{m}$), le chrysène et les benzofluoranthènes dans la fraction 2 ($F2 : 0,49 \leq D_p \leq 0,95$) ; par contre, le phénanthrène, les composés méthylés de phenanthrènes et l'anthracène sont les plus majoritaires dans les autres classes granulométriques. Nous pouvons également constater que les HAPs de haut poids moléculaire sont les plus abondants dans la fraction ultrafine des particules ($D_p \leq 0,49 \mu\text{m}$) et les HAPs de faibles poids moléculaire sont plus abondants dans les particules de diamètre supérieur à 0,95 μm .

Afin d'identifier les principales sources d'émission des HAPs dans l'atmosphère de Tafourah et de la zone industrielle Rouiba-Réghaia, nous avons eu recours à la méthode de calcul des rapports caractéristiques entre certains HAPs (voir chapitre V et VI). Les rapports diagnostiques utilisés dans cette étude sont: $[Phe / (Phe + Ant)]$, $[Flu / (Flu + Pyr)]$, $[BaA / (BaA + Chr.)]$, $[IcdP / (IcdP + BghiP)]$, $[BghiP / BeP]$ et $[CPAH / TPAH]$.

L'ensemble des indications fournies par les valeurs de ces rapports caractéristiques, révèle que ces polluants sont essentiellement émis dans l'atmosphère par des sources mobiles (véhicules, camions et engins).

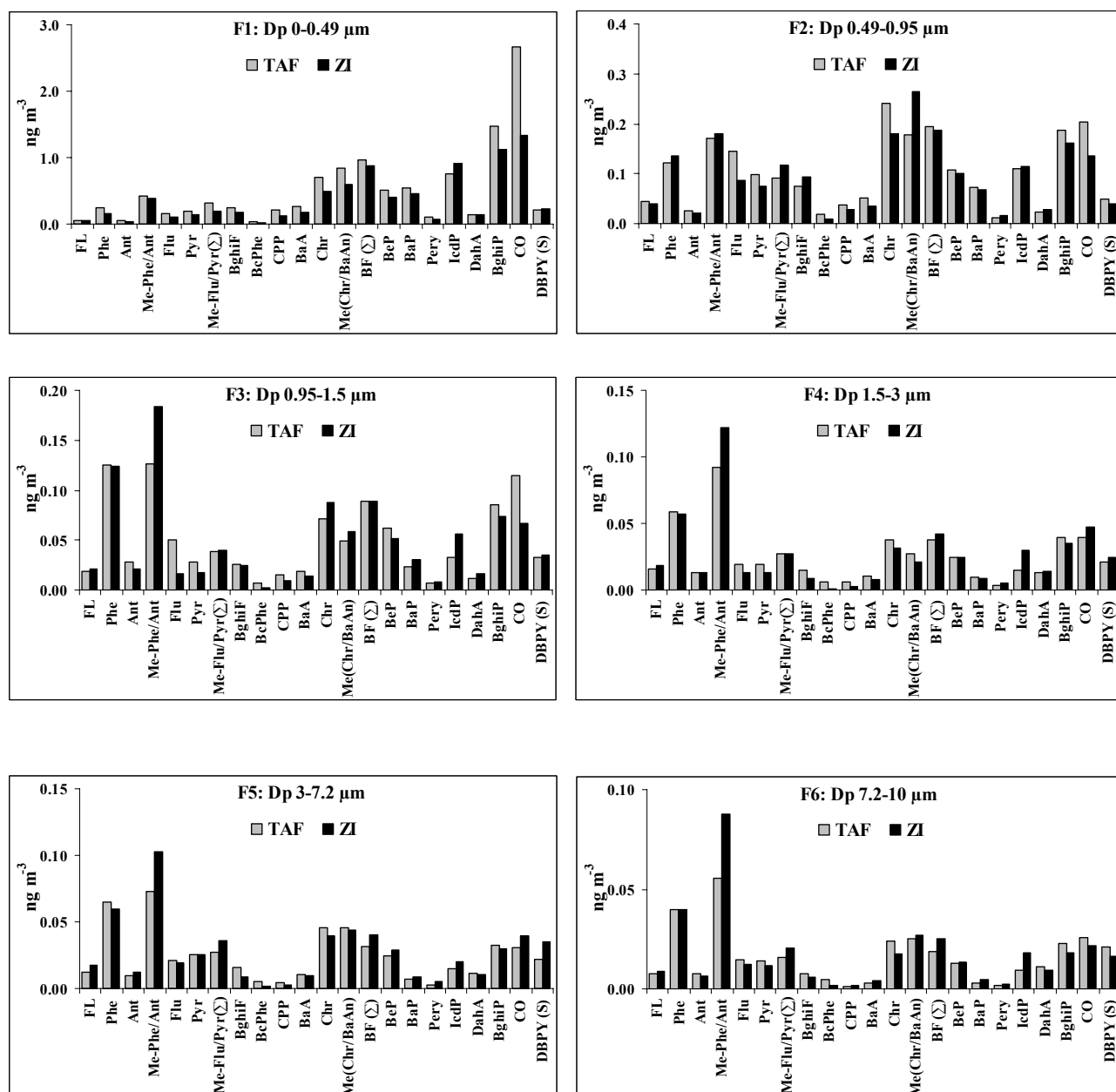


Fig.VII.5 : profils de distribution des *n*-alcanes individuelles (TAF : Tafourah, ZI : Zone industrielle Rouiba-Réghaia)

FL: Fluorène, Phe: Phénanthrène, Ant: Anthracène, Me-Phe/Ant (S): Méthyl-phenanthrene/anthracene (Sum), Flu: Fluoranthène, Pyr: Pyrène, Me-Flu/Pyr (S): Méthyl-fluoranthène/pyrène, BcPhe: benzo(c)phénanthrène, BghiFlu: Benzo(ghi)fluoranthène, BaA: Benzo(a)anthracène, Chr: Chrysène, BF: Benzofluoranthène = sum of Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(a)fluoranthène, BeP: Benzo(e)pyrène, BaP: Benzo(a)pyrène, Pery: Perylene, DahA: Dibenzo(a,h)anthracene, IcdP: Indeno(1,2,3-cd)pyrene, BghiP: Benzo(ghi)perylène, CO: Coronane, DBPY (S): Dibenzopyrène =Dibenzo(a,l)pyrène + Dibenzo(a,e)pyrène + Dibenzo(a,i)pyrène + Dibenzo(a,h)pyrène).

Les courbes de distribution en concentrations des HAPs individuels (Fig. VII.6), montrent que les HAPs de faible poids moléculaire présentent des distributions bimodales, avec le premier maxima (le plus important) centré dans la deuxième fraction (F2 : $0,49 \leq D_p \leq 0,95$) pour le fluorène, le fluoranthène, le pyrène, les composés méthyles de fluoranthène et de pyrène, le benzo(ghi)fluoranthène et le benzo(c)phénanthrène. Par contre ce maxima est centré dans la troisième fraction (F3 : $0,95 \leq D_p \leq 0,49$) pour le phénanthrène, l'anthracène et leurs composés méthylés (méthyl-anthracène/phénanthrène). Pour tous ces composés le deuxième maxima était centré dans la dernière fraction (F6 : $7,2 \mu\text{m} \leq D_p \leq 10 \mu\text{m}$).

Néanmoins, pour les HAPs de haut poids moléculaire, nous avons observé une distribution monomodale pour la majorité de ces composés, avec un maxima centré dans la fractions la plus fine des particules (F1 : $D_p \leq 0,49 \mu\text{m}$).

L'explication de telles distributions semble liée à un processus de volatilisation et de ré-adsorption des HAPs les plus volatils [19,24]. Ces derniers sont soit émis en phase gazeuse, pour les plus volatils, soit associés à des fines particules carbonées également générées lors des processus de combustions. Les HAPs les plus légers, présents initialement en phase gazeuse, peuvent alors s'adsorber sur les différentes particules de l'aérosol ou bien, pour ceux émis en phase particulaires, se volatiliser puis se ré-adsorber sur des particules éventuellement plus grosses. Ainsi, les HAPs les plus lourds (les moins volatils) auront tendance à rester associés aux particules fines sur lesquelles ils ont été émis. Les plus légers (les plus volatils) pourront se répartir sur des particules plus grosses.

La Fig. VII.7 montre la courbe de distribution en concentrations totale des HAPs, d'un premier abord nous pouvons remarquer que la distribution différentielle de ces polluants à Tafourah est presque identique à celle de la zone industrielle. Les HAPs manifestent ici une distribution monomodale avec les premiers maxima centrés dans la fraction de particules de diamètre compris entre 0,49 et 0,95 μm , ils appartiennent donc au mode d'accumulation. Rappelons que dans ce mode, les particules sont formées principalement par conversion gaz-particule.

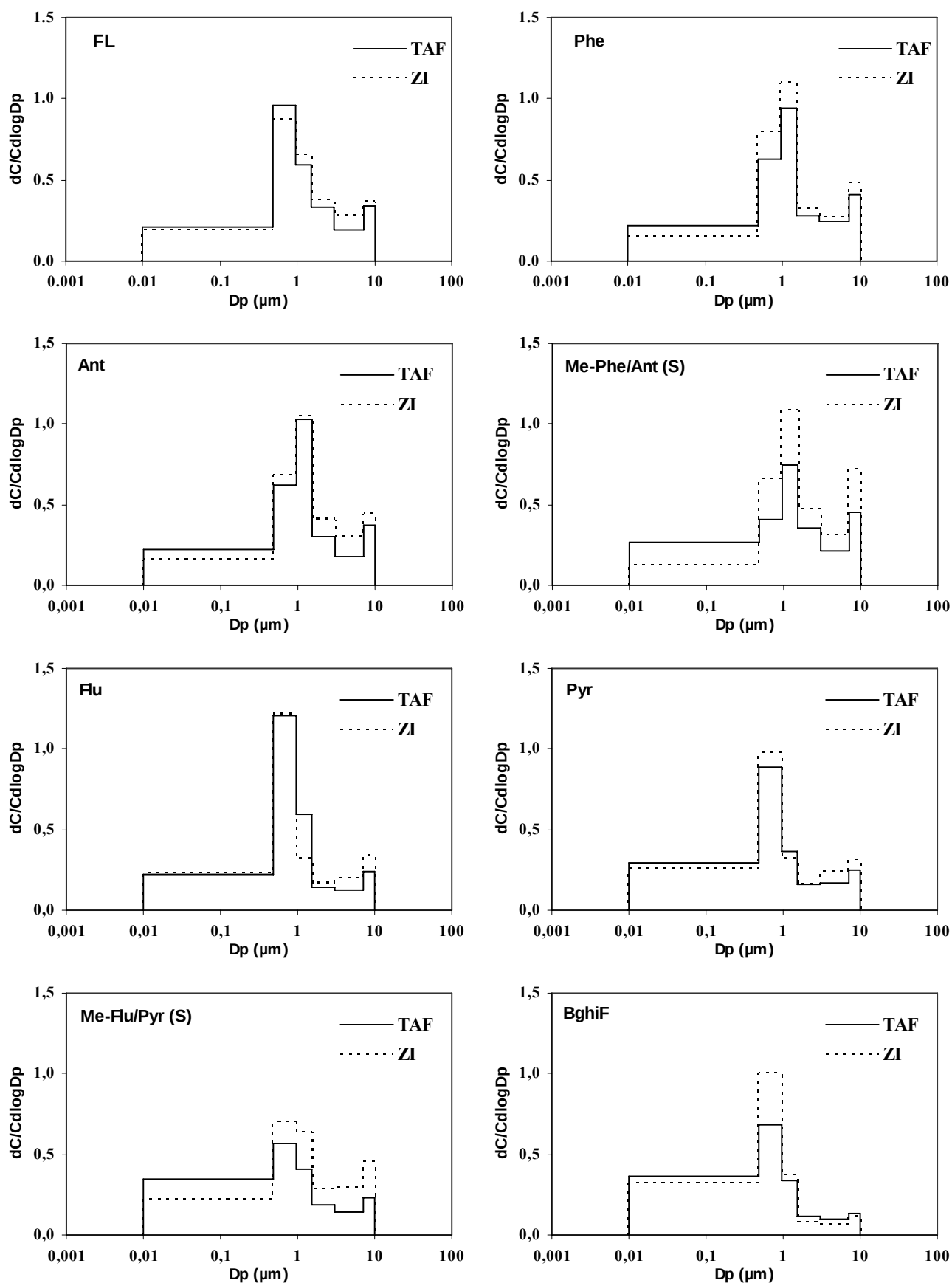


Fig.VII.6 : Courbes de distributions différentielles en concentrations des HAPs individuels
(TAF : Tafourah, ZI : Zone industrielle Rouiba-Réghaia).

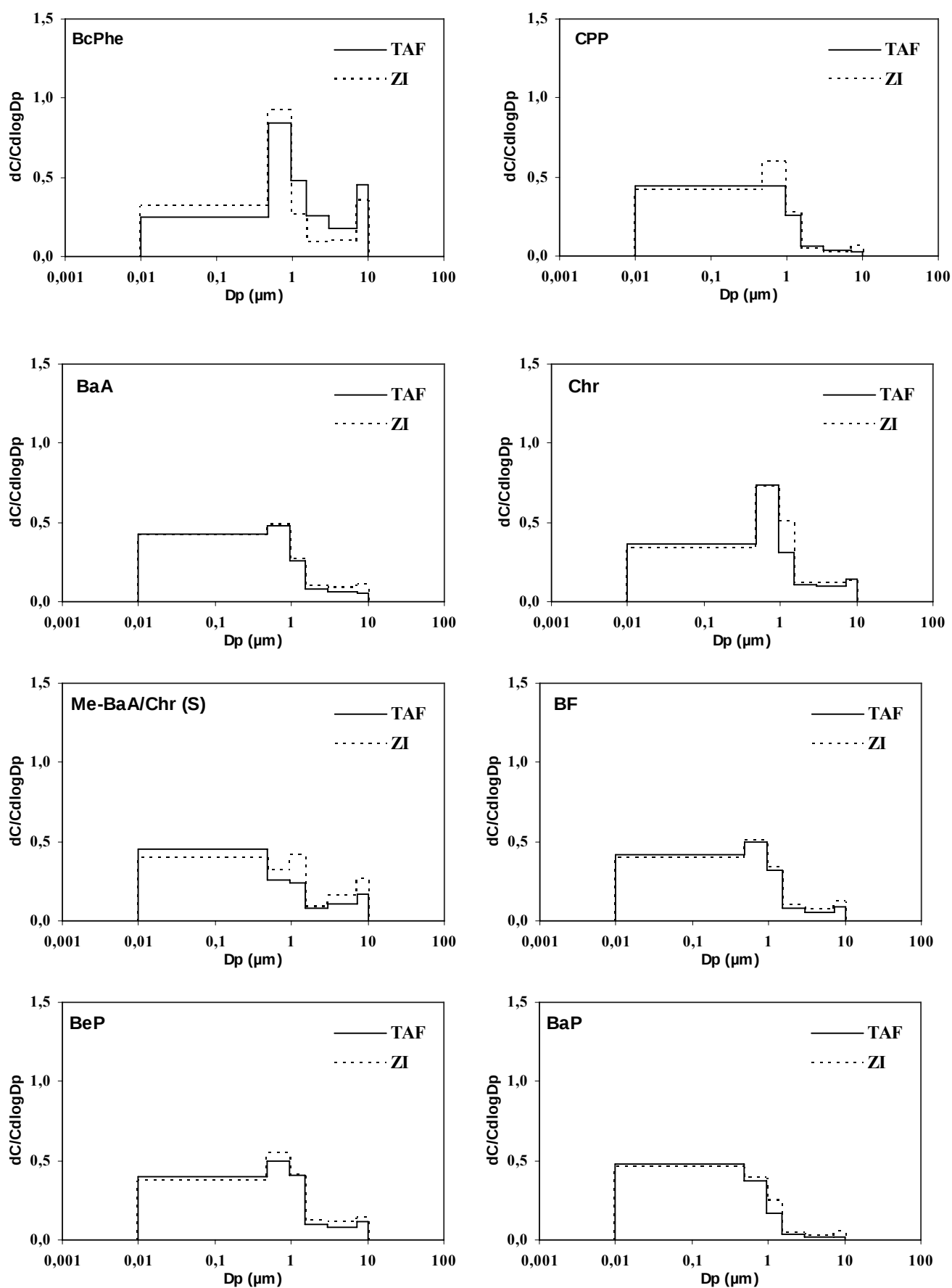


Fig.VII.6 : Courbes de distributions différentielles en concentrations des HAPs individuels (TAF : Tafourah, ZI : Zone industrielle Rouiba-Réghaia) (suite).

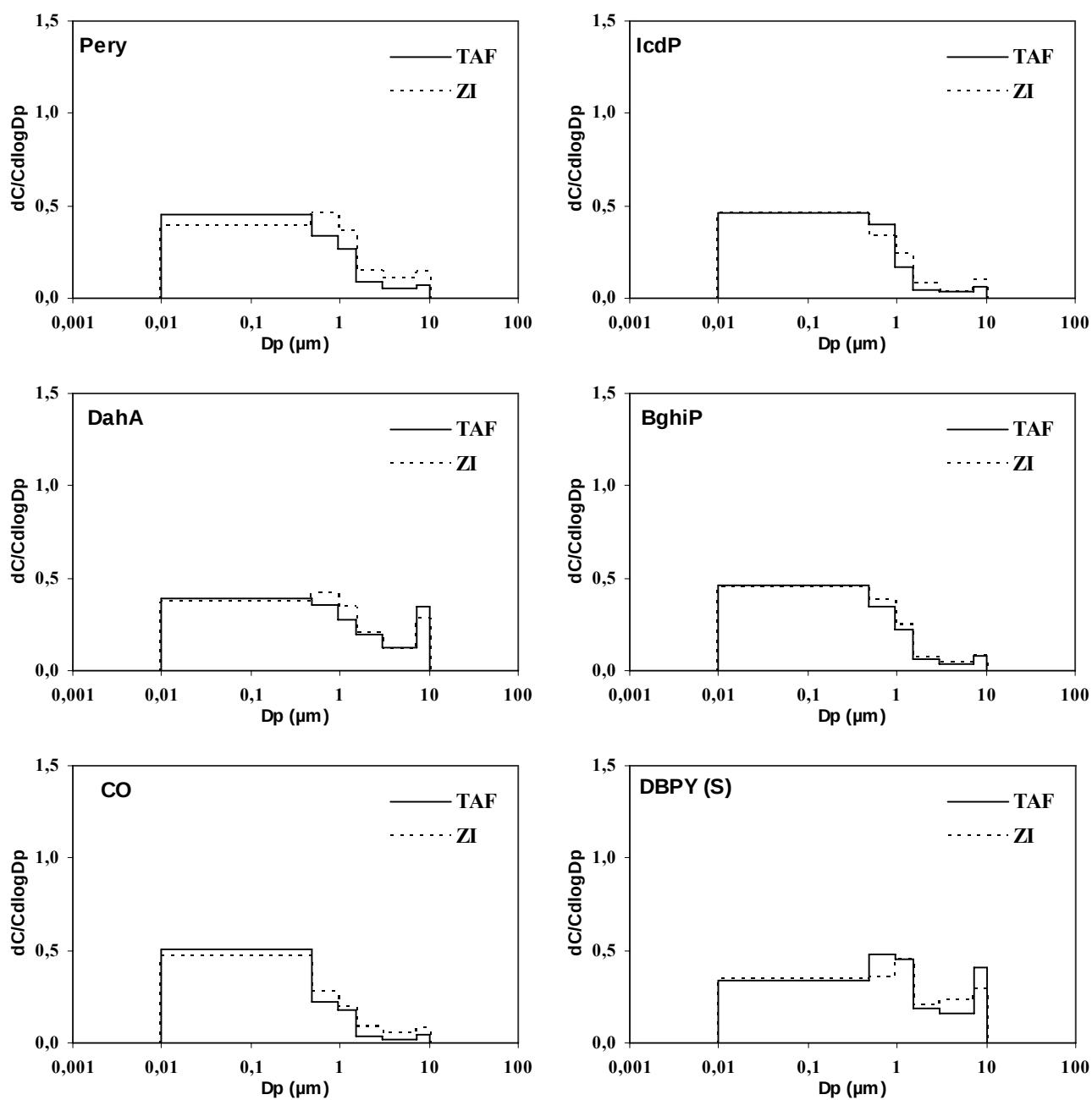


Fig.VII.6 : Courbes de distributions différentielles en concentrations des HAPs individuels (TAF : Tafourah, ZI : Zone industrielle Rouiba-Réghaia) (suite).

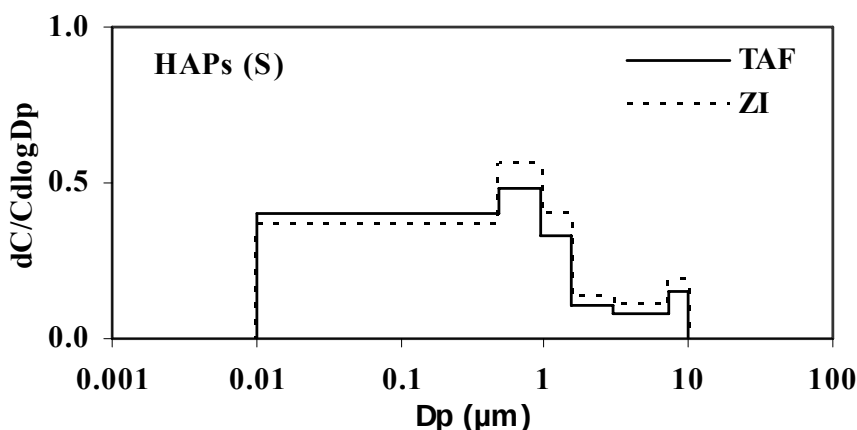


Fig.VII.7 : Courbes de distributions différentielles en concentrations des HAPs totaux (TAF : Tafourah, ZI : Zone industrielle Rouiba-Réghaia) (suite).

Nous n'avons pas pu calculer le diamètre médian (MMD) pour les HAPs individuels et totaux, en raison d'une mauvaise linéarité des droites de leurs courbes cumulatives (voir l'exemple de benzo(a)pyrène Fig. VII.8). Signalons que cette méthode de détermination du diamètre médian est valable uniquement pour les droites présentant un coefficient de régression supérieur à 0,95 ($R^2 \geq 0,95$) [25,26]. Nous pouvons affirmer que le diamètre médian est largement inférieur à 0,49 μm du fait que plus de 64 % des HAPs sont associés aux particules ultrafines.

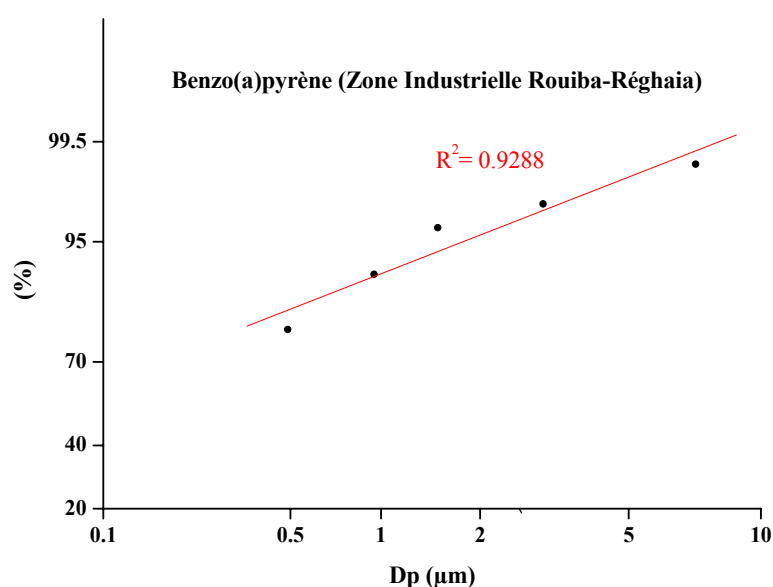


Fig. VII.8 : Droite de pourcentage de la concentration cumulative de benzo(a)pyrène utilisé pour le calcul de MMD (échelle log-probabilité).

Les valeurs de BaPE “Benzo[a]pyrène-equivalent carcinogenic power” (le pouvoir cancérigène équivalent au benzo[a]pyrène) calculé pour toutes les fractions granulométriques (voir Tableau VII.2), montre qu’environ 80% et 77% de la toxicité globale des HAPs dans les PM₁₀ est associée à la fraction ultrafine des particules (F1 : Dp ≤ 0,49 μm), et environ 91% et 89 % sont liés aux particules de diamètre inférieur à 0,95 μm dans l’atmosphère de Tafourah et de la zone industrielle, respectivement. Notons que les particules fines franchissent les voies de respiration haute (nez et pharynx) et peuvent atteindre les bronchioles et alvéoles pulmonaires.

Les valeurs de BaPE des PM₁₀ sont de l’ordre de 1 ng m⁻³ et 0,9 ng m⁻³ pour l’atmosphère de Tafourah et de la zone industrielle, respectivement. Ces valeurs sont cinq fois plus supérieures à celles de l’atmosphère urbaine de Boumerdes et deux fois supérieure à celles enregistrées dans la zone industrielle Rouiba-Réghaia lors de la campagne d’Octobre 2006 (voir chapitre VI) [8].

VII.4. Conclusion

Pour la première fois en Algérie, une étude de distribution des *n*-alcanes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) selon les six classes granulométriques des aérosols respirables (PM₁₀) a été réalisée dans deux sites distincts, urbain à Alger Centre (Tafourah) et industriel dans l’atmosphère de la zone industrielle Rouiba-Réghaia.

Pour les deux sites étudiés, les *n*-alcanes ont présenté une distribution bimodale avec un premier maxima centré dans la fraction fine des particules (particules de diamètre inférieur à 1,5 μm), et le deuxième maxima (très faible) centré dans la fraction grosse des particules (7,2 μm ≤ Dp ≤ 10 μm), avec les valeurs de diamètre médian (MMD) variant entre 0,44 et 1,21 μm, démontrant ainsi, que la majorité des *n*-alcanes sont associés aux particules appartenant au mode d’accumulation.

L’étude des HAPs en fonction du diamètre des particules, a montré une distribution bimodale pour les HAPs de faible poids moléculaire et une distribution monomodale pour les HAPs de haut poids moléculaire, ce type de distribution a été observé dans d’autres villes du monde et a été expliqué par le phénomène de volatilisation des HAPs légers à partir des particules fines et leur ré-adsorption sur des particules plus grosses. Nous avons également

constaté que les HAPs sont fortement associés aux particules ultrafines ($D_p < 0.49 \mu\text{m}$) et ce pour les deux sites étudiés.

Les rapports diagnostiques utilisés pour les *n*-alcane et pour les HAPs ont montré que les sources anthropogéniques en général et les sources pétrogéniques mobiles (véhicule, camions et engins) en particulier sont les principales émettrices de ces polluants.

Le calcul de pouvoir cancérigène équivalent au benzo[a]pyrène (BaPE) a montré qu'environ 90 % de la toxicité globale des HAPs dans les PM_{10} est associé aux particules de diamètre inférieur à $0,95 \mu\text{m}$. Notons que les particules fines peuvent atteindre les bronchioles et alvéoles pulmonaires.

VII.5. References

- [1] Whitby K. T. 1978. The physical characteristics of sulphur aerosol. *Atmos. Environ.* 12, 135–159.
- [2] Seinfeld J. H. and Pandis S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, JohnWiley, New York, 1998.
- [3] Gelencsér A., Barcza T., Kiss G. Y., Molnár Á., Hlavay J., Mészáros E. 1998. Distribution of *n*- alkanes and PAHs in atmospheric aerosols. *Atmos. Res.* 46, 223-231.
- [4] Tang X. L., Bi X. H., Sheng G. Y., Tan J. H., Fu J. M. 2006. Seasonal variation of the size distribution of *n*-alkanes and polycyclic hydrocarbons (PAHs) in urban aerosol of Guangzhou, China. *Environ. Mon. and Asses.* 117, 193-213.
- [5] Tremblay R. T., Riemer D. D., Zika R. G. 2007. Organic composition of $\text{PM}_{2.5}$ and size -segregated aerosols and their sources during the 2002 Bay Regional Atmospheric Chemistry Experiment (BRACE), Florida, USA. *Atmos. Environ.*, 41, 4323-4335.
- [6] Shimmo M., Saarnio K., Aalto P., Hartonen K., Hyötyläinen T., Kulmala M., Riekkola M.L. 2004. Particle size distribution and gas-particle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Helsinki urban area. *J. of Atmos. Chem.* 47, 223–241.
- [7] Ladji R., Yassaa N., Balducci C., Cecinato A., Meklati B.Y. 2009. Annual variation of particulate organic compounds in PM_{10} in the urban atmosphere of Algiers. *Atmos. Res.* 92, 258-269.
- [8] Ladji R., Yassaa N., Balducci C., Cecinato A., Meklati B. Y. 2009. Distribution of the solvent-extractable organic compounds in fine (PM_1) and coarse (PM_{1-10}) particles in

- urban, industrial and forest atmospheres of Northern Algeria. *Sci. Tot. Environ.* 408, 415-424.
- [9] Yassaa N., Cecinato A. 2005. Composition of torched crude oil organic particulate emitted by refinery and its similarity to atmospheric aerosol in the surrounding area. *Chemosphere.* 60, 1660–1666.
- [10] Bi X., Sheng G., Peng P., Chen Y., Fu J. 2005. Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmos. Environ.* 39, 477–87.
- [11] Kavouras I. G., Stephanou E. G. 2002. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere. *J Geophys. Res.*; 107: doi:10.1029/2000JD000278.
- [12] Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636–651.
- [13] Cecinato A. 1997. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), benzo(a)pyrene (BaPY) and nitrated-PAH (N-PAH) ins suspended particulate matter. *Annal. Chim.* 87, 483–496.
- [14] Renoux A., Boulaud D., *Les aérosols physique et métrologie*, Lavoisier TEC&DOC, 1998.
- [15] Kawanaka Y., Matsumoto E., Sakamoto, K., Wang N. Yun, S.J. 2004. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Atmos. Environ.* 38, 2125-2132.
- [16] Hien T. T., Thanh L. T., Kameda T., Takenaka N., Bandow H. 2007. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with particle size in urban aerosols at the roadside in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmos. Environ.* 41, 1575–1586.
- [17] Kleeman M. J., Robert M. A., Riddle S. G., Fine P. M., Hays M. D., Schauer J. J., Hannigan M. P. 2008. Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling. *Atmos. Environ.* 42, 3059–3075.
- [18] Venkataraman C., Friedlander S. K. 1994. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 28, 563–572.
- [19] Allen J. O., Dookeran N. M., Smith K. A., Sarofim A. F., Taghizadeh, K., Lafleur, A.L. 1996. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size

- segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1023-1031.
- [20] Venkataraman C., Thomas S., Kulkarni P. 1999. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons-gas/particle partitioning to urban aerosols. *J. of Aeros. Sci.* 30, 759–770.
- [21] Alves C. A., Pio C. A., Duarte A. C. 2000. Particulate size distributed organic compounds in a forest atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4287–4293.
- [22] Miguel A. H., Friedlander S. K. 1978. Distribution of benzo(a)pyrène and coronene with respect to particle size in Pasadena aerosols in the submicron range. *Atmos. Environ.* 12, 2407-2413.
- [23] Chrysikou L. P., Samara C. A. 2009. Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air. *Atmos. Environ.* 43, 4557–4569.
- [24] Offenberg J. H., Baker J. E. 1999. Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3324–3331.
- [25] O'Shaughnessy P. T., Raabe O. G. 2003. A comparison of cascade impactor data reduction methods. *Environ. Sci. Technol.* 37, 187–200.
- [26] Karanasiou A. A., Sitaras I. E., Siskos P. A., Eleftheriadis K. 2007. Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer. *Atmos. Environ.* 41, 2368–2381.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail constitue une suite des recherches entamées par notre laboratoire sur l'analyse qualitative et quantitative des principaux polluants Atmosphérique en Algérie. Dans cette thèse nous avons focalisé notre étude sur l'analyse des composés organiques volatils, semi-volatils et particulaires par différentes techniques chromatographiques dans différents sites de l'algérois (urbain, industriel, forestier et décharge publique).

L'analyse des 17 congénères des polychlorodibenzo-para-dioxines et des polychlorodibenzo-furanes comportant un minimum de 4 atomes de chlore en position, 2,3,7,8 a permis d'étudier la prédominance de ces polluants potentiellement toxiques dans deux sites distincts : Alger centre et la décharge publique de Oued Smar. Les concentrations totales de ces polluants dans l'atmosphère de la décharge dépassent les normes préconisées par l'Organisation Mondiale de la Santé et présentent par conséquent un risque majeur pour la santé de la population.

La technique d'adsorption sur cartouche et désorption thermique associée à la CG/SM a été employée pour le suivi journalier et diurne de quelques composés organiques volatils dans deux sites urbains de l'algérois. Elle a permis d'identifier et de quantifier plus de vingt hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAMs). De fortes teneurs en BTEXs en général, et en toluène en particulier, ont été enregistrées dans l'atmosphère algéroise. Les rapports marqueurs de pollution (par exemple rapport des concentrations du toluène et du benzène ([toluène]/[benzène])) ont indiqué que ces polluants sont générés principalement par les émissions automobiles.

La technique d'échantillonnage des aldéhydes et des cétones atmosphériques par dérivatisation en hydrazones et analyse par HPLC-DAD-MS, a conduit à la détermination des concentrations des polluants carbonylés les plus volatils. Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone étaient les polluants majoritaires de cette famille. L'identification des sources d'émission par la méthode de régression linéaire des paires de carbonyles a montré une importante corrélation du formaldéhyde avec l'acétaldéhyde et l'acroléine (2-propénal). Toutefois, de telle corrélation ne s'est pas généralisée aux autres carbonyles, suggérant que ces polluants présents dans l'atmosphère d'Alger sont à la fois d'origine anthropogénique issus principalement des émissions véhiculaires, et photochimique par décomposition des polluants primaires en présence de photo-oxydants.

La caractérisation chimique des aérosols organiques s'est emparée de la grande partie de ce travail. Nous avons recensé plus de 100 composés organiques (23 *n*-alcanes, 25 acides *n*-alcanoïques, 33 HAPs, 10 N-HAPs, 6 O-HAPs, 2 azaarènes, nicotine et caféine) dans les particules atmosphériques inhalables (PM₁₀) d'Alger. L'étude menée sur deux sites urbains distincts, Ben Aknoun et Bab El Oued, et étalée sur une année, a mis en évidence la richesse de ces aérosols en acides monocarboxyliques avec un taux moyen annuel avoisinant les 68 % de toute la fraction organique quantifiée.

Les informations tirées des rapports diagnostiques de certains HAPs, des profils de distribution des *n*-alcanes ainsi que des valeurs de CPI, ont montré que les aérosols inhalables sont essentiellement émis par les sources véhiculaires. Le calcul du taux du wax des *n*-alcanes a révélé que la contribution biogénique issue des cires végétales n'excède pas les 16 % de la concentration totale de ces polluants dans l'aérosol d'Alger.

Les concentrations maximales des *n*-alcanes, des acides et des HAPs ont toutes été enregistrées durant la saison hivernale, en raison des conditions météorologiques défavorables à la dispersion et à la dégradation des polluants durant cette saison.

La répartition de la composition organique des aérosols urbains, industriels et forestiers entre les fines (PM₁) et grosses particules (PM₁₋₁₀) a révélé que ces polluants sont majoritairement associés aux PM₁, mais avec des proportions qui dépendent de la nature du site et du type de polluant. Les valeurs de BaPE "*Benzo[a]pyrène-equivalent carcinogenic power*" (le pouvoir cancérigène équivalent au benzo[a]pyrène) calculées pour toutes les fractions granulométriques ont révélé que les particules fines sont plus toxiques et cancérigènes que les grosses particules.

La distribution des *n*-alcanes et hydrocarbures aromatiques polycycliques selon six fractions granulométriques des particules inhalables, nous a indiquée que ces polluants sont fortement associés aux particules appartenant au mode d'accumulation, ce qui confirme l'origine anthropogénique de ce type de polluants.

La présence de la nicotine dans les particules atmosphériques indique l'influence du tabagisme sur la dégradation de la qualité d'air d'Alger. Par ailleurs, la présence de la caféine

s'est révélé être un bon indicateur de la contribution des émissions issues des habitations et des locaux fermés.

Enfin, nous tenons à signaler que plusieurs composés bien connus pour leur effet cancérigène et/ou mutagène ont été positivement identifiés et quantifiés au cours de cette étude, tels que les dioxines, le benzène, le benzo(a)pyrène, avec des concentrations qui dépassent souvent les valeurs guides recommandées par l'organisation mondiale de la santé. Ces résultats devraient pousser nos autorités à multiplier les efforts en matière de lutte contre la pollution atmosphérique, en éliminant les décharges sauvages, améliorant le transport public des voyageurs et réglementant les émissions industrielles et automobiles.