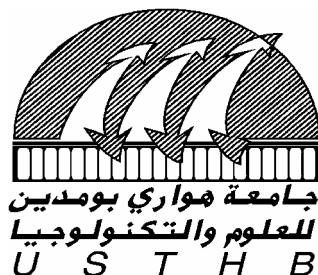


**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B.) ALGER**

Mémoire

Présenté pour l'obtention du Diplôme de:

MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : **CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE**

Par

LADJI RIAD

Sujet :

**ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DE LA FRACTION
ORGANIQUE ET INORGANIQUE DE L'AEROSOL ATMOSPHERIQUE
ISSU DE LA DECHARGE MUNICIPALE DE OUED SMAR (ALGER).
ETUDE SAISONNIERE**

Soutenu publiquement le : 20 / 10 / 2004, Devant le Jury composé de :

Mr. M. MOUZALI	Professeur (U.S.T.H.B.)	Président
Mr. N. YASSAA	Maître de Conférences (U.S.T.H.B.)	Directeur de thèse
Mr. B.Y. MEKLATI	Professeur (U.S.T.H.B.)	Examineur
Mr. A.Y. BADJAH HADJ AHMED	Professeur (U.S.T.H.B.)	Examineur
Mr. B. HAMDI	Professeur (U.S.T.H.B.)	Examineur

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 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, sans oublier son aide précieuse et ses encouragements.

Je prie Monsieur M. MOUZALI, Professeur à l'USTHB, d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur A. Y. BADJAH HADJ AHMED Professeur à l'USTHB, pour son aide morale et pratique ainsi que pour avoir accepté de participer au jury.

Ma gratitude va également à Monsieur B. HAMDI, Professeur à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce document et de faire partie du jury.

Mes sincères remerciements vont à Messieurs A. BOUHAMADOUCHE, Président

Directeur Général, et A. HAMADACHE, Directeur de la Maintenance, à ERCA-SOVIMOS, pour m'avoir aidé à effectuer les prélèvements dans la décharge municipale de Oued Smar à partir du siège de leur société.

Je tiens à témoigner ma vive reconnaissance à Mademoiselle D. MEZIANE et à Monsieur K. ASSAMI (C.R.A.P.C.), pour leur aide précieuse, leur soutien ainsi que pour les encouragements qu'ils m'ont toujours manifestés.

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.

Je dédie enfin ce travail à mes parent et grands parents ainsi que à tous les membres de ma famille pour m'avoir encouragé et aidé matériellement et moralement tout au long de mes études.

INTRODUCTION.....	01
-------------------	----

CHAPITRE I

Généralités sur les Aérosols, Polychlorobiphényles (PCBs), Polluants Organiques Persistants (POPs) : définition, sources et impacts sur la santé et l'environnement

I.	Structure et composition de l'atmosphère.....	03
II.	Les Polluants organiques persistants.....	05
II.1.	Définition.....	05
II.2.	Sources des POPs.....	07
II.3.	Impacts des POPs	09
III.	Les aérosols atmosphériques.....	10
III.1.	Définition.....	10
III.2.	Les aérosols primaires.....	11
III.2.1.	Formation de l'aérosol primaire.....	11
III.2.2	Composition chimique de l'aérosol primaire.....	12
III.2.2.1	les aérosols marins.....	13
III.2.2.2	les aérosols continentaux.....	13
III.2.2.3	Les aérosols biogéniques (végétaux).....	13
III.2.2.4	Les aérosols issus des processus de combustion.....	14
III.3.	Les aérosols secondaires.....	15
III.3.1	Formation de l'aérosol secondaire.....	15
III.3.2.	Composition chimique de l'aérosol secondaire.....	15
III.4	Structure de l'aérosol.....	16
III.5.	Rôles dans l'atmosphère.....	16
III.5.1.	Influence dans les processus physiques atmosphériques.....	17
III.5.2.	Rôle dans la chimie de l'atmosphère.....	17
III.6.	Effets sur la santé.....	18
IV.	Les polychlorobiphényles.....	19
IV.1.	Classification des PCBs.....	20
IV.2.	Utilisation des PCBs.....	21

SOMMAIRE

IV.3.	Réglementation.....	22
V.	La dispersion des polluants.....	23
V.1.	La topographie locale.....	23
V.1.1.	Le littoral.....	23
V.1.2.	Les vallées.....	23
V.2.	Les conditions météorologiques.....	24
V.3.	La structure thermique de l'atmosphère.....	24
	Références.....	25

CHAPITRE II

ANALYSE PAR CG/SM DE LA FRACTION ORGANIQUE DE L'AEROSOL ISSU DE LA DECHARGE MUNICIPALE DE OUED SMAR

I.	Introduction.....	28
II.	Partie expérimentale.....	29
II.1.	Description du site d'échantillonnage	29
II.2.	Echantillonnage.....	29
II.3.	Extraction et fractionnement.....	29
II.4.	Analyse des échantillons.....	30
II.5.	Identification des composés.....	31
II.6.	Résultats et discussion.....	40
III.1.	<i>n</i> -Alcanes.....	40
III.2.	Acides <i>n</i> -alcanoïques.....	44
III.3.	Hydrocarbures aromatiques Polycycliques (<i>HAPs</i>).....	47
III.4.	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Nitrés (<i>N-HAPs</i>).....	52
IV.	Conclusion	54
V.	Références.....	55

CHAPITRE III

ANALYSE DES POLYCHLORO-BIPHÉNYLES (PCBs) DANS L'AIR PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE AVEC Détection à capture d'électrons (GC-ECD)

I.	Introduction.....	59
II.	Partie expérimentale.....	60
II.1.	Echantillonnage	60
II.2.	Extraction.....	60

SOMMAIRE

II.3.	Purification.....	61
II.4.	Analyse qualitative.....	61
II.5.	Analyse quantitative.....	76
III.	Résultats et discussion.....	81
IV	Conclusion.....	83
	Références.....	84

CHAPITRE IV

ANALYSE DES METAUX LOURDS PARTICULAIRES PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)

I.	Introduction.....	85
II.	Partie Expérimentale.....	87
II.1.	Description des sites.....	87
II.2.	Echantillonnage.....	87
II.3.	Extraction.....	87
II.4.	Analyse.....	88
III.	Résultats et discussions.....	89
III.1.	Les métaux issus de la décharge.....	89
III.2.	Comparaison entre la source automobile et la décharge.....	93
IV.	Conclusion.....	95
	Références.....	95

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1.1.	Composition chimique de l'air sec	04
Tableau 1.2.	Liste nominative des POPs.....	06
Tableau 1.3.	Facteurs d'équivalence de toxicité (TEF) pour les dioxines / furannes (valeur proposée par l'OMS (1997) pour les mammifères, humains compris)	08
Tableau 1.4	TEF pour les Hydrocarbure Aromatique Polycyclique HAPs.....	09
Tableau 1.5.	Classification des PCBs	20
Tableau 1.6.	Exemples de la nomenclature des PCBs.....	21
Tableau 2.1.	Les temps de rétention des étalons internes utilisés.....	34
Tableau 2.2.	Les temps de rétention des <i>n</i> -alcanes identifiés.....	34
Tableau 2.3.	Les temps de rétention des acides <i>n</i> -alcanoïques.....	35
Tableau 2.4.	Les temps de rétention des HAPs.....	36
Tableau 2.5.	Les temps de rétention des Nitro-HAPs.....	39
Tableau 2.6.	Concentrations (ng/m ³) moyennes mensuelles et saisonnières des <i>n</i> -alcanes (Oued Smar, 2002-2003).....	42
Tableau 2.7.	Concentrations (ng/m ³) moyennes mensuelles et saisonnières des acides <i>n</i> - alcanoïques (Oued Smar, 2002-2003).....	46
Tableau 2.8.	Concentrations (ng/m ³) moyennes mensuelles et saisonnières des HAPs et quelques rapports caractéristiques.....	49
Tableau 2.9.	Concentrations (pg/m ³) moyennes mensuelles et saisonnières des NHAPs (Oued Smar, 2002/2003).....	52
Tableau 3.1.	Données d'échantillonnage.....	60
Tableau 3.2.	Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1016.....	62
Tableau 3.3.	Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1221.....	63
Tableau 3.4.	Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1232.....	65
Tableau 3.5.	Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1242.....	66
Tableau 3.6.	Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1248.....	68
Tableau 3.7.	Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1254.....	69
Tableau 3.8.	Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1260.....	71
Tableau 3.9.	Temps de rétentions et pourcentages des PCBs identifiés. (Oued Smar automne 2002, hiver 2003).....	73
Tableau 3.10.	Concentrations des PCBs totaux (Oued Smar, automne 2002, hiver2003)...	77
Tableau 4.1.	Conditions opératoires.....	88

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 4.2.	Concentrations moyennes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mensuelles des métaux lourds (Mars-Août 2003).....	89
Tableau 4.3	Comparaison entre la concentration des métaux lourds estimés par l'application d'un modèle ATDL (Atmospheric Turbulence and Diffusion Laboratory) à celle déterminée dans notre étude (décharge municipale de Oued Smar).....	93
Tableau 4.4.	Concentrations moyennes (hebdomadaires) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des métaux lourds (décembre 2003-Janvier 2004).....	93

LISTES DES FIGURES

Fig. 1.1.	Structure verticale de l'atmosphère.....	04
Fig. 1.2.	Comparaisons des pressions de vapeurs (Pa à 25°C) pour certains polluants organiques et leurs distributions atmosphériques.....	07
Fig. 1.3.	Structure de l'aérosol.....	16
Fig. 1.4.	Réaction de synthèse des polychlorobiphényles.....	19
Fig. 1.5.	Phénomène de brises de vallée.....	24
Fig. 1.6.	Situation normale de diffusion.....	24
Fig. 1.7.	Situation d'inversion de température.....	25
Fig. 2.1.	Procédure analytique adoptée pour la détermination des aérosols organiques.....	30
Fig. 2.2.	Spectre de masse de a) hexadécane et b) dodécanoïque méthyl ester.....	32
Fig. 2.3.	Quelques mécanismes de fragmentations proposés pour les esters méthyliques....	32
Fig. 2.4.	Quelques mécanismes de fragmentation de l'hexadecane.....	33
Fig. 2.5.	Chromatogramme d'un échantillon d'aérosol collecté à Oued Smar, septembre 2004	41
Fig. 2.6.	Concentrations moyennes saisonnières (ng/m ³) des n-alcanes à Oued Smar (2002-2003).....	43
Fig. 2.7.	Histogramme des acides majoritaires (Oued Smar, 2002-2003).....	45
Fig. 2.8.	Concentrations moyennes saisonnières (ng/m ³) des acides <i>n</i> -alcanoïques (Oued Smar -2002-2003).....	47
Fig. 2.9.	Variation des concentrations (ng/m ³) moyennes mensuelles des HAPs (2002/2003).....	48
Fig. 2.10.	Concentrations saisonnières des HAPs individuels (Oued Smar, 2002/2003).....	50
Fig. 2.11.	Schéma réactionnel conduisant à la formation du 2-nitrofluoranthène et 2-nitropyrene dans l'atmosphère.....	51
Fig. 3.1.	Dégradation thermique de 2,2', 4, 5,5'-pentachlorobiphényles (CB101).....	59
Fig. 3.2.	Chromatogramme de l'arochlor 1016.....	64
Fig. 3.3.	Chromatogramme de l'arochlor 1221.....	64
Fig. 3.4.	Chromatogramme de l'arochlor 1232.....	67
Fig. 3.5.	Chromatogramme de l'arochlor 1242.....	67
Fig. 3.6.	Chromatogramme de l'arochlor 1248.....	70
Fig. 3.7.	Chromatogramme de l'arochlor 1254.....	70
Fig. 3.8.	Chromatogramme de l'arochlor 1260.....	72
Fig. 3.9.	Chromatogramme GC/ECD des PCBs identifiés dans l'échantillon 1 (E1).....	74

LISTES DES FIGURES

Fig. 3.10.	Chromatogramme GC/ECD des PCBs identifiés dans l'échantillon 2 (E2).....	75
Fig. 3.11.	Chromatogramme GC/ECD de mélange Arochlor 1260 + Simazine (EI) utilisé pour calculer le facteur de réponse (RF).....	78
Fig. 3.12.	Chromatogramme GC/ECD de l'échantillon 1+ simazine (E1+EI) utilisé pour l'analyse quantitative.....	79
Fig. 3.13.	Chromatogramme GC/ECD de l'échantillon 2+ simazine (E2 +EI) utilisé pour l'analyse quantitative.....	80
Fig. 3.14.	Histogramme de l'analyse semi-quantitative par congénères.....	82
Fig. 3.15.	Histogramme de l'analyse semi-quantitative par homologues.....	82
Fig. 4.1.	Courbes d'étalonnages utilisés pour le dosage des métaux lourds.....	88
Fig. 4.2.	Profil de distribution des concentrations moyennes mensuelles des métaux lourds (Oued Smar, 2003).....	91
Fig. 4.3.	Distribution moyenne des concentrations totales des métaux lourds issus de la décharge municipale de Oued Smar (moyenne Mars-Août 2003).....	92
Fig. 4.4.	Profils des concentrations hebdomadaires des métaux lourds particuliers (Autoroute 3 ^{ème} Semaine, route national 4 ^{ème} semaine de Décembre2003, Oued Smar 1 ^{er} semaine de Janvier 2004).....	94

ABREVIATIONS UTILISEES

ACE :	Acétone
AR :	Autoroute
BaPE :	Benzo[a]pyrene-equivalent carcinogenic power
Cd :	Cadmium
CG/SM :	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
COVs :	Composés organiques volatils
CPI :	Carbon Preference Index
Cr :	Chrome
Cu :	Cuivre
DCM :	Dichlorométhane
Fe:	Fer
HAMs :	Hydrocarbures aromatiques monocycliques
HAPs :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
HCl :	Acide chlorohydrique
HCNMs :	Hydrocarbures non méthaniques.
HNO₃ :	Acide nitrique
MP :	Matières particulaires
ngTEQ/nm³	Nano gramme quantité équivalente toxique (Toxic Equivalent Quantity) par Newton mètre cube)
Ni:	Nickel
PCBs:	Polychlorobiphényles
Pb:	Plomb
PCDDs :	Polychloro-dibenzodioxins
PCDFs :	polychloro-dibenzofuranes
PM₁₀ :	Matière particulaire (Particulate Matter) de taille inférieures à 10 µm
POPs :	Polluant Organique persistant
RN :	Route national
SAA :	Spectromètre d’Absorption Atomique
SIM :	Selected Ion Monitoring
TIC :	Total Ion Current
UCM :	Unresolved Complex Mixture
US-EPA	Agence Américaine de la Protection de l’Environnement
TEF :	Facteur d’équivalence de toxicité (Toxic Equivalent Factor)

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

En 1991, la momie d'un chasseur-cueilleur fut découverte dans les Alpes Autrichiennes, à la faveur d'un glissement de glaciers. Selon les analyses de datation, cet homme vivait dans la région quelques 5000 ans auparavant. Des examens récents pratiqués sur la momie mirent en évidence l'existence de dépôts noirs dans les poumons. Ces dépôts seraient consécutifs à l'inhalation quotidienne de fumée provenant des feux servant au chauffage et à la cuisson des aliments. Nous pouvons donc supposer qu'à partir du moment où les hommes surent maîtriser l'usage du feu, ils furent confrontés à diverses nuisances dues notamment aux fumées et aux particules atmosphériques en suspension. La pollution atmosphérique n'est donc pas spécifique à notre époque.

L'atmosphère constitue un milieu éminemment complexe. Situé à l'interface entre la surface terrestre et l'espace, il est en perpétuelle interaction avec ces milieux, interactions gouvernant sa composition, sa dynamique et sa structure. Ces trois caractéristiques sont, de plus, intimement liées. Si sa dynamique et sa structure sont régies par les échanges énergétiques, sa composition est fortement influencée par les activités humaines (rejets directs, déforestation...).

Dés lors, la principale interrogation sur laquelle la communauté scientifique s'est penchée au cours de ces trente dernières années est : à quel point et par quels processus les modifications de la composition de l'atmosphère affectent les échanges énergétiques et, par conséquent, altèrent le climat, et réciproquement ? Parallèlement à cette problématique globale, les phénomènes de pollution, à petite et moyenne échelles, en relation avec les émissions industrielles, véhiculaires, incinérations des déchets (...) et les processus de transformations atmosphériques des composés émis, ainsi que leurs incidences sur la santé, ont été intensément étudiés.

Si, aujourd'hui, tout laisse à penser que les activités humaines influencent considérablement le climat, et si leurs effets néfastes sur la santé sont démontrés, la quantification et la modélisation précises de leurs effets demeurent encore relativement délicates. De grandes incertitudes subsistent, dont une part, difficilement quantifiable mais potentiellement importante, réside dans la connaissance imparfaite des particules atmosphériques et de leurs compositions.

Les particules atmosphériques ont pendant longtemps, faute de moyens analytiques adéquats, été considérées comme essentiellement constituées de matières crustales et de sulfates et comme n'interférant que de façon marginale dans les différents équilibres physico-chimiques de l'atmosphère. Elles sont, désormais, connues pour contenir des matériaux carbonés en quantité variable selon leur environnement.

INTRODUCTION

Dans certaines parties de la planète, particulièrement les zones fortement urbanisées, les composés organiques particuliers constituent la majorité de la masse totale des particules en suspension. Il est maintenant, également, communément admis que cette classe de matière particulaire joue un rôle potentiellement très important pour un large éventail de problèmes géophysiques et environnementaux, s'étendant de la pollution locale aux problématiques globales.

La détermination de tous les constituants de l'aérosol est très complexe. Une meilleure connaissance de la composante nous permettrait de mieux connaître l'origine et les effets de l'aérosol.

Le présent travail s'inscrit dans la problématique d'une meilleure connaissance de la composition de la fraction organique de l'aérosol atmosphérique issu de l'incinération de divers déchets dans la décharge municipale de Oued Smar, ainsi que la surveillance de sept métaux lourds particuliers issus de la décharge et de la source automobile.

Après un premier chapitre sur les généralités sur la pollution atmosphérique notamment sur les aérosols (sources, formation, composante organique et inorganique) et leurs impacts sur la santé et l'environnement, le deuxième chapitre traite l'étude qualitative et quantitative de la fraction organique de l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Une étude saisonnière de quatre-vingt composés organiques appartenant aux familles suivantes : alcanes, acides gras saturés, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et leurs dérivés nitrés (N-HAPs) a été menée durant la période Août 2002 à Février 2003 et est présentée dans ce chapitre.

Le troisième chapitre porte sur l'analyse qualitative et quantitative des polychlorobiphényles (PCBs) particuliers à Oued Smar par chromatographie en phase gazeuse avec détection à capture d'électrons (GC/ECD). L'étude a été réalisée durant les mois Septembre, Octobre et Décembre 2002 et a donné lieu à l'identification et à la quantification de douze congénères de PCBs.

Enfin, le dernier chapitre (chapitre IV) est consacré à l'étude de sept métaux lourds adsorbés sur l'aérosol (Plomb, Cadmium, Nickel, Cuivre, Zinc, Chrome, Fer) à Oued Smar durant la période de Mars à Août 2003. En décembre 2003, des analyses de ces polluants inorganiques ont été également achevées sur les axes routiers dans la commune de Réghaia (Autoroute de l'est et Route Nationale N°5).

CHAPITRE I

**GENERALITES SUR LES AEROSOLS,
POLYCHLOROBIPHENYLES (PCBS), POLLUANTS
ORGANIQUES PERSISTANTS (POPS) : DEFINITION,
SOURCES ET IMPACTS SUR LA SANTE ET
L'ENVIRONNEMENT**

I. STRUCTURE ET COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE

Notre planète est entourée d'une couche de gaz, appelée atmosphère terrestre. Elle se compose de 78,01% d'azote, de 20,95% d'oxygène, de 0,93% d'argon, de 0,032% d'anhydride carbonique, d'eau (elle existe sous trois états : solide, liquide, gazeux ; à l'état gazeux, la vapeur d'eau intervient dans des proportions pouvant atteindre 0,1% en Sibérie et 5% dans les régions maritimes équatoriales) et des traces d'autres gaz dont l'hydrogène (Tableaux 1) [1]. L'atmosphère constitue un milieu éminemment complexe, possédant un champ de gravitation suffisamment fort pour empêcher les gaz de s'échapper.

L'atmosphère est indispensable à la survie de la planète. Elle absorbe une partie des rayons ultra violets du soleil grâce à la couche d'ozone et maintient une température constante sur terre afin de rendre la vie possible grâce à l'effet de serre. L'atmosphère intervient également dans le cycle de l'eau.

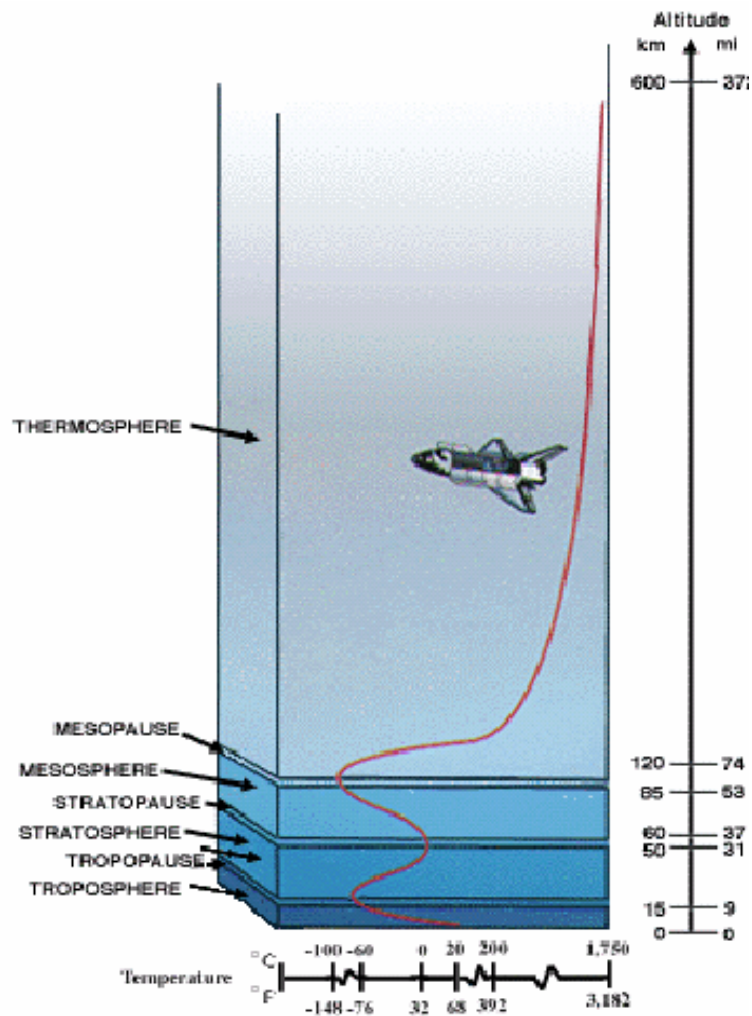
L'atmosphère terrestre n'est pas homogène verticalement, bien au contraire ; on rencontre des différences importantes de température et de pression suivant l'altitude. En pratique l'atmosphère terrestre est divisée en quatre couches. La Fig. 1 montre les différentes couches atmosphériques. Dans la couche la plus basse, la **troposphère**, la température diminue en général de 5,5 °C par km. Dans cette zone la pression et la densité y sont maximales car elle concentre les 90% des gaz atmosphériques. C'est aussi le lieu où se manifeste le climat (formation des nuages, vents...). La troposphère s'étend sur environ 15 km dans les régions tropicales (jusqu'à une température de -80 °C environ) et sur environ 9,7 km sous les latitudes tempérées (jusqu'à une température de -50 °C environ).

Au-dessus de la troposphère se trouve la **stratosphère**. Le plus remarquable dans cette strate, est la présence à une altitude d'environ 25 km d'une couche d'ozone de plusieurs kilomètres dont l'épaisseur est variable sur toute sa surface. Dans la basse stratosphère, la température est pratiquement constante ou augmente légèrement avec l'altitude, notamment dans les régions tropicales. À l'intérieur de la couche d'ozone, la température augmente plus rapidement jusqu'à 3 °C à cause de l'absorption des rayons ultra violets émis par le soleil. La stratosphère s'étend de la couche limite de la troposphère jusqu'à 50 km au-dessus du niveau de la mer.

La strate située entre 50 et 85 km est appelée la **mésosphère**, la température décroît de nouveau avec l'altitude jusqu'à la mésopause, pour croître à nouveau très rapidement au delà, dans la **thermosphère** du fait de dégagements de chaleur par processus d'ionisation. Cette région est appelée aussi **ionosphère** et s'étend jusqu'à environ 600 km. A cette altitude la température atteint 1727 °C. C'est la haute atmosphère.

Tableau 1.1. Composition chimique de l'air sec.

Nature du gaz	Volume (%)
Azote	78,01
Oxygène	20,95
Argon	0,93
Anhydride carbonique	0,032
Néon	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Hélium	$5,24 \cdot 10^{-4}$
Méthane	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Krypton	$1,14 \cdot 10^{-4}$
Protoxyde d'azote	$5 \cdot 10^{-5}$

**Fig. 1.1.** Structure verticale de l'atmosphère (source NASA)

II. LES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS (POPs)

II.1. Définition

Les POPs (dont le représentant le plus célèbre est la famille des dioxines/furannes) sont des molécules complexes qui, contrairement aux autres polluants atmosphériques, ne sont pas définies à partir de leur nature chimique mais à partir de quatre propriétés qui sont les suivantes [2] :

- **Toxicité** : elles présentent plusieurs impacts prouvés sur la santé humaine.
- **Persistance dans l'environnement** : ce sont des molécules résistantes aux dégradations biologiques naturelles. Ces molécules se dégradent de 50 % sur une durée de 7 à 8 ans.
- **Bioaccumulation** : ce sont des molécules qui s'accumulent dans les tissus vivants et dont les concentrations augmentent le long de la chaîne alimentaire.
- **Transport à longue distance** : de par leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer sur de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission, typiquement des milieux chauds (à forte activité humaine) vers les milieux froids (en particulier l'Arctique).

Plusieurs dizaines de familles de molécules organiques sont susceptibles de répondre à ces critères. Aujourd'hui, étant donné l'impact planétaire de ces polluants, deux textes internationaux récents visent ces polluants (le protocole d'Aarhus signé en juin 1998 et la convention de Stockholm signée en mai 2001) et ont établi une première liste nominative de POPs (Tableau 2). Les substances qui font partie de ces listes se répartissent en trois catégories :

- Substances produites non intentionnellement par des activités humaines.
- Substances issues de la fabrication et de l'utilisation de produits chimiques.
- Substances issues de l'utilisation de pesticides.

Tableau 1.2. Liste nominative des POPs

Catégorie	Nom	Particularité
Production non-intentionnelle (sous-produit de réaction)	Dioxines	Sous-produit de combustion ou d'autres procédés industriels
	Furannes	
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs)	
	Hexachlorobenzène (HCB)	
Produits chimiques industriels	Polychlorobiphényles (PCBs)	Utilisés comme isolant électrique, fluide caloporteur, additif dans les peintures et plastiques
	Hexachlorocyclohexane (HCH)	Produit intermédiaire de l'industrie chimique
	Hexachlorobenzène (HCB)	Utilisé dans la fabrication de munitions et de caoutchouc
Pesticides	Hexachlorobenzène (HCB)	Fongicide
	Endrine	Insecticides
	Aldrine	
	Dieldrine	
	Toxaphène	
	Mirex	
	Chlordane	
	Chlordécone	
	Heptachlore	
	DDT	
	Lindane	

Ces polluants sont des composés organiques semi-volatils, ils ont des pressions de vapeurs comprises entre 10^{-1} et 10^{-6} Pascal à 25°C (Fig. 2) et sont présents dans l'air à la fois dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire.

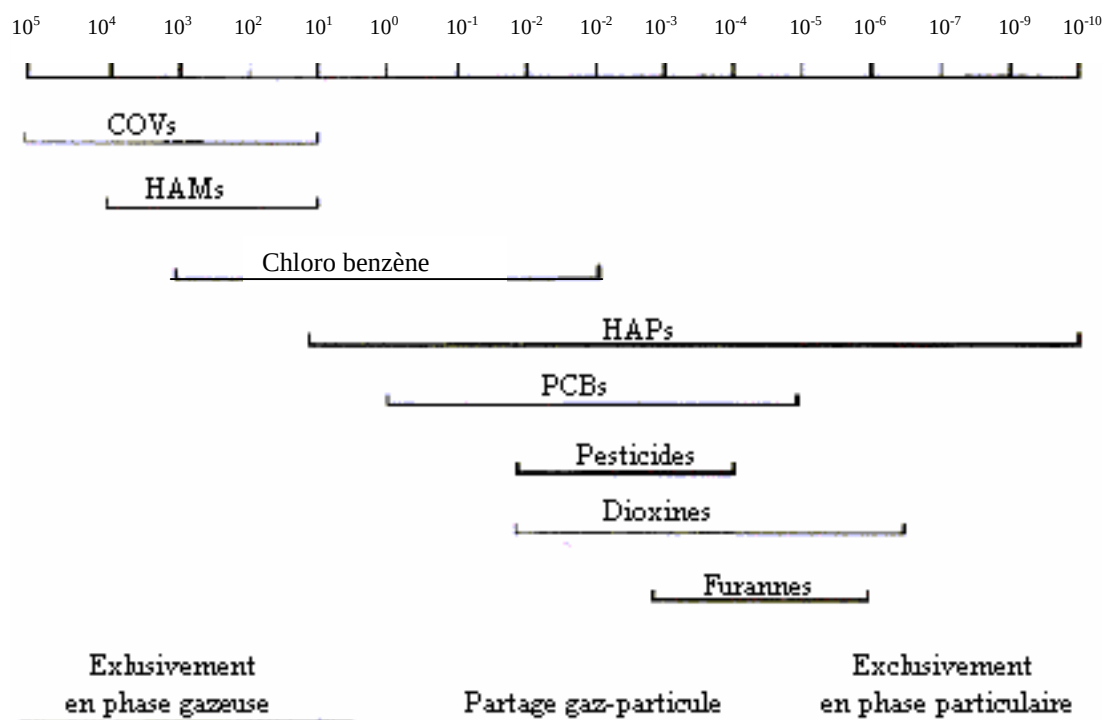


Fig. 1.2. Comparaisons des pressions de vapeurs (Pa à 25°C) pour certains polluants organiques et leurs distributions atmosphériques [3].

(COVs : Composés Organiques Volatiles, HAMs : Hydrocarbures Aromatique Monocycliques)

II.2. Sources des POPs

D'une manière générale, les POPs proviennent de combustions incomplètes. Certains procédés industriels mettant en œuvre une étape de combustion (incinération de déchets, métallurgie, combustion,...) sont des émetteurs potentiels. Par ailleurs, les sources diffuses, très difficiles à évaluer et donc rarement mentionnées dans les inventaires nationaux, sont de plus en plus considérées comme des sources majeures : incinération de fonds de jardin, combustion résidentielle, feux de décharge, feux de forêts, incendies de bâtiments, etc...

L'unité utilisée pour quantifier les émissions de dioxines/furannes à l'émission est le **ngTEQ/nm³** (*nano gramme quantité équivalente toxique (Toxic Equivalent Quantity) par Newton mètre cube*). Parmi les 210 congénères de dioxines/furannes, seuls 17 sont considérés comme toxiques (7 dioxines et 10 furannes). Chacun de ces 17 congénères présente une toxicité différente. C'est la raison pour laquelle la concentration en dioxines/furannes n'est pas exprimée comme une simple somme des concentrations des 210 congénères mais comme une somme des concentrations des 17 congénères toxiques pondérées d'un "facteur d'équivalence

de toxicité" (TEF) (Toxic Equivalent Factor) (Tableau 3). La concentration en dioxines/furannes se calcule donc de la façon suivante :

$$C \text{ (en ng TEQ / Nm}^3\text{)} = C_1 \text{ (en ng / Nm}^3\text{)} \times \text{TEF}_1 + \dots + C_{17} \text{ (en ng / Nm}^3\text{)} \times \text{TEF}_{17}$$

C: la concentration.

Tableau 1.3: TEF pour les dioxines/furannes
(valeur proposée par l'OMS [1997] pour les mammifères, humains compris)

Congénères		TEF
Dioxines	2,3,7,8-Tétra-chlorodibenzodioxine	1
	1,2,3,7,8-Penta-chlorodibenzodioxine	1
	1,2,3,4,7,8-Hexa- chlorodibenzodioxine	0,1
	1,2,3,6,7,8-Hexa-chlorodibenzodioxine	0,1
	1,2,3,7,8,9-Hexa- chlorodibenzodioxine	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-Hepta- chlorodibenzodioxine	0,01
	Octa- chlorodibenzodioxine	0,001
Furannes	2,3,7,8-Tétra-chlorodibenzofuranne	0,1
	1,2,3,7,8-Penta-chlordibenzofuranne	0,05
	2,3,4,7,8-Penta-chlordibenzofuranne	0,5
	1,2,3,4,7,8-Hexa-chlordibenzofuranne	0,1
	1,2,3,6,7,8-Hexa-chlordibenzofuranne	0,1
	1,2,3,7,8,9-Hexa-chlordibenzofuranne	0,1
	2,3,4,6,7,8-Hexa-chlordibenzofuranne	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-Hhepta-chlordibenzofuranne	0,01
	1,2,3,4,7,8,9-Hepta-chlordibenzofuranne	0,01
	Octa-chlordibenzofuranne	0,0001

Le tableau 4 représente les facteur d'équivalence de toxicité (TEF) des 19 HAPs communément retrouvés sur les sites pollués [4].

Tableau 1.4. TEF pour les Hydrocarbure Aromatique Polycyclique HAPs [4]

Substances Proposition	Nisbet et LaGoy, 1992
Acénaphène	0,001
Acénaphthylène	0,001
Anthracène	0,01
Benz[a]anthracène	0,1
Benzo[a]pyrène	1
Benzo[b]fluoranthène	0,1
Benzo[g,h,i]perylène	0,01
Benzo[k]fluoranthène	0,1
Chrysène	0,01
Coronène	0,001
Cyclopenta[c,d]pyrène	0,1
Dibenz[a,c]anthracène	0,1
Dibenz[a,h]anthracène	5
Fluoranthène	0,001
Fluorène	0,001
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	0,1
Naphtalène	0,001
Phénanthrène	0,001
Pyrène	0,001

II.3. Impacts des POPs

Les POPs présentent des effets toxiques sur la santé humaine et sur la faune, et sont associés à une vaste gamme d'effets nuisibles : dégradation du système immunitaire, effets sur la reproduction, sur le développement des propriétés cancérigènes. De par leur nature persistante, ces molécules présentent potentiellement la particularité de provoquer des perturbations par une exposition chronique même à de faibles concentrations. En outre, de par leur propriété de bioaccumulation, les impacts sur la faune et la santé humaine peuvent être observés à proximité mais aussi très loin des sources d'émission.

Les principales manifestations de cette toxicité expérimentale à long terme sont les suivantes :

- Organotoxicité, notamment au niveau du foie (hépatotoxicité) et de la peau (chloracné).
- Toxicité pour la reproduction et le développement, malformation de fœtus (tératogénèse), fœtotoxicité, baisse de la fertilité, stérilité masculine.
- Effets sur les systèmes hormonaux, en particulier sur les hormones sexuelles.
- Les POPs entraînent des troubles endocriniens (anti-œstrogène) qui peuvent être surtout dangereux pour le fœtus et le nouveau-né pendant la période critique de leur développement.
- Effets sur les fonctions immunitaires. Cette immunotoxicité, se traduisant par une dépression des réponses immunitaires, ce qui peut favoriser l'incidence d'infections bactériennes, virales, parasitaires ou de certains cancers.
- Effets neurotoxiques, notamment chez les jeunes animaux.
- Cancérogenèse *in vivo*, mais pas de pouvoir mutagène *in vitro*. Les POPs notamment la 2,3,7,8-TCDD, sont de ce fait considérés en règle générale comme des agents cancérogènes "promoteurs" (favorisant la multiplication cellulaire) et non génotoxiques directs. Ceci constitue un point important pour l'évaluation des risques puisqu'une approche dose sans effet peut être adoptée dans ce cas.

Les POPs sont responsables d'une grande variété d'effets aigus, subaigus et chroniques chez l'animal. En particulier, la 2,3,7,8-TCDD est un cancérogène puissant dans les espèces ayant fait l'objet d'une expérimentation. Le Centre International de Recherche contre le cancer (CIRC) a classé la 2,3,7,8-TCDD comme cancérogène certain pour l'homme.

III. LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES

III.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 ($< 0,25 \text{ m/s}$). Dans les conditions normales, ceci correspond à des particules de diamètre inférieur à 100 μm [5].

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

Les aérosols sont des constituants majeurs de l'atmosphère au même titre que les gaz. La diversité de leur composition est plus vaste que celle des gaz, le nombre et la variété des sources sont importants. L'étude des aérosols est beaucoup moins avancée que celle des gaz en raison principalement du manque d'outils analytiques véritablement appropriés.

Nous distinguons habituellement deux catégories de particules :

- Les particules primaires, elles sont directement émises dans l'air.
- Les particules secondaires, elles sont formées in situ dans l'atmosphère.

L'importance relative de chaque catégorie dépend bien évidemment de la localisation géographique des points d'émission et de la chimie atmosphérique. Selon leurs propriétés et leurs caractéristiques, ces particules peuvent jouer un rôle plus ou moins déterminant dans les phénomènes atmosphériques.

III.2. LES AEROSOLS PRIMAIRES

Les aérosols solides primaires sont directement émis dans l'atmosphère. Les sources sont nombreuses et parmi elles, nous notons :

- ❑ Les aérosols d'origine naturelle (les aérosols marins, l'érosion des sols et soulèvement par le vent, les émissions volcaniques, les apports par météorites, les émissions végétales)
- ❑ Les aérosols issus des activités anthropogéniques (industries, agriculture, exploitations de minerais, combustion...), appelé aussi aérosol de pollution.

III.2.1. Formation de l'aérosol primaire

La formation de ces particules met en jeu des processus physiques ou chimiques. Nous nous baserons sur les émissions marines, crustales, végétales et anthropogéniques.

Les phénomènes physiques de génération des aérosols sont très complexes et présentent des différences en fonction du type de source envisagée. Ce sont principalement des processus mécaniques pour lesquels les conditions météorologiques et les propriétés des émetteurs ont une grande influence [6]. Quelques-uns sont décrits ci-dessous [7-14] :

- La production de particules marines est due principalement à l'agitation de la surface de l'eau par le vent, l'éclatement des gouttelettes qui sont injectées dans l'atmosphère et qui se transforment par la suite en particules solides par évaporation de l'eau en fonction des caractéristiques d'humidité de l'air ambiant.
- La génération des particules issues de l'érosion des sols, fait intervenir des phénomènes d'abrasion, de soulèvement, de concassage et de désintégration des particules plus grosses par l'action du vent ; ils dépendent en particulier de la vitesse du vent, de la turbulence atmosphérique, de la rugosité des surfaces et de l'humidité des sols.
- Les végétaux émettent de toute évidence des particules biologiques (spores, pollens, micro-organismes) dont certaines ont des dimensions très faibles, mais également des particules non biologiques résultant principalement de l'abrasion des feuilles par le vent (cires épicuticulaires). Ces émissions évoluent selon les conditions de croissance et de vie de plantes (relation avec la transpiration), la concentration des éléments dans les tissus, les facteurs météorologiques.

La formation chimique des particules primaires prend place au cours des processus de combustion durant lesquels des vapeurs très chaudes sursaturées se condensent par refroidissement.

Les réactions mises en jeu dans les processus de combustion sont complexes et font intervenir en particulier des réactions de pyrosynthèse à haute température dans des conditions peu oxydantes (ruptures homolytiques, réactions de réduction). De nombreux paramètres interviennent comme la nature et la composition du carburant (charbon, essence, gasoil, présence de composés métalliques ou minéraux) ou bien le type de combustion (à l'air, dans des moteurs, richesse en oxygène, domaine de température).

La part des émissions anthropiques pour ce type de particules est importante : cendres volantes issues de centrales thermiques (combustion de carburants fossiles), chauffage domestique, combustion du bois et de matières agricoles, usines d'incinération d'ordures, fumées industrielles (cimenteries, sidérurgie, fabrication d'engrais), gaz d'échappement des véhicules et spécialement échappements des moteurs diesels [15-18].

III.2.2. Composition chimique de l'aérosol primaire

Pour plus de clarté, nous allons préciser les caractéristiques chimiques des aérosols en les différenciant selon leurs origines.

III.2.2.1. Les aérosols marins

En général, ces particules contiennent les éléments suivants [8] :

- ✧ Composés inorganiques : Na et Cl sont majoritaires sous forme de sel ; Ca sous forme de CaCO_3 (calcite), les autres éléments sont à l'état de trace K, P, Mg, B, Br combinés aux éléments principaux sous différentes phases minérales comme par exemple la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)
- ✧ Composés organiques : stérols, alcools à longue chaîne, acides gras.

La composition et la concentration des différents éléments varient plus précisément en fonction du site et des conditions météorologiques.

III.2.2.2. Les aérosols continentaux

Leurs caractéristiques dépendent principalement de leurs sites d'émission. Nous retrouvons surtout des éléments minéraux et métalliques tels que [19-23] :

- ✧ Si, Al, K, Ca, Fe. Le silicium est l'élément majoritaire et se présente sous la forme de silicates (SiO_4) ou de quartz (SiO_2), c'est aussi le principal constituant qui apparaît souvent sous forme d'aluminosilicates purs ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$). Sont présentes également les structures suivantes associées aux autres éléments importants des particules provenant du sol : aluminosilicates (montmorillonite, caolinite, muscovite, feldspath, illite), calcite, CaO , CaSO_4 , albite, oxydes de fer (Fe_2O_3) ou de potassium.
- ✧ Ti, Mg, Cr, Mn, Ni, Zn, S, Sr, Zr, Sc, V, Co sont des éléments traces des particules terrestres. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxydes, de carbonates ou d'aluminosilicates.

Les particules continentales ont approximativement la composition suivante : montmorillonite 30 %, caolinite 20 %, illite 20 %, calcite 10 %, minéraux à base de fer et composés organiques 5 %, quartz 5 %.

III.2.2.3. Les aérosols biogéniques (végétaux)

Les plantes peuvent être sources de particules métalliques [24,25] dans l'atmosphère mais elles émettent surtout des particules carbonées [11, 26-29]:

- ✧ Eléments minéraux et métalliques qui peuvent être relargués au cours des processus de transpiration et avec les microparticules de cires épicuticulaires : Zn, Pb, S, Cu, Ca, K, Mn, P, Mg, Na, Cl.

- ✧ Composés organiques constituant des feuilles vivantes ou mortes : la cuticule est constituée de polymères d'acides gras hydroxylés, la cire épicuticulaire est composée de *n*-alcanes (C_{20} à C_{40}), *n*-alcanals et *n*-alcools à longue chaîne, acides *n*-alcanoïques (C_{20} à C_{32}), acides gras insaturés, mono-,sesqui, et triterpénoides.

Ce sont principalement des particules de faible diamètre dont la morphologie est très variable.

III.2.2.4. Les aérosols issus des processus de combustion

Ce type d'aérosol a été mieux étudié dans la mesure où de nombreuses sources sont liées aux activités humaines et constituent une nuisance importante dans les zones urbaines et industrielles. Les sources de combustion sont très nombreuses, et les caractéristiques des particules dépendent considérablement de la nature du processus d'émission et des carburants utilisés (chauffage domestique et industriel utilisant le charbon, le fuel, les huiles, le butane ou le propane, circulation automobile comprenant l'essence et le diesel, installation d'incinérateurs de matières organiques, de papier ou de matières plastiques, incendies de forêts, combustion de biomasse, opérations de cuisson) [29-31].

Nous retrouvons à la fois des éléments inorganiques et carbonés.

- ✧ Parmi les constituants minéraux et métalliques, certains sont communs aux particules terrestres, d'autres sont spécifiques aux sources de combustion précises. Par exemple, nous retrouvons les éléments suivants : Al, Si, Fe, Ca, Ti, P, K, Zn principalement sous forme d'oxydes, présents aussi dans les particules du sol. S, Mn, Cu, Zn, Pb, V, Ni, sont des éléments spécifiques à certaines sources :
- Ainsi Zn et Pb peuvent être émis en grande quantité par les incinérateurs ou par les industries sidérurgiques avec également Mn, As, Cd, et Cu.
 - Par ailleurs V, Ni, et S sont mesurés sur les particules de combustion des huiles ou de l'essence diesel; Pb et Br sont aussi des indicateurs de la pollution automobile.
 - Dans certains sites industriels nous pouvons trouver des particules enrichies en Ti (industries de fabrication de pigments) ou en Al (industries sidérurgiques de l'aluminium).
 - K peut être relié à la combustion du bois tandis que As et Se peuvent servir de traceur de la combustion du charbon.
- ✧ La matière carbonée détectée sur les aérosols est constituée de deux fractions : le carbone élémentaire (ou carbone-suie, noir de carbone) et le carbone organique (les *n*-alcanes (C_{15}

à C₃₄), les acides carboxyliques saturés et insaturés (C₉ à C₃₀), les acides dicarboxyliques (C₂ à C₁₀), le nonanal, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les acides diterpénoïques, les composés chlorés ...)

III.3. LES AEROSOLS SECONDAIRES

Les particules secondaires sont formées in situ dans l'atmosphère.

III.3.1. Formation de l'aérosol secondaire

La formation de ces aérosols dans l'atmosphère fait intervenir des réactions chimiques entre:

- Les composés gazeux aux cours desquelles des produits de réaction à faible pression de vapeur apparaissent. Les principales réactions sont des réactions d'oxydation mettant en jeu des oxydants atmosphériques tels que l'ozone ou les radicaux hydroxyles. Dans l'atmosphère, le changement de phase des produits a lieu par condensation sur des ions, sur des clusters (amas instable de molécules dont la taille est très petite et qui ne sont pas considérés comme des particules) ou sur des particules préexistantes. Ce phénomène correspond à la nucléation hétérogène.
- Les composés organiques primaires et les oxydants, entraînent une modification de la composition des aérosols primaires. Ceci se produit au cours du transport à longue distance de l'aérosol.
- Les composés gazeux et l'aérosol lui-même.

III.3.2. Composition chimique de l'aérosol secondaire

La fraction organique de l'aérosol secondaire est composée de : aldéhydes dont le nonanal, pinonaldéhyde, norpinonaldéhyde, cétones dont la norpinone, esters aldéhydes, acides carboxyliques et dicarboxyliques, acides oxocarboxyliques, acides aromatiques polycarboxyliques, cétones et quinones polyaromatiques, composés nitrés et azotés. Ce sont principalement des composés oxygénés et azotés possédant souvent plusieurs groupements fonctionnels.

Des particules minérales peuvent être également générées dans le cas de réactions mettant en jeu le dioxyde de soufre ou les composés soufrés réduits (diméthyl sulfure) pour former des sulfates, dont les sulfates d'ammonium, ou bien à partir de la formation de nitrates. Comme pour les particules organiques, les particules minérales primaires peuvent subir des transformations chimiques pendant leur transport dans l'air. Par exemple, les particules

marines s'enrichissent en Cl et en S, contiennent des mélanges de NaNO_3 et de Na_2SO_4 formés par réaction de NaCl avec SO_2 et provoquent un dégagement de HCl. Ceci a lieu lorsque des masses d'air chargées en composés anthropogéniques rencontrent des masses d'air océanique [8].

III.4. Structure de l'aérosol

La Fig. 3 [32] montre la structure d'un aérosol de pollution. Notons que cette approche reste partiellement spéculative, en raison de l'absence de preuves définitives.

L'aérosol semble donc être constitué :

- ✓ D'un cœur formé de carbone suie (carbone amorphe) et de métaux (ou oxydes métalliques). La couleur noire domine.
- ✓ D'une couverture épaisse d'électrolytes hydrosolubles tels que les sulfates.
- ✓ De composés organiques déposés sur cette couche d'électrolytes et qui proviennent des gaz adsorbés (COVs) ayant ou non réagi photochimiquement. A l'heure actuelle on ne connaît pas l'épaisseur de cette couche et on ne sait pas si celle-ci est continue ou non.
- ✓ D'eau à l'extérieur de la particule ayant partiellement solubilisé l'électrolyte. Elle est attachée aux composés organiques par les fonctions hydrophiles de ces derniers.

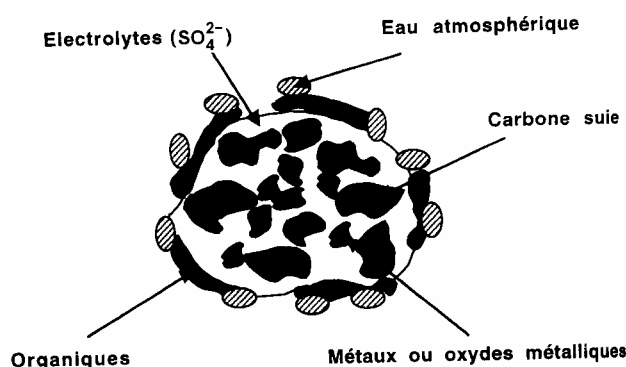


Fig. 1.3. Structure de l'aérosol [32].

III.5. ROLES DANS L'ATMOSPHERE

La présence des aérosols dans l'atmosphère peut perturber certains processus physiques et chimiques.

III.5.1. Influence dans les processus physiques atmosphériques

Les propriétés optiques des aérosols sont déterminantes dans certains phénomènes physiques atmosphériques.

Dans les basses couches de l'atmosphère, les particules ont une grande influence sur le bilan radiatif de cette dernière. En effet, celles ci sont capables de réfléchir et d'absorber l'énergie lumineuse apportée par le soleil, modifiant l'énergie reçue par la surface terrestre et l'équilibre entre ce qui est apporté par le soleil et ce qui est émis par la terre. Les conditions météorologiques en un endroit donné sont alors changées. L'atmosphère se refroidit. La dispersion de l'énergie lumineuse dépend principalement de la taille et de la composition des aérosols (effet important des sulfates et des nitrates) [33].

De plus, les particules interviennent dans la formation des nuages et des précipitations en tant que noyaux de condensation de l'eau. Comme les nuages sont capables eux aussi d'absorber et de disperser l'énergie lumineuse, nous remarquons que les particules ont également un rôle indirect dans ce phénomène [33,34].

Les perturbations dans le bilan radiatif de l'atmosphère entraînent alors des modifications dans le climat.

Localement, de 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).

Notons, enfin, que l'impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre est globalement négatif et tend à s'opposer au forçage radiatif positif des gaz à effet de serre. Toutefois, même s'il était établi 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.

III.5.2. Rôle dans la chimie de l'atmosphère

Le dioxyde de soufre est un polluant connu depuis longtemps dans les zones industrialisées (combustion de combustible fossile). Ce composé est souvent émis dans l'atmosphère accompagné de cendres. Par conséquent, l'objectif des recherches est de comprendre l'impact des particules sur sa transformation. Différentes études de laboratoire

ont montré que l'oxydation en sulfate peut être catalysée par les cendres volantes, mais également par des oxydes métalliques tels que MnSO_4 , MnCl_2 , CuSO_4 , TiO_2 , ou ZnO , par les poussières crustales, par la fraction organique de l'aérosol carboné (suie, carbone graphite) [35,36]. Ces réactions hétérogènes peuvent présenter un grand intérêt pour la formation des précipitations acides (acide sulfurique) particulièrement nocives pour la santé et la végétation et pour l'estimation de la contribution des aérosols dans le bilan radiatif de l'atmosphère.

En ce qui concerne les oxydes d'azote qui ont une grande importance dans le cycle de l'ozone, des études ont montré que l'oxydation du dioxyde d'azote en acide nitreux (source importante de radicaux hydroxyles) est possible en présence de particules à caractère acide. Par ailleurs, la formation d'acide nitrique à partir de nitrate ou de pentoxyde d'azote catalysé par des particules n'est pas négligeable. Les réactions hétérogènes peuvent entraîner une diminution de 80% de la concentration en oxydes d'azote en hiver. Cette baisse présente alors un impact significatif sur l'évolution des teneurs d'ozone et de radicaux hydroxyles. Il semblerait aussi que la réaction du pentoxyde d'azote sur le chlorure de sodium puisse être une source de chlore atomique dans l'atmosphère [37].

Diverses réactions ont été mises en évidence par photocatalyse mettant en jeu les oxydes semi-conducteurs : formation d'ammoniac, d'hydrazine et d'acide nitreux à partir d'azote et d'eau, formation d'acides organiques à partir d'eau et de carbone [35].

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 [38]. Au même titre que les gaz, l'aérosol peut donc être un puits ou une source d'ozone.

III. 6. Effets sur la santé

Pour connaître les effets des aérosols sur la santé humaine, on peut se limiter à l'aérosol de pollution.

Ces effets sont liés à la composition chimique et à la taille de l'aérosol. L'aérosol de pollution est principalement un aérosol fin. Sa courbe de distribution granulométrique est centrée sur $0,3 \mu\text{m}$. Cet aérosol est dit « respirable », car seules les particules inférieures à $2,5 \mu\text{m}$ peuvent pénétrer profondément dans le système respiratoire humain et se déposer dans les alvéoles pulmonaires. Souvent la prise en compte des effets des aérosols sur la santé est limitée à la connaissance de la concentration d'aérosols (en masse ou en nombre), pour les

particules de taille inférieure à 2,5 µm (PM 2,5). La pénétration dans l'organisme de l'aérosol est liée à la forme des particules. Ainsi, les effets sont fort différents suivant que la particule est sphérique, en forme de bâtonnet ou en forme d'aiguille.

Les effets toxiques ou cancérigènes des aérosols sont dus aussi aux composés chimiques présents dans cet aérosol. Les substances néfastes sont les métaux lourds et certains composés organiques comme les hydrocarbures aromatiques polycyclique (HAPs) et les polychlorobiphényles (PCBs). Par exemple, les effets des substances organiques, souvent appelées semi-persistantes en raison de leur hydrophobicité et de leur faible réactivité, sont peu connus, même si on sait que des HAPs comme le benzo[*a*]pyrène (BaPY) ont des effets cancérigènes importants (cancer du poumon, de la peau, de la vessie, etc.) [39,40].

IV. LES POLYCHLOROBIPHENYLES

Les Polychlorobiphényles ou **PCBs** appartiennent à une large famille de produits chimiques organiques, connus sous le nom d'hydrocarbures chlorés. Ce sont des molécules formées de deux cycles benzéniques et d'atomes de chlore. Ils ont été synthétisés la première fois en 1881, et leur fabrication industrielle a commencé en 1929 [41].

Il existe en théorie deux cent neuf (209) congénères renfermant un à dix atomes de chlore en différentes positions. Cependant, seulement environ cent trente (130) congénères sont susceptibles de se produire industriellement par chloration directe du biphényle en présence d'un catalyseur avec des concentrations significatives (Fig. 4) [42].

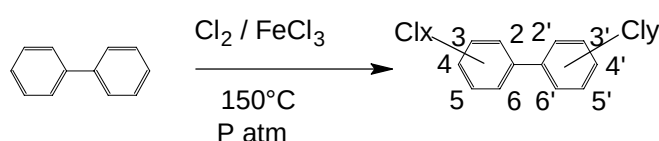


Fig. 1.4. Réaction de synthèse des polychlorobiphényles[42].

Les PCBs peuvent prendre plusieurs appellations selon la préparation commerciale (Askarels, Pyralène, Phénochlore, Kanechlore, Arochlore, Clophen, Apirolio) [43].

Les chlorobiphényles sont thermiquement stables et résistent à l'oxydation, aux acides, aux bases et à d'autres agents chimiques. Dans la forme pure, ce sont des cristaux incolores, mais les produits commerciaux sont liquides huileux. Ils sont insolubles dans l'eau et solubles dans les huiles et dans les solvants organiques. Ils sont très stables chimiquement, ininflammables et isolants électriques [44].

IV.1. CLASSIFICATION DES PCBs

Les PCBs ont une formule empirique $C_{12}H_{10-(x+y)}Cl_{(x+y)}$. Selon le degré de chloration, ils forment dix homologues. Le terme isomère étant utilisé pour désigner les positions du chlore dans chaque homologue (Tableau 4) [45].

La nomenclature systématique des PCBs selon l’UICPA (Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée) est très encombrante. Pour cela Ballschmitter et Zell ont attribué à chaque isomère un numéro de 1 à 209 précédé de CB (ChloroBiphényle) [46]. Le Tableau 5 montre un exemple de la nomenclature systématique, de la nomenclature abrégé (numéro de Ballschmitter et Zell) et de la formule chimique développée de chaque homologue [45].

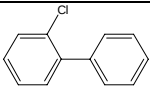
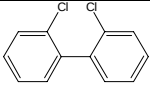
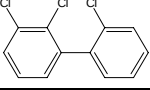
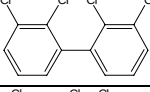
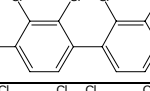
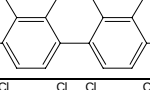
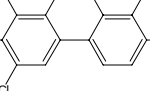
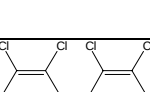
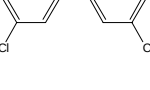
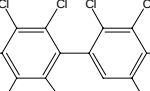
Tableau 1.5. Classification des PCBs [45].

Homologue	Formule Brute	Nombre d’isomère	Pourcentage massique en chlore (%)
Mono-chloroBiphényle	$C_{12}H_9Cl$	3	19
Di-chloroBiphényle	$C_{12}H_8Cl_2$	12	32
Tri-chloroBiphényle	$C_{12}H_7Cl_3$	24	41
Tetra-chloroBiphényle	$C_{12}H_6Cl_4$	42	49
Penta-chloroBiphényle	$C_{12}H_5Cl_5$	46	54
Hexa-chloroBiphényle	$C_{12}H_4Cl_6$	42	59
Hepta-chloroBiphényle	$C_{12}H_3Cl_7$	24	63
Octa-chloroBiphényle	$C_{12}H_2Cl_8$	12	66
Nona-chloroBiphényle	$C_{12}HCl_9$	3	69
Déca-chloroBiphényle	$C_{12}Cl_{10}$	1	71

Les ortho-PCBs sont les congénères qui ont un à quatre atomes de chlore en position 2, 2', 6, 6' (Fig. 3). Les atomes de chlore dans cette position modifient la conformation de la molécule. Les tétra ortho-PCBs prennent une conformation orthogonale à cause de l’encombrement stérique provoqué par les atomes de chlore en ces positions. La conformation des PCBs joue un rôle important dans les différentes propriétés physiques, tel

que la solubilité, l'affinité en vers la phase stationnaire dans l'analyse chromatographique, sur l'activité biologique, et sur la dégradation photochimique [45,47].

Tableau 1.6. Exemples de la nomenclature des PCBs [45]

N° Ballschmitter et Zell	Nomenclature Systématique (UICPA)	Structure
CB1	2-Monochlorobiphényle	
CB4	2,2'-Dichlorobiphényle	
CB16	2,2',3-Trichlorobiphényle	
CB40	2,2',3,3'-Tetrachlorobiphényle	
CB82	2,2',3,3',4-Pentachlorobiphényle	
CB128	2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphényle	
CB170	2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphényle	
CB194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphényle	
CB206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphényle	
CB209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Décachlorobiphényle	

IV.2. L'UTILISATION DES PCBs.

La grande stabilité thermique des PCBs, leur résistance aux acides et aux bases, leur faible solubilité dans l'eau, leur haute résistance électrique et le fait qu'ils soient ininflammables explique leur apparition dans toutes sortes d'applications à partir de 1929.

Avant 1976, ces substances étaient largement utilisées comme produit isolant ou réfrigérant dans des appareils électriques, principalement des transformateurs et des

condensateurs. Ils ont été utilisés également comme stratifiant dans des matériaux impliquant des polyuréthanes et des polycarbonates pour la préparation des verres acoustiques et verres de sécurité.

IV.3. REGLEMENTATION

Depuis la prise de conscience des problèmes écologiques et toxicologiques à l'encontre de l'emploi des PCBs, plusieurs pays ont élaborés des textes législatifs et réglementaires à propos de l'utilisation de ces substances.

Les PCBs, sont interdits dans plusieurs pays et strictement réglementés dans d'autres. Des mesures spécifiques notifiées par les gouvernements [48] sont résumées comme suit :

Suède (1973) : Sans l'autorisation du conseil pour la surveillance des produits, les PCBs ne peuvent être importés ou manipulés. Les produits à base de PCBs et qui rentrent dans les catégories suivantes ne doivent pas être offerts à la vente, transportés ou utilisés professionnellement: les peintures, les encres d'imprimerie, les produits d'étanchéité, les huiles hydrauliques, les huiles lubrifiantes, les condensateurs indépendants de 2 kilovoltampères ou moins.

Etats Unis d'Amérique : La loi 94-469 du 11 octobre 1976 décrétée par le Congrès Américain, interdit l'utilisation des PCBs dans les appareillages électriques, et limite leur utilisation dans d'autre domaine. Les déchets contenant des concentrations en PCBs dépassant un certain niveau doivent être éliminés dans des incinérateurs appropriés ou dans des décharges agréées, ou bien stockés d'une façon déterminée.

Canada (1985) : Il est interdit de faire de la publicité, de vendre ou d'importer des liquides contenant des PCBs. La concentration maximale en PCBs qui peut être contenue dans certains produits est de 50 ppm en poids.

Suisse (1986) : La fabrication, l'approvisionnement, l'importation et l'utilisation de PCBs et de produits qui en contiennent sont interdits sauf l'importation des déchets en vue de leur élimination.

Japon (1981) : Fabrication et importation interdites sans autorisation du Gouvernement. Les utilisations autres que celles qui sont déterminées par ordre du Ministère sont interdites.

Communauté Economique Européenne (CEE) (1988): L'interdiction de l'utilisation des PCBs, exceptés les mono- et dichlorobiphényles, ou des préparations, comprenant les huiles usées, dont la teneur en PCBs est supérieure à 0,01% en poids. (Pays de la CEE: Allemagne, Belgique, Danemark, Espagne, France, Grèce, Irlande, Italie, Luxembourg, Pays-Bas, Portugal et Royaume-Uni).

En **Algérie** plusieurs mesures ou réglementations ont été prises dès 1985 :

- ♦ Circulaire interministérielle du 04 décembre 1985 qui interdit pour le futur l'utilisation des appareils à askarels et qui prescrit des règles de sécurité applicables aux appareils en fonctionnement, à la manipulation et au stockage des askarels et des déchets d'askarels.
- ♦ Décret du 18 août 1987 réglementant les conditions d'exploitation, de transport, de stockage des huiles à base des PCBs, des équipements qui en contiennent et des matériaux contaminés par ce produit.
- ♦ Interdiction d'importation de tout équipement électrique à askarels ainsi que les huiles à base de PCBs. Substitution progressive des équipements électriques à askarels. L'élimination dans la nature des équipements ou des huiles à base de PCBs est totalement interdite.

V. LA DISPERSION DES POLLUANTS

La dispersion des polluants émis dépend en priorité de la topographie locale, des conditions météorologiques et de la structure thermique de l'atmosphère.

V.1. La topographie locale

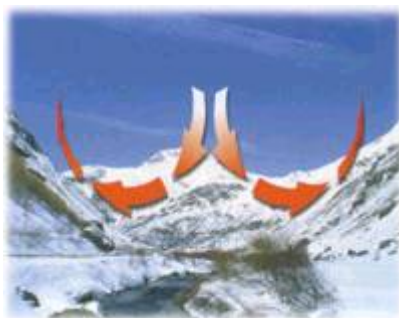
La topographie d'un site peut influencer la circulation des masses d'air. Par exemple, les rues, canyons, les bords de mer et les vallées peuvent modifier la dispersion des polluants.

V.1.1. Le littoral

La nuit, les masses d'air ne se déplacent pas dans le même sens que de jour. En effet, durant la journée la brise de mer ramène les polluants sur les côtes. Mais de nuit, ce phénomène s'inverse car le sol se refroidit plus vite que la mer. La pollution est alors envoyée sur la mer car les masses d'air se déplaçant toujours du froid vers le chaud.

V.1.2. Les vallées

Les masses d'air ne se déplacent pas dans le même sens de jour et de nuit (Fig. 5). En effet, le jour l'air s'échauffe sur les pentes et crée un courant qui remonte la vallée. Les polluants se dispersent rapidement. Mais de nuit, ce phénomène s'inverse : l'air froid s'écoule le long des pentes et s'accumule au fond de la vallée, tout en la descendant. La pollution évacuée dans la journée est alors ramenée dans la vallée la nuit.



Le jour: brise montante



La nuit: brise descendante

Fig. 1. 5. Phénomène de brises de vallée.

V.2. Les conditions météorologiques

Les conditions météorologiques tiennent une part importante dans la dispersion des polluants atmosphériques. La dispersion des polluants augmente avec la vitesse et la turbulence du vent. L'accumulation des polluants est favorisée par des vents faibles, de vitesse inférieure à 2 m/s. La température agit sur la chimie des polluants : le froid diminue la volatilité de certains gaz tandis que certaines conditions d'humidité et d'ensoleillement favorisent la transformation des polluants primaires en polluants secondaires. Ces transformations seront alors le résultat de réactions complexes d'oxydation, d'hydrolyse, de phototransformation,...

V.3. La structure thermique de l'atmosphère [49]

La structure thermique verticale de la troposphère peut varier suivant les jours et les heures. En situation normale de diffusion, la température diminue avec l'altitude en général de 5,5 °C par km. La structure thermique de l'atmosphère ne freine pas la diffusion des polluants (Fig. 6).

**Fig. 1.6.** Situation normale de diffusion.

Parfois, à partir d'une certaine hauteur, la température peut augmenter avec l'altitude. Il y a alors ***inversion thermique*** : une couche d'air chaud se trouve au-dessus d'une couche d'air plus froid. L'air pollué, qui se disperse vers le haut en situation normale de diffusion, est alors bloqué par cette couche d'air plus chaud qui agit comme un couvercle thermique (Fig. 7).

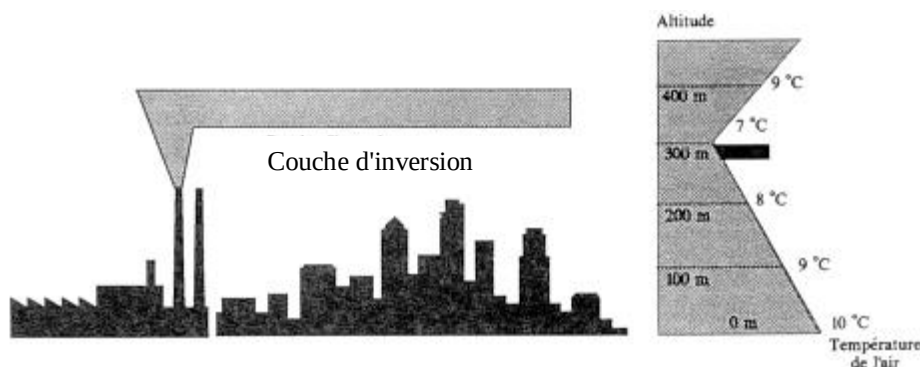


Fig. 1.7. Situation d'inversion de température.

L'inversion de température est un phénomène naturel qui, habituellement n'engendre pas de conséquences néfastes, peut cependant, si une inversion se produit dans une grande ville polluée, avoir des effets désastreux. Dans ce cas, les substances polluantes sont piégées et s'accumulent sous l'inversion, car il n'y a pas de brassage vertical. C'est précisément ce qui s'est passé à Londres en 1952 lors d'une inversion qui a duré 9 jours. En 4 jours seulement, plus de 4 000 personnes en sont mortes.

Références

- [1] F. Ramade, « Elément d'Ecologie - Ecologie Appliquée », Ediscience international, Paris 1989.
- [2] Protocole de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, relatif aux polluants organiques persistants. Genève le 13 Novembre 1979.
- [3] K.E.C. Smith et K.C. Jones, *Sci. Total. Environ.*, 2000, **246**, 207-236.
- [4] I.C.T. Nisbet et K. Lagoy, *Regul. Toxicol. & pharmacol.*, 1992, **16**, 290-300.
- [5] B.J. Finlayson-Pitts et J.N.Jr. Pitts. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [6] S. Yri, N. Karvosenoja, A. Lehtilä, T. Laurila, V. Lindfors et J.P. Tuovinen, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 3059-3069.
- [7] G.H. Mctainch et A.W. Lynch, *Geomorph.*, 1996, **17**, 263-271.
- [8] J. Fitzgerald, *Atmos. Environ.*, 1991, **25A**, 533-545.

-
- [9] D.J. Eatough, N.L. Eatough, Y. Pang, S. Sizemore, T.W. Kirchstetter, T. Navakov et P.V. Hobbs, *J. Geophys. Res.*, 2003, **108**, 8479
 - [10] K.F. Boon, L. Kiefert et G.H. Mctainsh, *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 2817-2823.
 - [11] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek et G.R. Cass, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 2700-2711.
 - [12] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek et G.R. Cass, *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 19379-19394.
 - [13] J.J. Schaur, W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek et G.R. Cass, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 3837-3855.
 - [14] R.J. Sheesley, J.J. Schaur, Z. Chowdhury. G.R. Cass et B.R.T. Simoneit, *J. Geophys. Res.*, 2003, **108**, 4285.
 - [15] P.M. Fine, G.R. Cass et B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 2665-2675.
 - [16] P.M. Fine, G.R. Cass et B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 1442-1451.
 - [17] A. Kubatova, R. Vermoylen, M. Claeys, J. Cafmeyer et W. Maenhaut, *J. Geophys. Res.*, 2002, **107**, 8343.
 - [18] K. Oravisjärvi, K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinänen et J. Ruuskanen, *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 1013-1022.
 - [19] T. Buttler, *Atmos. Environ.*, 1988, **22**, 895-900.
 - [20] P. Cornille et W. Machnaut, *Atmos. Environ.*, 1990, **24**, 1083-1093.
 - [21] F. Andrade, C. Orsini et W. Maenhaut, *Atmos. Environ.*, 1994, **28**, 2307-2315.
 - [22] I. Mori, M. Nishikawa, T. Tanimura et H. Quan, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 4569-4575.
 - [23] I. Mori, M. Nishikawa, T. Tanimura et H. Quan, *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 4253-4263.
 - [24] W. Beaufort, J. Barber et A. Barringer, *Nature*, 1975, **256**, 35-36.
 - [25] W. Beaufort, J. Barber et A. Barringer, *Science*, 1977, **195**, 571-573.
 - [26] I.G. Kavouras et E.G. Stephanou, *J. Geophys. Res.*, 2002, **107**, 1029.
 - [27] C. Pio, C. Alves et A. Duarte, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 389-401.
 - [28] S. Matsunaga, M. Mochida et K. Kawamura, *Atmos., Environ.*, 2003, **37**, 2045-2050.
 - [29] B.R.T. Simoneit, *Appl. Geochem.*, 2003, **17**, 129-162.
 - [30] M. Blumenstock, R. Zimmermann, K. W. Schramm et A. Kettrup, *Chemosphere.*, 2000, **40**, 987-993.
 - [31] L. Morselli, L. Cecchini, M. Grandi, E. Lannuccill, A. Barilli et L. Olivieri, *Chemosphere.*, 1999, **38**, 899-907.
 - [32] P. Masclet et H. Cachier. *Analisis*, 1998, **26**, M11-M17.
 - [33] J.E. Penner, C.C. Chuang et K. Grant, *Clim. Dyn.*, 1998, **14**, 839-851.

-
- [34] J.E. Panner, D. Hegg et R. Leaitch, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 332A- 340A.
- [35] K.I. Zamaraev, M.I. Khramov, V.N. Parmon, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1994, **36**, 617-644.
- [36] R. Dlugi, H et Gusten, *Atmos. Environ.*, 1983, **17**, 2253-2258.
- [37] F.J. Dentener et P.J. Crutzen, *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**, 7149-7163.
- [38] D. Grosjean et S.K. Friedlander, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 1980, **9**, 435-473.
- [39] IARC. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental, and Experimental Data. Dans : Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic risk of Chemicals to Humans, Vol. 32, Lyon/International Agency for Research on Cancer, 1983.
- [40] J.N.Jr. Pitts, *Environ. Health Perspect.*, 1983, **47**, 115-140.
- [41] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Economic analysis of the final rule to modify reporting of persistent bioaccumulative toxic chemicals under EPCRA. Section 313. Office of Pollution Prevention and Protection. Octobre 1999.
- [42] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Cost impact of the final regulation amending the PCBs regulations at 40 CFR. Part 761. Office of Pollution Prevention and toxics. Avril 1998.
- [43] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Locating and estimating air emissions from sources of polychlorinated biphenyls (PCB). Office of Air and Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards. EPA-450/4-84-007n. Mai 1987.
- [44] Agence for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). ToxFAQs- Polychlorinated Biphenyls (PCBs). 1997. <http://atsdr1/atsdr.cdc.gov:8080/tfacts17.html>.
- [45] M. D. Erickson. Analytical Chemistry of PCBs. Second Edition 1997.
- [46] K. Ballschmitter et M. Zell, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1980, (320). 20-31.
- [47] S.H. Safe, *Crit. Rev. Toxicol.*, 1994, **24**, 87-149.
- [48] Fonctionnement de la procédure d'information et de consentement préalable pour les produits chimiques interdits ou strictement réglementés qui font l'objet du commerce international. Programme conjoint FAO/PNUE pour l'application de la procédure d'information et de consentement préalable. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture/Programme des Nations Unies pour l'Environnement. Rome – Genève 1992.
- [49] Ouvrage collectif rédigé par RHONE-POULENC sous la direction de Serge Lambert. « Manuel Environnement à l'Usage des Industriels ». AFNOR, 1994.

CHAPITRE II

**ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DE LA
FRACTION ORGANIQUE DE L'AEROSOL ISSU DE
LA DECHARGE MUNICIPALE DE OUED SMAR PAR
CG/SM**

I. Introduction

Ouverte en 1978 sans aucune étude d'impact, la décharge de Oued Smar située 13km à l'est d'Alger, s'étendant sur 40ha, reçoit jusqu'à 1600 t/j d'ordures ménagères et près de 2400 t/j de déchets industriels.

Elle constitue une importante source de pollution atmosphérique qui affecte toute la région environnante. La combustion des déchets à l'air libre ainsi que leur dégradation donnent lieu à l'émission d'une multitude de gaz et de particules qui se dispersent sous l'effet du vent dans différents secteurs.

Quand les conditions météorologiques sont défavorables (faible vitesse de vent et présence d'inversion thermique), le nuage de pollution qui enveloppe la région est souvent visible à l'œil nu, particulièrement durant la nuit et tôt le matin. Ces situations qui sont très fréquentes, présentent selon les résidents et travailleurs de la région, une gêne considérable qui se traduit par des difficultés respiratoires, des picotements de la gorge et des yeux et autres irritations diverses. Ces types de symptômes sont généralement constatés durant les épisodes de pollution où les concentrations sont suffisamment élevées pour provoquer des effets sur la santé, particulièrement chez les sujets sensibles (enfants, personnes âgées ou malades).

Les polluants émis sont soit de nature gazeuse (composés organiques volatils (COVs), SO₂, NO, NO₂, HCl, CO, NH₃, etc...) soit de nature solide (poussières, cendres, suie, etc...)

Les études antérieures de Yassaa [1-4] ont montré que cette décharge est une source importante de pollution atmosphérique par l'émission des quantités élevées d'aérosols organiques.

Très récemment, les autorités ont introduit des mesures visant à réduire la pollution en adoptant des procédures de compostage basées sur l'enfouissement des déchets.

Afin de vérifier l'efficacité de ces mesures, nous avons procédé à une campagne de mesure des aérosols atmosphériques dans la décharge municipale de Oued Smar par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) depuis Août 2002 jusqu'à Février 2003. Les profils saisonniers de plus de 80 composés organiques comprenant des alcanes aliphatiques, des acides gras, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et leurs dérivés nitrés (N-HAPs) adsorbés dans la matière particulaire en suspension dans l'air sont déterminés. Les changements de leurs concentrations saisonnières sont ainsi évalués. Enfin, les différents résultats récoltés sont discutés par comparaison à ceux obtenus dans les travaux antérieurs.

II. Partie expérimentale

II.1. Description du site d'échantillonnage

Les prélèvements des particules en suspension dans l'air ont été effectués à 100 m à partir de la décharge municipale et à 5 m au dessus du sol.

II.2. Echantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé durant 24h en utilisant 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 et dont la taille des pores est de 1 μm . Les filtres ont été recouverts de papier aluminium et stockés à 4°C jusqu'à soumission à l'analyse physico-chimique.

II.3. Extraction et fractionnement

Avant l'extraction, 10 μL de solution de toluène contenant des concentrations connues des étalons internes suivants : naphthalène- d_8 , phénanthrène- d_{10} , chrysène- d_{12} et pérylène- d_{12} sont mélangés avec les aérosols contenus dans le filtre après prélèvement. Les composés organiques contenus dans les aérosols sont extraits ensuite dans un soxhlet durant 16 heures avec un mélange dichlorométhane-acétone (DCM-ACE, 4:1 v/v, 125 mL). Après avoir concentré les échantillons avec le « Kuderna-Danish » jusqu'à l'obtention d'un volume moyen de 1 mL les solvants sont évaporés à température ambiante en utilisant un faible jet d'azote. Le protocole expérimental est illustré dans la Fig. 1.

La grande portion de chaque extrait (4/5 du total) est éluée à travers une colonne d'alumine neutre (Al_2O_3) (oxyde d'aluminium de type Brockman I, fourni par Aldrich Chimica, Milan, Italie, diamètre interne : 1 cm ; longueur : 6 cm ; partiellement désactivé au laboratoire avec 1,5 % d'eau ultra pure) pour séparer les espèces aliphatiques apolaires des HAPs et des composés polaires. Deux fractions sont alors collectées en éluant l'extrait respectivement avec le *n*-hexane (*n*- C_6) et le dichlorométhane (DCM).

L'extrait restant (1/5 du total) est soumis à l'estérification afin de transformer les acides en méthyl esters. Pour cela, un mélange de trifluorure de bore (BF_3) dans un excès de méthanol est ajouté au résidu sec et la solution est portée à 60°C pendant 15 min. Après 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 le $n\text{-C}_6$ alors que les dérivés méthylés des acides sont élués par le DCM.

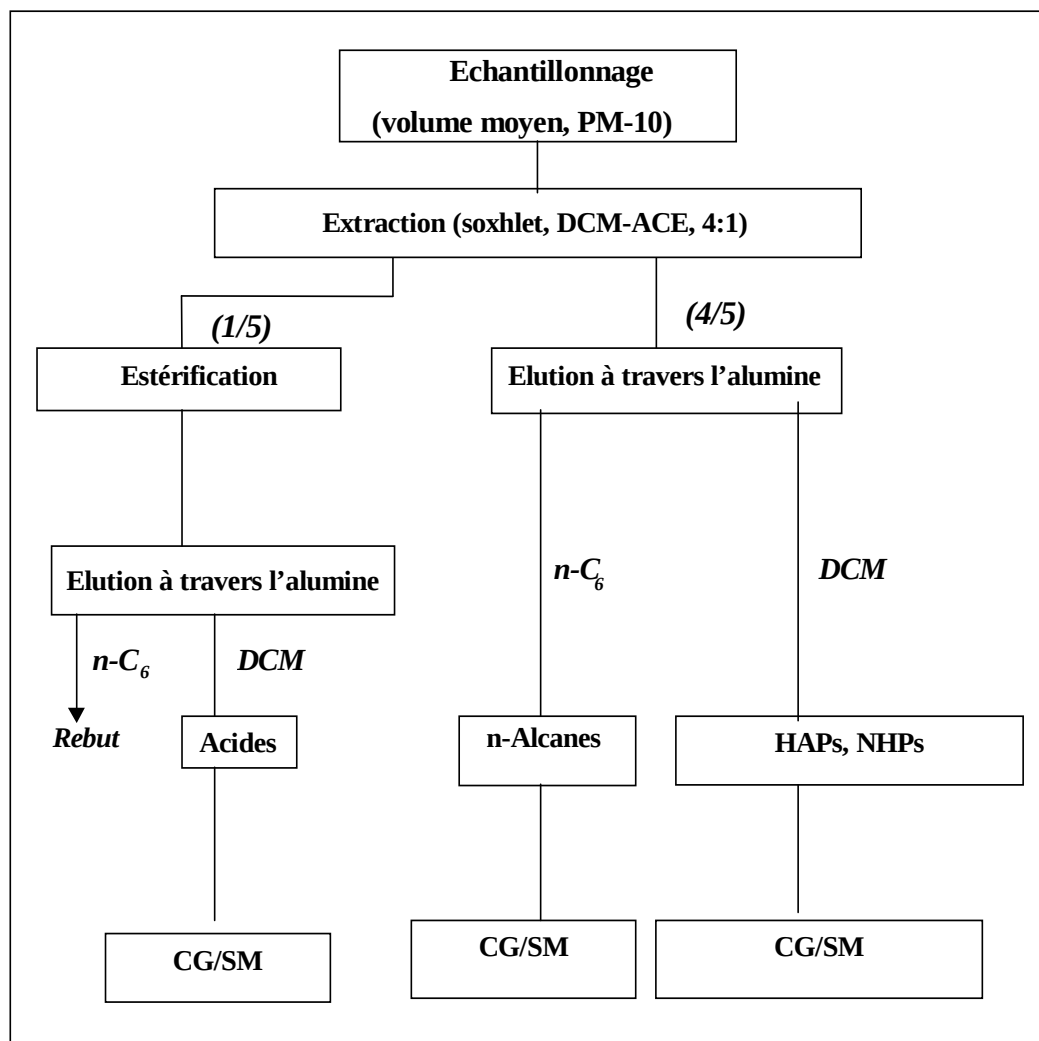


Fig. 2.1. Procédure analytique adoptée pour la détermination des aérosols organiques.

II.4. Analyse des échantillons

L'analyse qualitative et quantitative des n -alcanes, des acides n -alcanoïques et des HAPs et de leurs dérivés nitrés est effectuée par CG/SM en mode impact électronique. Les n -alcanes et les acides n -alcanoïques sont analysés en mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current) alors que les HAPs et leurs dérivés nitrés sont caractérisés en mode de sélection d'ions (SIM, Selected Ion Mass). Les analyses ont été effectuées selon les conditions opératoires suivantes :

- ✦ Chromatographe en phase gazeuse
 - ▲ Appareil : HP 6890
 - ▲ Température de l'injecteur : 250°C

- ▲ Température de la colonne: 80 °C (2 min), 20°C/min, 170 (2 min), 4°C/min, 280°C (15min) pour les *n*-alcanes et les *n*-acides et 30 min pour les HAPs et leurs dérivés.
- ▲ Colonne capillaire en silice fondue (HP5-MS (5% phényl et 95% méthyl polysiloxane) ; 30m x 0.25mm DI x 0.25µm.)
- ▲ Gaz vecteur : Hélium (0.5 ml/min)
- ✦ Spectrométrie de masse : mode impact électronique (Mass Selective Detector).
 - ▲ Appareil : MSD5973
 - ▲ Température de la source : 280 °C.
 - ▲ Potentiel d'ionisation : 70 eV.
 - ▲ Balayage : 40-550 uma.

II.5. Identification des composés

L'identification des HAPs est établie par combinaison des ions moléculaires ($m/z = M$), des ions fragments ($m/z = M-1$) et des ions isotopiques ($m/z = M+1$). L'ion moléculaire $[247]^+$ et les quatre ions fragments caractéristiques (i.e. $[217]^+$, $[201]^+$, $[200]^+$, et $[189]^+$) ont été sélectionnés pour la détection des fluoranthènes et des pyrènes nitrés alors que les ions moléculaires et les ions fragments correspondant aux m/z 74, m/z 87, et m/z 43 ont été adoptés pour identifier les acides convertis en méthyl esters. Tous les étalons internes ont été identifiés à partir de leurs ions moléculaires.

La Fig. 2 montre les spectres de masse de l'héxadécane et du dodécanoïque méthyl ester respectivement. Les Fig. 3 et 4 illustrent les mécanismes de fragmentations de l'héxadécane (comme exemple de la famille des *n*-alcanes) et du dodécanoïque méthyl ester (comme exemple de la famille des esters méthyliques) respectivement. Les alcanes ont été identifiés à partir de leurs ions fragments caractéristiques. Le pic de base est à m/z 57. Les autres fragments diffèrent de 14 unités (CH_2) (exemple: 43, 57, 71, 85, etc...). Les esters méthyliques sont identifiés à partir de leurs pic de base $m/z = 74$ dû au réarrangement de McLafferty et au clivage d'une liaison en α du groupe carbonyle (C=O), pic à $m/z = 87, 43$.

Les Tableaux 1 à 5 récapitulent les temps de rétention des composés identifiés dans la décharge municipale de oued Smar durant cette étude.

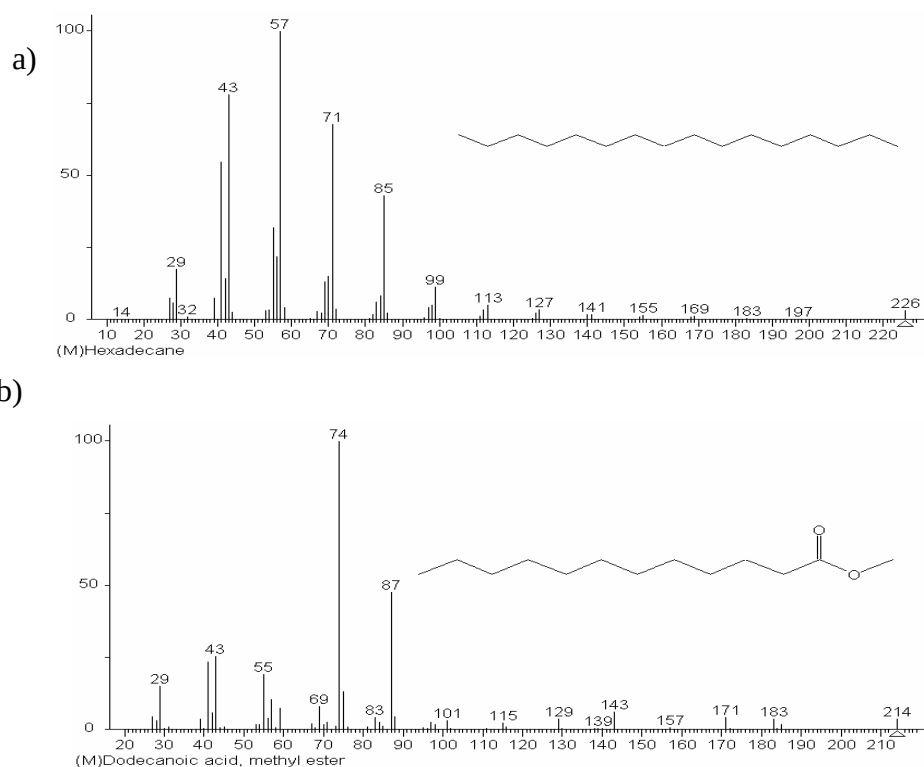


Fig. 2.2. Spectre de masse de a) hexadécane et b) dodécanoïque méthyl ester

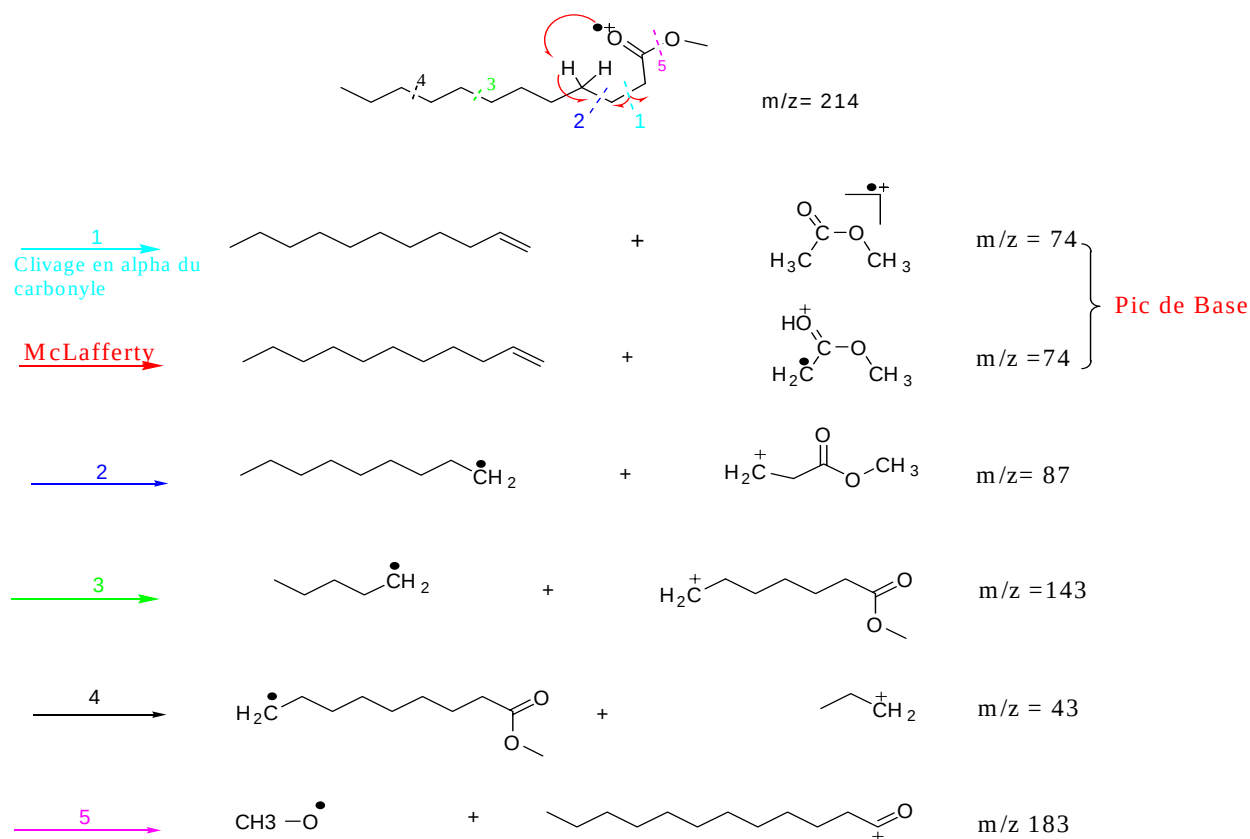


Fig. 2.3. Quelques mécanismes de fragmentations proposés pour les esters méthyliques.

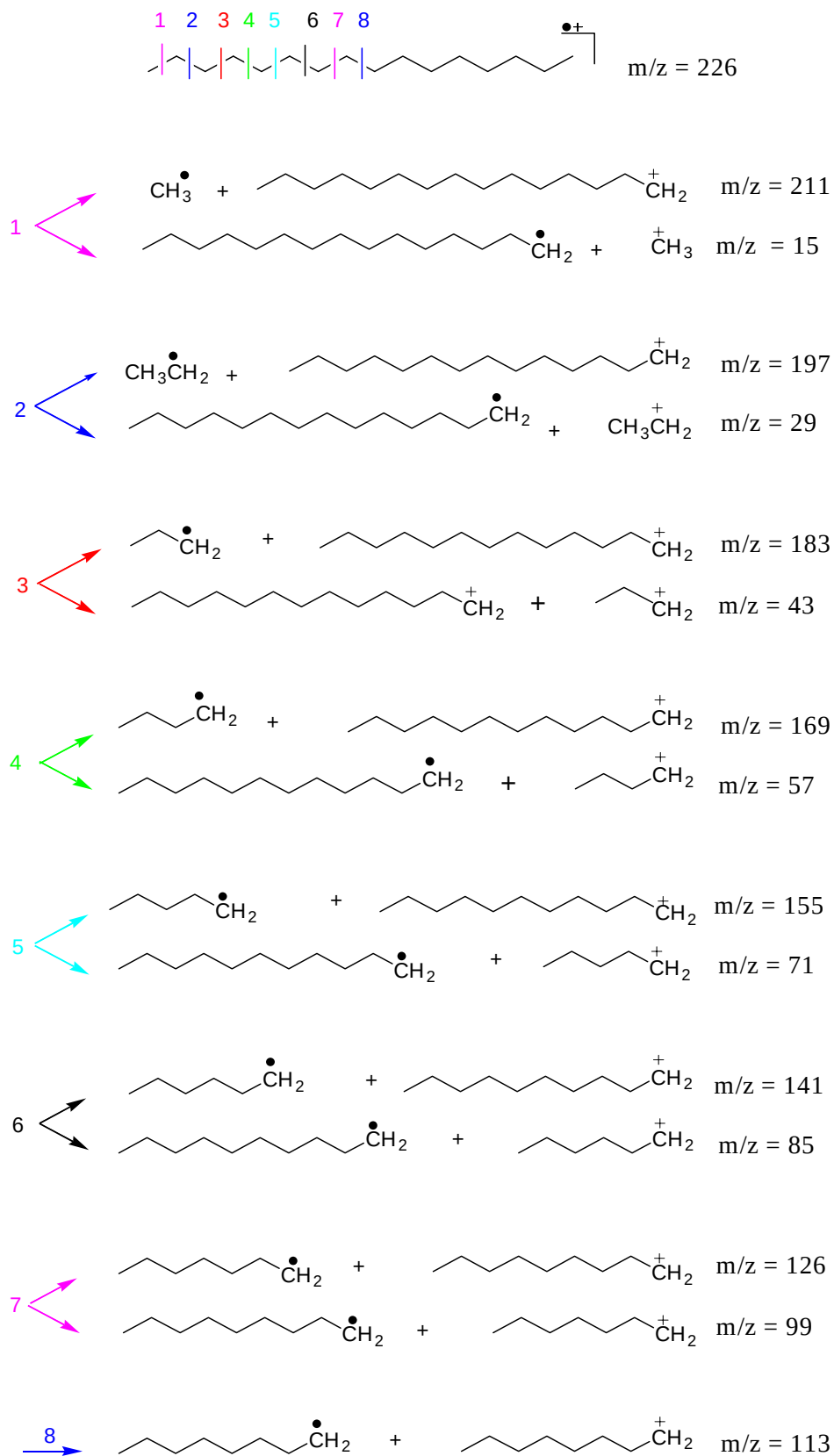


Fig. 2.4. Quelques mécanismes de fragmentation de l'hexadecane.

Tableau 2.1. Les temps de rétention des étalons internes utilisés.

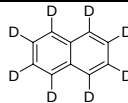
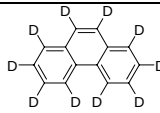
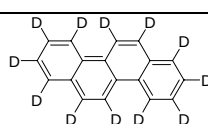
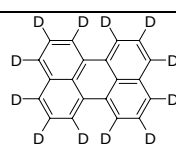
Composés	Symbole	Formule	Masse	Structure	tr (min)
Naphtalène-d ₈	NAP-d ₈	C ₁₀ D ₈	136		4.53
Phenanthrène-d ₁₀	PHE-d ₁₀	C ₁₄ D ₁₀	188		12.99
Chrysène-d ₁₂	CHR-d ₁₂	C ₁₈ D ₁₂	240		27.00
Pérylène-d ₁₂	PER-d ₁₂	C ₂₀ D ₁₂	264		34.81

Tableau 2.2. Les temps de rétention des *n*-alcane identifiés.

Composés	Symbole	Formule	tr (min)
Hexadécane	C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄	10.09
Heptadécane	C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	11.35
Octadécane	C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	13.77
Nonadécane	C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	15.23
Eicosane	C ₂₀	C ₂₀ H ₄₂	18.03
Hénicosane	C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	19.52
Docosane	C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆	21.70
Tricosane	C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	23.83
Tétracosane	C ₂₄	C ₂₄ H ₅₀	26.63
Pentacosane	C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	27.97
Héxacosane	C ₂₆	C ₂₆ H ₅₄	29.98
Heptacosane	C ₂₇	C ₂₇ H ₅₆	31.86
Octacosane	C ₂₈	C ₂₈ H ₅₈	34.31
Nonacosane	C ₂₉	C ₂₉ H ₆₀	35.59
Tricantène	C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂	37.45
Hentriacontane	C ₃₁	C ₃₁ H ₆₄	39.91
Dotriacontane	C ₃₂	C ₃₂ H ₆₆	43.21
Tritriacontane	C ₃₃	C ₃₃ H ₆₈	46.60
Tétratriacontane	C ₃₄	C ₃₄ H ₇₀	49.00

Tableau 2.3. Les temps de rétention des esters méthyliques (après estérifications des acides *n*-alcanoïques).

Composés	Symbole	Formule	tr (min)
Acide octanoïque	A ₈	C ₈ H ₁₆ O ₂	4.00
Acide nonanoïque	A ₉	C ₉ H ₁₈ O ₂	5.15
Acide décanoïque	A ₁₀	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	5.90
Acide undécanoïque	A ₁₁	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	6.75
Acide dodécanoïque	A ₁₂	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	7.74
Acide tridécanoïque	A ₁₃	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	9.30
Acide tétradécanoïque	A ₁₄	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	10.56
Acide pentadécanoïque	A ₁₅	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	12.33
Acide hexadécanoïque	A ₁₆	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	14.28
Acide héptadécanoïque	A ₁₇	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	16.34
Acide octadécanoïque	A ₁₈	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	18.46
Acide nonadécanoïque	A ₁₉	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	20.55
Acide ecosanoïque	A ₂₀	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	22.66
Acide heneicosanoïque	A ₂₁	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	24.70
Acide docosanoïque	A ₂₂	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	26.70
Acide tricosanoïque	A ₂₃	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	28.60
Acide tétracosanoïque	A ₂₄	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	30.47
Acide pentacosanoïque	A ₂₅	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	32.22
Acide hexacosanoïque	A ₂₆	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	34.00
Acide héptacosanoïque	A ₂₇	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	35.97
Acide octacosanoïque	A ₂₈	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	37.52
Acide nonacosanoïque	A ₂₉	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	39.60
Acide triacontanoïque	A ₃₀	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	42.27

Tableau 2.4. Les temps de rétention des HAPs.

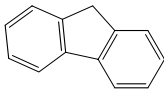
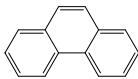
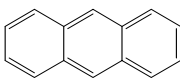
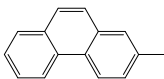
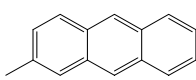
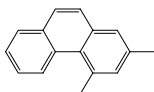
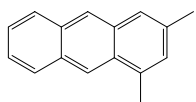
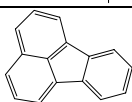
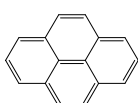
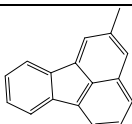
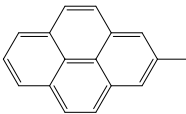
Composé	Symbole	Formule	Masse	Structure	tr (min)
Fluorène	FL	$C_{13}H_{10}$	166		9.65
Phenanthrène	PHE	$C_{14}H_{10}$	178		13.07
Anthracène	ANT	$C_{14}H_{10}$	178		13.29
Méthyl - phenantrène	Me-PHE	$C_{15}H_{12}$	192		15.10
Méthyl - anthracène	Me- AN	$C_{15}H_{12}$	192		16.00
Diméthyl - phenantrène	Di-,Me-PHE	$C_{16}H_{14}$	206		17.50-
Diméthyl - anthracène	Di-Me-AN	$C_{16}H_{14}$	206		18.80
Fluoranthène	FA	$C_{16}H_{10}$	202		18.76
Pyrène	PY	$C_{16}H_{10}$	202		19.93
Méthyl - fluoranthène	Me-FA	$C_{17}H_{12}$	216		21.60
Méthyl - pyrène	Me-PY	$C_{17}H_{12}$	216		23.20

Tableau 2.4. (Suite)

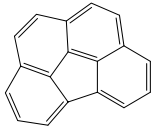
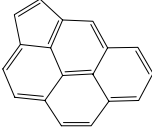
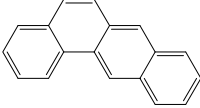
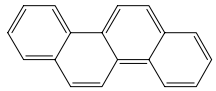
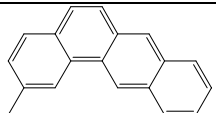
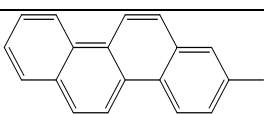
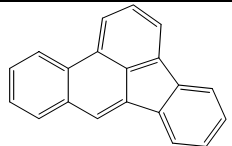
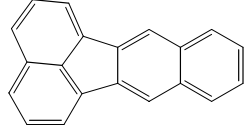
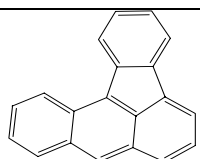
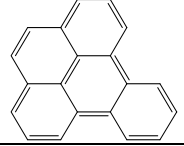
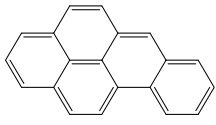
Composé	Symbole	Formule	Masse	Structure	tr(min)
Benzo(ghi)fluoranthène	BghiFA	C ₁₈ H ₁₀	226		25.82
Cyclopenta-pyrène	CPP	C ₁₈ H ₁₀	226		26.72
Benzo(a)anthracène	BaAN	C ₁₈ H ₁₂	228		26.88
Chrysène	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228		27.10
Méthyl-benzo(a)anthracène	Me-BaAN	C ₁₉ H ₁₄	242		29.10
Méthyl - Chrysène	Me-CHR	C ₁₉ H ₁₄	242		30.60
Benzo(b)fluoranthène	BbFA	C ₂₀ H ₁₂	252		32.91
Benzo(k)fluoranthène	BkFA	C ₂₀ H ₁₂	252		33.06
Benzo(a)fluoranthène	BaFA	C ₂₀ H ₁₂	252		33.42
Benzo(e)pyrène	BePY	C ₂₀ H ₁₂	252		34.27
Benzo(a)pyrène	BaPY	C ₂₀ H ₁₂	252		34.53

Tableau 2.4. (Suite)

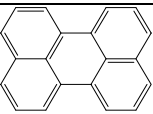
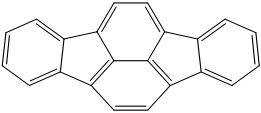
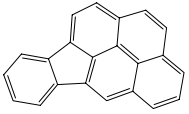
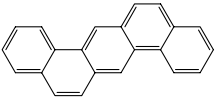
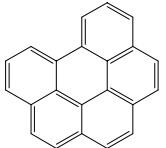
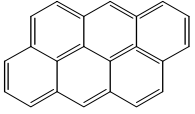
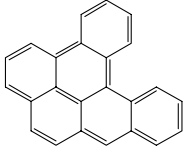
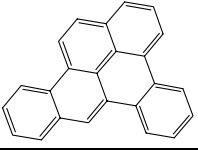
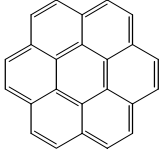
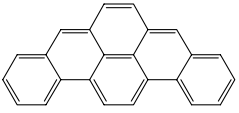
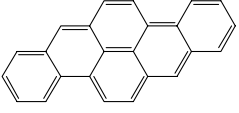
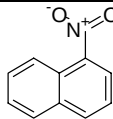
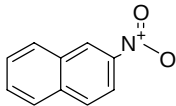
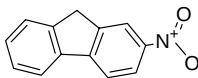
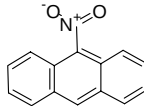
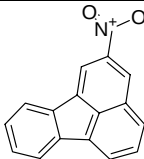
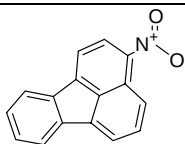
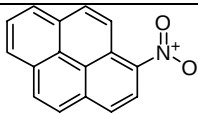
Composé	Symbole	Formule	masse	Structure	tr (min)
Pérylène	PER	$C_{20}H_{12}$	252		34.94
Indéno(1,2,3-cd)fluoranthène	IFA	$C_{22}H_{12}$	276		40.26
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IPY	$C_{22}H_{12}$	276		40.87
Dibenzo(a,h)anthracène	DBA	$C_{22}H_{14}$	278		41.22
Benzo(ghi)perylène	BPE	$C_{22}H_{12}$	276		42.57
Anthanthrène	ATA	$C_{22}H_{12}$	276		43.64
Dibenzo (a,l)pyrène	DBalPY	$C_{24}H_{14}$	302		52.21
Dibenzo (a,e)pyrène	DBaePY	$C_{24}H_{14}$	302		55.21
Coronène	CO	$C_{24}H_{12}$	300		55.50
Dibenz (a,i)pyrène	DBaiPY	$C_{24}H_{14}$	302		56.97
Dibenz (a,h)pyrène	DBahPY	$C_{24}H_{14}$	302		57.28

Tableau 2.5. Les temps de rétention des Nitro-HAPs.

Composé	Symbole	Formule	masse	Structure	tr (min)
1-Nitronaphtalène	1NNAP	C ₁₀ H ₇ NO ₂	173		9.40
2-Nitronaphtalène	NNAP	C ₁₀ H ₇ NO ₂	173		9.85
2-Nitrofluorène	2NFL	C ₁₃ H ₉ NO ₂	211		18.48
9-Nitroanthracène	9NAN	C ₁₄ H ₉ NO ₂	223		19.17
2-Nitrofluoranthène	2NFA	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247		27.77
3-Nitrofluoranthène	3NFA	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247		27.87
1-Nitropyrène	1NPY	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247		28.69

A l'exception des HAPs perdeutérés qui sont fournis par Spectra 2000 (Rome, Italie) et de certains NHAPs qui ont été synthétisés selon la procédure décrite dans la référence [5], tous les autres étalons sont fournis par Aldrich Chemical Co (Milwaukee, WI, USA).

III. Résultats et discussion

Plus de 81 composés organiques (19 *n*-alcanes, 22 acides *n*-alcanoïques, 33 HAPs, ainsi que 7 NHAPs) contenus dans l'aérosol atmosphérique ont été identifiés et quantifiés dans la décharge municipale de Oued Smar durant la période Août 2002 à Février 2003 [6].

III.1. *n*-Alcanes

Dix-neuf alcanes à chaîne linéaire allant de C₁₆ à C₃₄ ont pu être identifiés et quantifiés dans l'aérosol de Oued Smar. Ces polluants primaires ne sont pas spécifiques à une source unique. Ils sont parmi les composés les plus étudiés et ont globalement une chaîne carbonée comprise entre C₁₀ et C₄₁. Ils sont émis par toutes les sources, qu'elles soient naturelles ou anthropiques.

La source naturelle des *n*-alcanes est principalement liée à l'activité végétale avec l'émission de cires par respiration ou par abrasion mécanique du vent sur les feuilles ou par resuspension de résidus et de pollens [7]. L'activité bactérienne et phytoplanctonique joue également un rôle important dans les émissions d'alcanes linéaires dans l'atmosphère et essentiellement en milieu marin [8]. Les sources anthropiques sont liées aux combustions incomplètes du pétrole et essentiellement les émissions véhiculaires [7,9,10]. Les combustions des biomasses et de charbon sont également émettrices d'alcanes [11-13].

Pour mieux attribuer la source d'émission des *n*-alcanes à Oued Smar, nous nous sommes basés à la fois sur le profil de leur distribution et sur le CPI (*Carbon Preference Index*) défini ci-dessous.

En effet, les alcanes linéaires présentent des caractéristiques relativement bien différenciées permettant de distinguer les sources naturelles des sources anthropiques.

Les alcanes composant les cires végétales présentent un nombre de carbones supérieur à vingt (20) avec des concentrations maximales pour les C₂₇, C₂₉, C₃₁ et C₃₃ [7,14,15]. Tandis que les alcanes constituant les résidus imbrûlés des dérivés du pétrole présentent une distribution où les composés majoritaires ont une chaîne carbonée comprise entre C₁₆ et C₂₇ [7,14-16].

Les alcanes issus de l'activité microbienne présentent également une signature très similaire à celle des résidus de pétrole [15,17,18].

Les combustions incomplètes de végétaux (bois, charbon et résidus...) émettent des alcanes dont le nombre de carbone est compris globalement entre C₁₄ et C₃₆ avec un maxima de concentration observée pour des alcanes supérieurs à C₂₇ [7,11,12,19].

La Fig. 5 montre un chromatogramme obtenu en analysant un échantillon d'aérosol collecté à Oued Smar, en été, par CG/MS. Il révèle la présence d'un mélange complexe non résolu (« UCM », Unresolved Complex Mixture) caractéristique de l'émission véhiculaire et à la combustion des corps pétroliers.

Le profil de distribution des ces hydrocarbures aliphatiques à Oued Smar (Fig. 6) ressemble à celui observé dans les sources anthropogéniques. Les alcanes C_{17} , C_{18} , C_{19} et C_{20} sont les plus majoritaires. Parmi ceux-ci, l'octadécane aliphatique est le plus abondant dans tous les échantillons. Sa concentration varie entre 187 ng/m^3 en Août et Février et 2363 ng/m^3 en Novembre.

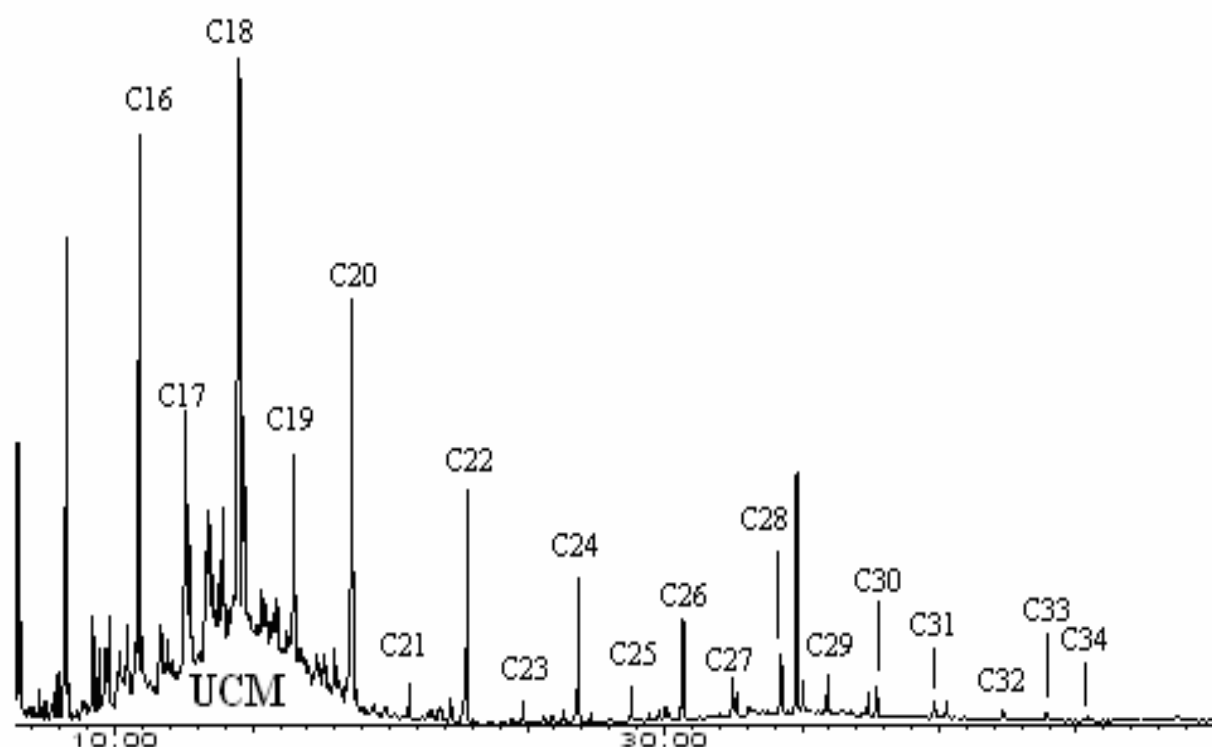


Fig. 2.5. Chromatogramme d'un échantillon d'aérosol collecté à Oued Smar, Septembre 2002.

Les concentrations moyennes des *n*-alcanes individuels enregistrées à Oued Smar durant cette étude sont portées dans le Tableau 6. Les concentrations totales des *n*-alcanes variaient de 829 ng/m^3 au mois d'Août à 11070 ng/m^3 au mois de Novembre (moyennes mensuelles).

Tableau 2.6. Concentrations (ng/m³) moyennes mensuelles et saisonnières des *n*-alcanes à Oued Smar (2002-2003)

	Août	Sept	Oct	Nov	Dec	Jan	Fév	été	hiver
<i>n</i> -C ₁₆	42,9	63,1	53,0	668,9	261,7	465	39	53,0	358,8
<i>n</i> -C ₁₇	55,9	83,0	69,5	2301,7	818,1	1560	117	69,5	1199,2
<i>n</i> -C ₁₈	187,1	299,6	243,4	2363,5	968,8	1666	187	243,4	1296,5
<i>n</i> -C ₁₉	87,1	225,3	156,2	1337,3	573,0	955	129	156,2	748,7
<i>n</i> -C ₂₀	60,5	157,1	108,8	809,6	358,5	584	58	108,8	452,4
<i>n</i> -C ₂₁	46,1	109,0	77,5	433,4	206,6	320	50	77,5	252,5
<i>n</i> -C ₂₂	47,2	123,7	85,5	453,2	220,8	337	56	85,5	266,7
<i>n</i> -C ₂₃	30,1	80,1	55,1	262,1	132,4	197	45	55,1	159,3
<i>n</i> -C ₂₄	39,6	93,3	66,5	383,2	181,0	282	34	66,5	220,1
<i>n</i> -C ₂₅	19,8	45,6	32,7	162,9	80,4	122	21	32,7	96,6
<i>n</i> -C ₂₆	16,4	49,0	32,7	253,3	111,7	182	14	32,7	140,4
<i>n</i> -C ₂₇	18,7	50,2	34,4	152,7	79,1	116	12	34,4	90,0
<i>n</i> -C ₂₈	12,5	50,3	31,4	267,3	116,3	192	13	31,4	147,1
<i>n</i> -C ₂₉	35,8	61,0	48,4	105,7	71,7	89	17	48,4	70,7
<i>n</i> -C ₃₀	29,7	58,7	44,2	398,4	167,1	283	16	44,2	216,2
<i>n</i> -C ₃₁	33,4	75,9	54,6	104,4	78,3	91	16	54,6	72,6
<i>n</i> -C ₃₂	31,8	76,7	54,3	352,0	161,0	256	9	54,3	194,7
<i>n</i> -C ₃₃	18,7	53,3	36,0	44,7	5,0	25	4	36,0	19,5
<i>n</i> -C ₃₄	16,5	24,2	20,3	215,8	14,8	115	n.d	20,3	115,3
Total	829,8	1779,0	1304,4	11070,2	4717,8	7894	839	1304,4	6130,2
*CPI₂₅	1,1	1,0	1,0	0,4	0,82	0,63	1,01	1,0	0,7

Le CPI est un outil diagnostique couramment utilisé pour comprendre l'influence relative des sources naturelles et anthropiques. Le CPI se définit, pour les alcanes, comme le rapport entre la somme des concentrations des composés à nombre de carbones impair et celle à nombre de carbones pair. Les cires végétales montrent, en effet, une prédominance marquée des alcanes impairs vis-à-vis des alcanes pairs. Le CPI associé est typiquement de l'ordre de (six à huit) 6-8 [7,14,20].

Le CPI_{25} est calculé ici selon la formule suivante:

$$CPI_{25} = \frac{1}{2} \times [(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) / (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}) + (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) / (C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})]$$

La valeur de CPI proche de 1 calculée sur toute la période d'investigation est en accord avec la source anthropogénique. La plus faible valeur de CPI combinée avec les fortes concentrations enregistrées au mois de Novembre concorde avec la grande quantité des déchets incinérés durant cette période.

L'histogramme de la Fig. 6 représente l'évolution saisonnière des concentrations moyennes des *n*-alcanes individuels. Au cours de cette étude les mois d'Août, Septembre et Octobre sont pris comme période d'été, les autres mois représentent l'hiver.

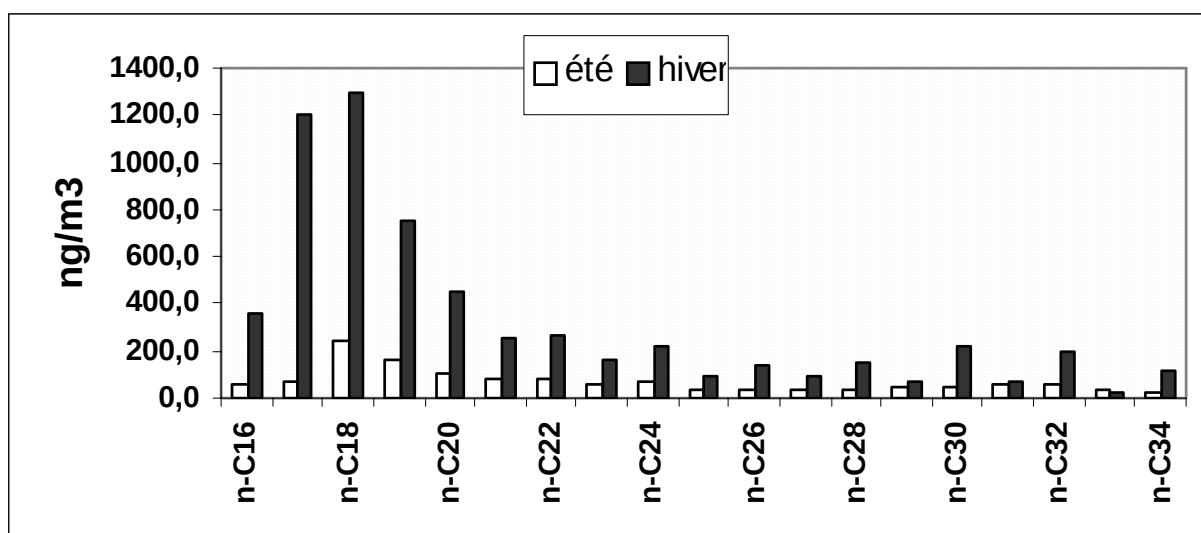


Fig. 2.6. Concentrations moyennes saisonnières (ng/m^3) des *n*-alcanes à Oued Smar (2002-2003).

Le profil de distribution des alcanes en été est presque identique à celui de l'hiver, ce qui indique la constance de la source d'émission durant les deux saisons. On enregistre par ailleurs une nette augmentation des concentrations en hiver (près de 5 fois). En concurrence avec l'évolution des conditions climatiques, la nature et la quantité des déchets incinérés déterminent l'évolution saisonnière des niveaux des alcanes. Il est à noter que l'inversion de température est très fréquente en hiver dans cette région ce qui empêche la dispersion des polluants, en les accumulant dans les basses couches de l'atmosphère.

En comparant les concentrations totales saisonnières des alcanes mesurées au cours de cette étude (Σ n-C₁₆ à n-C₃₁, 1193,8 ng/m³ en été et 5787,6 ng/m³ en hiver) à celles enregistrées dans le même site pendant l'été 1998 et hiver 1999 (Σ n-C₁₆ à n-C₃₁, 82 ng/m³ en été et 401 ng/m³ en hiver) [2,3], un facteur multiplicatif de 14 en faveur de la présente étude a été trouvé. Quoique la nature de la source reste la même durant les deux périodes, cette augmentation surprenante de concentration soulève deux suppositions: les mesures de dépollution engagées par les autorités sont soit mal concrétisées sur le terrain soit sont dépassées par la multiplication des quantités des déchets déposés et incinérés dans la décharge.

Enfin, on ne peut attribuer la présence atmosphérique des alcanes à Oued Smar à une source spécifique puisqu'il s'agit d'une combustion à ciel ouvert d'un mélange complexe de déchets (matériaux métalliques et plastiques, déchets ménagers, déchets pharmaceutiques, ...). Néanmoins, on peut conclure que ces polluants particuliers proviennent essentiellement des sources pyrolytiques.

III.2. Acides *n*-alcanoïques

Les acides alcanoïques allant de A₈ à A₃₀ ont été positivement identifiés par combinaison des temps de rétention et de l'ordre d'élution obtenus en analysant un mélange d'étalons purs ainsi qu'à l'aide des ions moléculaires et des ions fragments fournis par la spectrométrie de masse.

Ces acides saturés font partie de la famille des acides carboxyliques qui regroupe en plus de ceux-ci, les acides linéaires mono ou polyinsaturés (essentiellement C₁₆ et C₁₈), ainsi que les diacides linéaires (essentiellement C₉-C₂₂). Les acides carboxyliques représentent la famille organique la plus abondante dans l'aérosol atmosphérique. Ils sont issus de plusieurs types de sources. Les concentrations des acides carboxyliques, dominées par les acides linéaires saturés et insaturés, sont particulièrement importantes dans les émissions de fritures et de cuisson de viandes, représentant respectivement 80 et 50% de la masse de composés émis et identifiés [3,16]. Elles sont sensiblement moins importantes dans les émissions véhiculaires (entre 20 et 50%) [1,3,4], et dans les cires végétales de (20 à 30%) [7] et sont beaucoup plus faibles dans les émissions liées aux combustions de biomasse (1 à 15%) [21,22].

Les acides *n*-alcanoïques présents dans les cires végétales ont une chaîne carbonée comprise entre C₈ et C₃₂ (C_{max}=16, 26, 28, 30, 32) et présentent une prédominance très importante pour les composés à chaîne carbonée paire [7]. Une empreinte assez similaire est

observée pour les émissions des combustions de biomasse mais dominée par les C_{16} [11,12,21]. Les acides *n*-alcanoïques, émis lors des combustions des dérivés du pétrole sont caractérisés par des chaînes carbonées plus courtes, comprises entre C_8 et C_{21} , et sans parité particulière.

Les concentrations moyennes mensuelles et saisonnières des acides individuels enregistrées à Oued Smar durant cette étude sont portées dans le Tableau 7. Les acides A_{12} , A_{14} , A_{16} et A_{18} sont les plus abondants et représentent 75 % à 93 % du total des acides gras saturés. Leur variation saisonnière est illustrée dans l'histogramme de la Fig. 7. L'acide dodécanoïque est majoritaire pour la période allant de Septembre à Décembre et sa teneur dans l'air atteint des valeurs très élevées ($6,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Octobre et $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Novembre). Par contre, l'acide octadécanoïque est le plus abondant dans les mois de Janvier et Février.

Les concentrations totales des *acides n*-alcanoïques variaient entre $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au mois de Janvier à $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au mois de Novembre (moyennes mensuelles). Ces teneurs sont beaucoup plus supérieures à celles enregistrées à Oued Smar durant la campagne de 1998/1999 (plus de 80 fois en été et plus de 16 fois en hiver). Une fois de plus, cette augmentation significative est générée par l'accroissement des quantités des déchets déposés dans cette décharge.

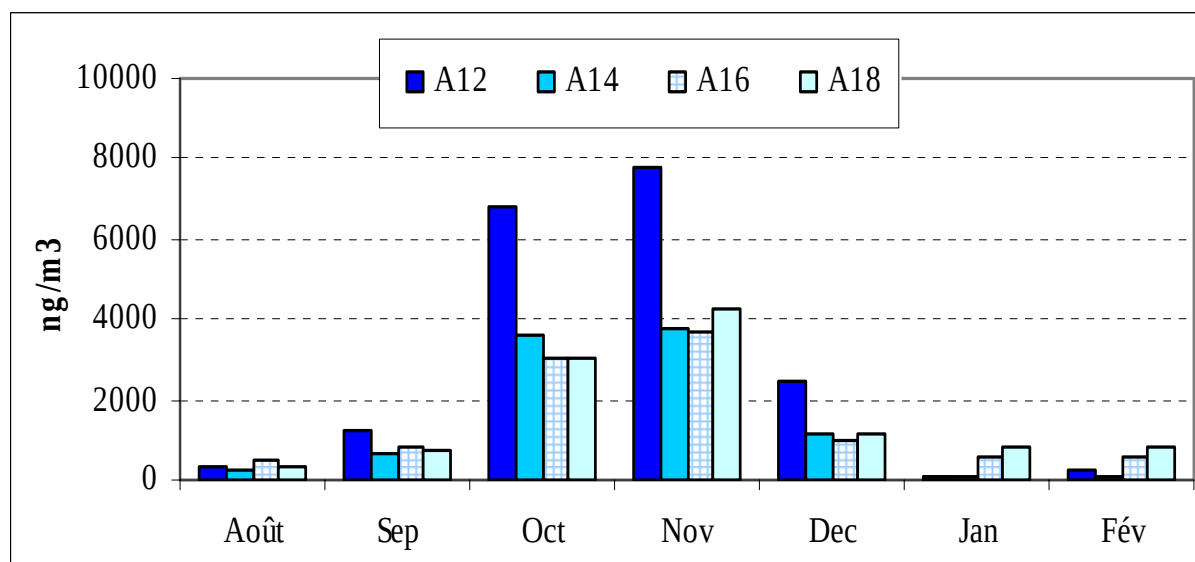


Fig. 2.7. Evolution saisonnière des acides majoritaires (Oued Smar, 2002-2003).

Tableau 2.7. Concentrations (ng/m³) moyennes mensuelles et saisonnières
des acides *n*-alcanoïques (Oued Smar, 2002-2003).

	Août	Sep.	Oct.	Nov.	Déc.	Jan.	Fév.	été	hiver
A₈	n.q	n.q	501,9	622,3	78,1	n.q	n.q	501,9	350,2
A₉	n.q	1,9	41,4	n.q	4,4	n.q	n.q	21,6	4,4
A₁₀	17,2	126,4	938,0	1032,3	308,8	n.q	n.q	360,5	670,5
A₁₁	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q
A₁₂	307,6	1212,1	6812,1	7760,9	2483,3	98,8	255,0	2777,2	2649,5
A₁₃	6,0	9,5	72,1	77,0	11,9	n.q	222,6	29,2	103,8
A₁₄	264,4	629,7	3639,5	3767,3	1163,4	99,0	121,1	1511,2	1287,7
A₁₅	84,9	73,3	271,9	139,0	50,0	37,0	30,8	143,4	64,2
A₁₆	452,6	784,0	3059,5	3667,2	992,2	551,7	566,2	1432,0	1444,3
A₁₇	25,6	30,4	103,9	120,6	33,2	20,7	17,1	53,3	47,9
A₁₈	318,5	768,0	3064,0	4264,5	1127,1	848,4	786,9	1383,5	1756,7
A₁₉	9,4	8,6	19,2	21,0	5,4	4,2	4,0	12,4	8,7
A₂₀	19,3	34,4	81,9	65,6	27,4	15,3	16,5	45,2	31,2
A₂₁	10,5	11,1	8,5	4,2	0,5	1,1	n.q	n.q	2,0
A₂₂	46,7	55,3	54,8	62,3	28,1	17,8	16,1	52,3	31,1
A₂₃	22,6	22,7	13,5	12,4	1,2	4,0	0,6	19,6	4,6
A₂₄	43,7	58,3	52,8	53,8	20,4	14,3	14,7	51,6	25,8
A₂₅	35,5	40,3	3,6	19,7	n.q	n.q	n.q	26,5	19,7
A₂₆	29,7	32,7	11,1	7,4	0,9	1,6	n.q	24,5	3,3
A₂₇	13,5	12,1	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q	12,8	n.q
A₂₈	40,2	34,8	n.q	13,9	n.q	n.q	n.q	37,5	13,9
A₂₉	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q	n.q
A₃₀	41,4	20,0	n.q	n.q	n.q	nq	n.q	30,7	n. q
Total	1789,1	3965,4	18749,8	21711,4	6336,2	1714,1	2051,6	8168,1	7953,3

Le profil de distribution des acides *n*-alcanoïques représenté dans l'histogramme de la Fig. 8 a été utile pour mieux distinguer la contribution effective des émissions des plantes vasculaires et l'impact des activités microbiennes, fréquentes dans les aérosols urbains. En effet, les acides gras issus de cires épicuticulaires contenues dans la cuticule de feuilles vivantes ou mortes sont répertoriés dans le domaine A₂₀-A₃₂, alors que les acides compris entre A₁₂ et A₂₀ sont spécifiques à l'émission microbienne [23,24]. Cet histogramme montre une prédominance d'une part des acides à nombre pair d'atomes de carbone tout au long de la chaîne carbonée et d'autre part des acides A₁₂, A₁₄, A₁₆ et A₁₈. Ces deux observations militent en faveur de l'activité microbienne des différentes ordures organiques (déchets végétaux, alimentaires, animaux,..) déposées et brûlées à l'air libre sous des conditions non contrôlées.

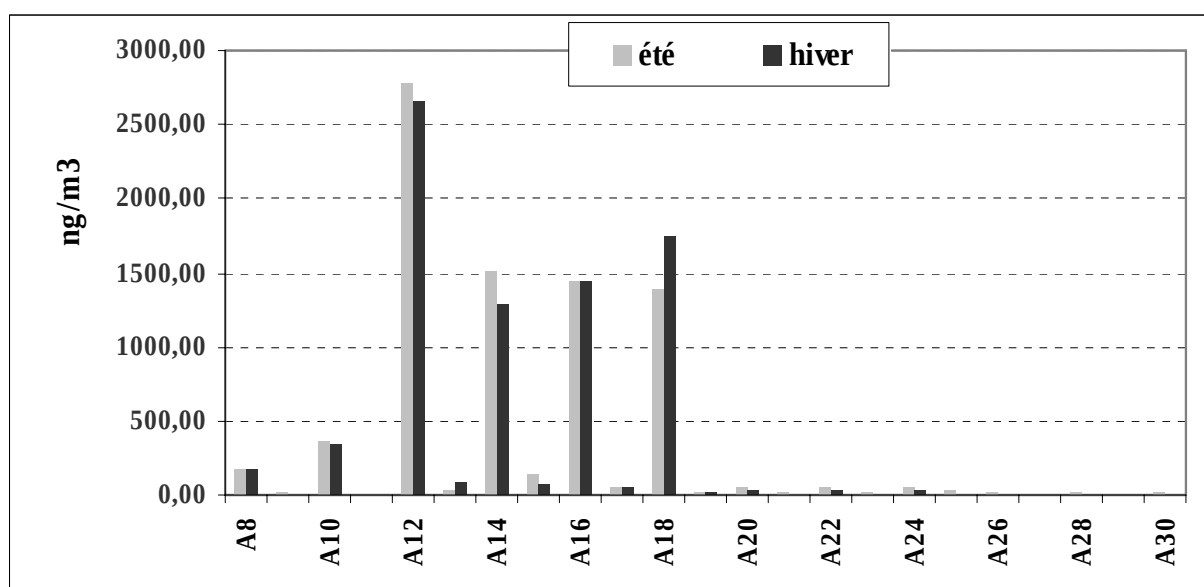


Fig. 2.8. Concentrations moyennes saisonnières (ng/m³) des acides *n*-alcanoïques (Oued Smar -2002-2003)

Enfin, les particules collectées durant cette étude sont plus riches en acides qu'en *n*-alcanes et HAPs.

III.3. Hydrocarbures aromatiques Polycycliques (HAPs)

Le Tableau 8 reporte les concentrations des HAPs individuels ainsi que les concentrations totales des HAPs et des HAPs alkylés à Oued Smar. Certains rapports dits "ratios diagnostics" ou marqueurs figurent aussi dans ce Tableau:

- ✦ Benzo[*e*]pyrène/(benzo[*e*]pyrène+benzo[*a*]pyrène) ([BePY]/([BePY]+[BaPY]))
- ✦ Fluoranthène/(fluoranthène+pyrène) ([FA]/([FA]+[PY]))

★ CHAPs/THAPs = ([PHE] + [ANT] + [FA] + [PY] + [BaAN] + [CHR] + [BbFA] + [BaPY] + [BPE])/ concentrations totales des HAPs.

CHAPs: la somme de 9 HAPs majoritaires non alkylés (CPAHs : phenanthrène [PHE], anthracène [ANT], fluoranthène[FA], pyrène[PY], benzo(a)anthracène[BaAN], chrysène[CHR], benzo(b)fluoranthène[BbFA], benzo(e)pyrène[BaPY] et benzo(ghi)perylène [BPE].

THAPs: la concentration totale des HAPs

A cause des conditions météorologiques défavorables à la dispersion des polluants (présence d'inversion thermique), les niveaux des HAPs en phase particulaire mesurés en hiver sont, en général, plus élevés que ceux mesurés en été. Dans notre cas, c'est le contraire qui a été trouvé. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que les quantités des déchets brûlés sont tellement importantes en été que l'effet de dispersion est continuellement compensé par l'émission.

La variation des concentrations moyennes mensuelles des HAPs représentée dans la Fig. 9, montre que les HAPs légers (renfermant 3 à 4 cycles aromatiques) sont les plus abondants en été quoique leurs concentrations soient sous-estimées du fait que leurs coefficients de partage sont en faveur de la phase gazeuse.

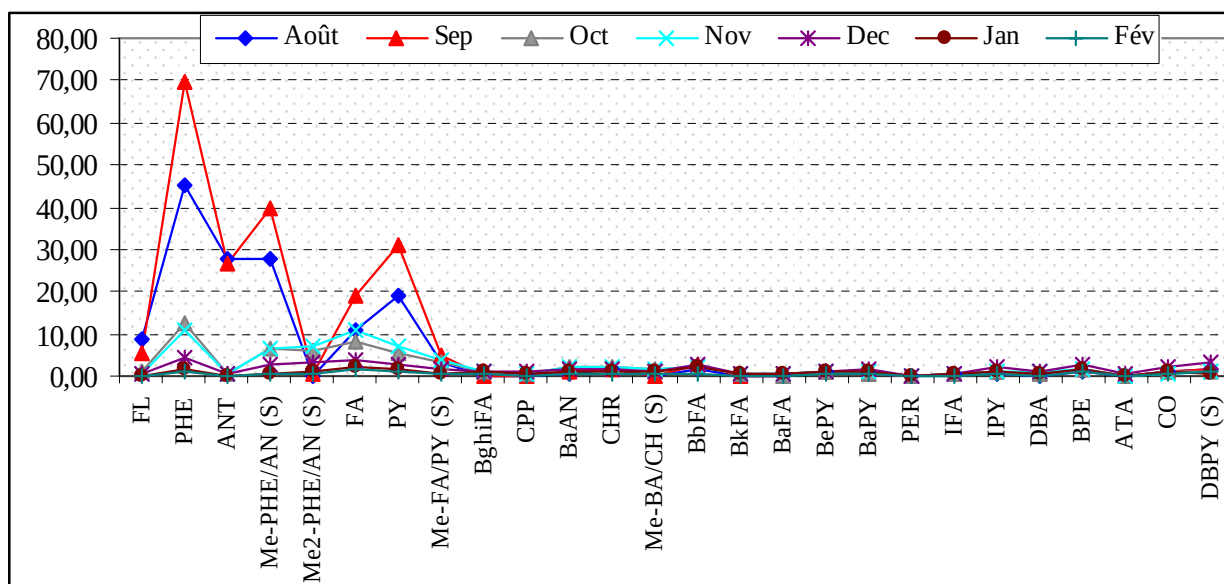


Fig. 2.9. Variation des concentrations (ng/m^3) moyennes mensuelles des HAPs (2002/2003).

Tableau 2.8. Concentrations (ng/m³) moyennes mensuelles et saisonnières des HAPs et quelques rapports caractéristiques.

	Août	Sep	Oct	Nov	Dec	Jan	Fév	été	hiver
FL	8,8	5,5	0,9	0,6	0,3	0,1	0,1	5,1	0,3
PHE	45,0	69,9	12,3	10,9	4,2	1,5	1,0	42,4	4,4
ANT	27,5	26,5	0,6	0,5	0,4	0,1	0,1	18,2	0,3
Me-PHE/AN (S)	27,8	40,0	6,4	6,8	2,6	0,8	0,6	24,7	2,7
Me2-PHE/AN (S)	0,0	0,6	6,1	7,3	3,0	0,9	0,7	2,2	3,0
FA	11,0	19,1	8,0	10,6	3,8	1,9	1,5	12,7	4,5
PY	19,3	31,2	5,6	7,0	2,9	1,4	1,1	18,7	3,1
Me-FA/PY (S)	3,2	5,0	3,2	4,0	1,9	0,8	0,5	3,8	1,8
BghiFA	0,0	0,1	1,0	1,0	0,9	0,8	0,3	0,4	0,8
CPP	0,1	0,3	0,3	0,6	1,1	0,7	0,1	0,2	0,6
BaAN	0,7	1,0	2,1	2,0	1,6	1,2	0,5	1,3	1,3
CHR	1,6	1,8	2,3	2,1	1,4	1,2	0,5	1,9	1,3
Me-BA/CH (S)	0,0	0,2	1,7	1,8	1,0	1,0	0,3	0,6	1,0
BbFA	1,8	2,5	2,0	2,4	2,6	2,3	0,8	2,1	2,0
BkFA	0,0	0,1	0,6	0,8	0,6	0,6	0,2	0,2	0,6
BaFA	0,1	0,2	0,2	0,3	0,6	0,4	0,1	0,2	0,3
BePY	1,0	1,2	1,0	1,1	1,2	1,1	0,4	1,0	0,9
BaPY	0,4	0,7	0,8	1,2	1,7	1,3	0,5	0,6	1,2
PER	0,0	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
IFA	0,5	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,2	0,4	0,4
IPY	0,5	1,2	1,1	1,2	2,0	1,3	0,7	0,9	1,3
DBA	0,2	0,4	0,8	0,8	1,0	0,6	0,3	0,5	0,7
BPE	1,3	1,8	1,6	1,5	2,5	1,8	1,0	1,5	1,7
ATA	0,1	0,0	0,0	0,1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,2
CO	1,1	1,1	1,1	0,8	2,2	0,9	0,7	1,1	1,2
DBPY (S)	1,6	1,6	1,3	1,0	3,1	0,7	1,1	1,5	1,5
Total HAPs	153,4	212,5	61,3	66,8	43,7	24,3	13,5	142,4	37,0
NM-HAPs	122,5	166,8	43,9	47,0	35,2	20,8	11,3	111,1	28,6
BaPe	0,74	1,30	1,65	2,14	2,72	2,02	0,79	1,23	1,92
BePY/(BePY+BaPY)	0,70	0,61	0,56	0,48	0,41	0,45	0,45	0,61	0,45
FA/(FA+PY)	0,36	0,38	0,59	0,60	0,57	0,57	0,56	0,40	0,59
CHAPs/THAPs	0,71	0,73	0,58	0,57	0,47	0,52	0,50	0,70	0,53

La concentration totale des HAPs au mois de Septembre est respectivement 9 et 15 fois plus grande que celle mesurée aux mois de Janvier et Février. Cette prédominance est liée à la forte pluviométrie enregistrée aux mois Janvier et Février. Celle-ci nettoie l'atmosphère des aérosols (phénomène de balayage).

La variation saisonnière des concentrations de HAPs à Oued Smar (Fig. 10) a été marquée par les niveaux enregistrés en été, presque 4 fois plus élevés que ceux mesurés en hiver. Les HAPs les plus abondants dans la décharge municipale de Oued Smar sont: phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), la somme du méthyl-phénanthrène et méthyl-anthracène (Me-PHe/Me-ANT(S)), fluoranthène (FL) et le pyrène (PY). Le phénanthrène est le HAP le plus majoritaire. La concentration de ces HAPs varie en été de 12,7 ng/m³ pour le fluoranthène à 42,4 ng/m³ pour le phénanthrène. La concentration maximale en hiver est attribuée aux fluoranthène et phénanthrène (4,5 ng/m³ et 4,4 ng/m³ respectivement). Les HAPs lourds sont présents avec des concentrations faibles (2 à 0,1 ng/m³) pour les deux périodes.

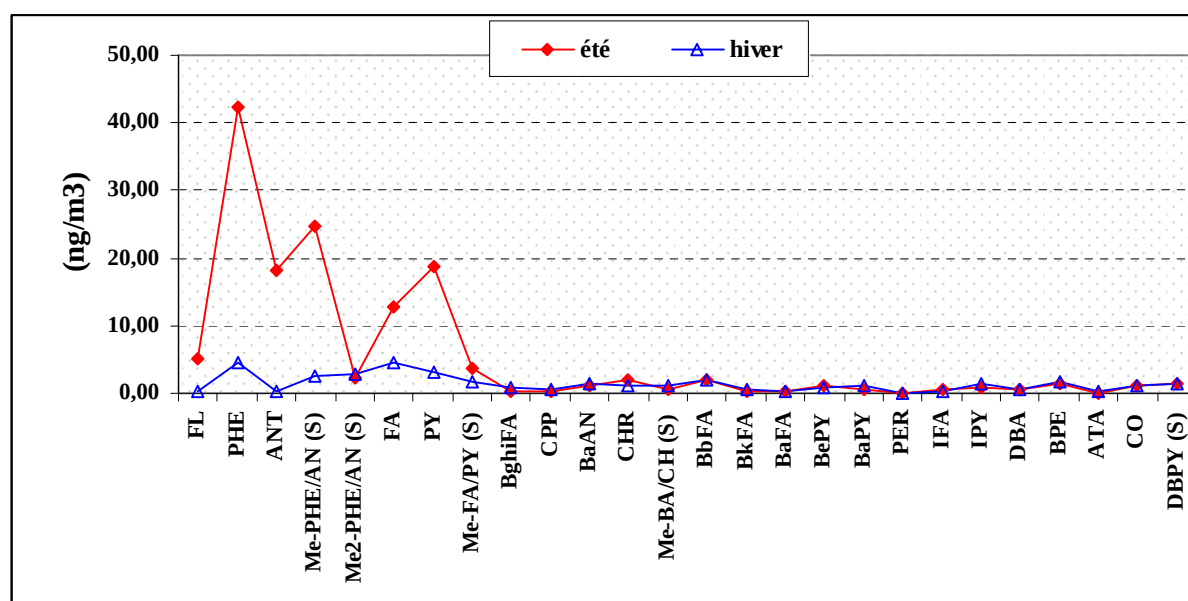


Fig. 2.10. Concentrations saisonnières des HAPs individuelles (Oued Smar, 2002/2003)

Les concentrations des HAPs issus de la décharge municipale de Oued Smar en été sont supérieures à celles issues d'un incinérateur de déchets en France avec une capacité de 12 ton/h (concentrations allant de 4 ng/m³ à 63 ng/m³) [25].

Les rapports des concentrations de certains composés ont été utilisés comme diagnostic pour tirer des informations sur les sources des particules (émissions automobiles, combustion de la biomasse, ...).

Le ratio $[FA]/([FA]+[PY])$ est autour de 0,4 en été et de 0,6 en hiver. La valeur de ce ratio en été est très similaire à celle mesurée dans l'émission des tuyaux d'échappement, surtout de vieux véhicules automobiles. Ceci suggère qu'à côté de l'incinération des différents types de déchets qui en est la source principale des HAPs, l'influence de la source automobile (camions et engins utilisés dans la décharge) n'est pas à négliger. La valeur de ce ratio en hiver est proche de celui caractéristique de l'émission issue de la combustion.

Le rapport entre la somme de 9 HAPs majoritaires non alkylés (CPAHs : phenanthrène [PHE], anthracène [ANT], fluoranthène[FA], pyrène[PY], benzo(a)anthracène[BaAN], chrysène[CHR], benzo(b)fluoranthène[BbFA], benzo(e)pyrène[BaPY] et benzo(ghi)perylène [BPE]) et la concentration totale des HAPs (CPAHs/TPAHs) est utilisé comme rapport caractéristique de la combustion. Ce rapport est de 0,7 en été et 0,55 en hiver. Ce dernier milite également en faveur de la source pyrolytique due à la combustion de différents matériaux.

En général, il n'est pas possible de lier la présence des HAPs à une source spécifique dans la décharge où chaque matériau brûlé peut affecter tous les ratios diagnostics.

Le benzo[e]pyrène (BeP) et le benzo[a]pyrène (BaP) sont deux HAPs non indicateurs spécifiques de sources et sont émis dans l'air en même pourcentage (1:1) pour plusieurs types de combustion [26,27]. Le BeP est très stable alors que le BaP est l'un des polluants les plus réactifs en phase particulaire, il y a alors modification du rapport $[BeP]/([BeP] + [BaP])$. En effet, il est enclin à la décomposition induite par la lumière solaire ainsi que par les oxydants. Par suite, ce rapport peut être pris comme indice de vieillissement des particules en suspension dans l'air, d'autant plus grand que la masse d'air est âgée [28,29]. Il atteint 0,61 en été et 0,45 en hiver, est en accord avec la dégradation photochimique favorisée en été.

Par ailleurs, les niveaux moyens de benzo[a]pyrène, composé utilisé comme indicateur des HAPs et considéré par l'OMS [30] comme bon indicateur du pouvoir cancérogène des HAPs, varient entre 0,6 en été et 1,2 ng/m³ en hiver. A titre comparatif, les valeurs des concentrations du benzo[a]pyrène en hiver dans la décharge municipale de Oued Smar dépassent légèrement la valeur guide fixée par le Ministère Italien de l'Environnement (1,0 ng/m³) [31].

Aussi, le BaPE "Benzo[a]pyrène-equivalent carcinogenic power" (le pouvoir cancérogène équivalent au benzo[a]pyrène) proposé par Cecinato et al [32] est un indicateur

de choix pour mieux évaluer le pouvoir cancérigène des aérosols en tenant compte de toute la fraction des HAPs au lieu de considérer le benzo[*a*]pyrène seul. En effet, ce dernier, quand le smog photochimique a lieu, est facilement décomposé dans des parcelles d'air réactives sous l'action de la lumière et des agents oxydants. Sa concentration ne reflète pas le profil des HAPs.

Le rapport BaPE varie de 0,74 au mois d'Août (en raison des conditions favorables à la dégradation photochimique) à 2,72 au mois de Décembre. Sa valeur moyenne est proche de 1,3 en été et 1,9 en hiver. En conclusion on peut dire que les HAPs en hiver sont plus concérigènes qu'en été bien que la concentration totale des HAPs est plus grande en été.

III.4. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Nitrés (N-HAPs)

Le Tableau 9 récapitule les concentrations (pg/m^3) moyennes mensuelles ainsi que les moyennes saisonnières des N-HAPs enregistrées dans la décharge municipale de Oued Smar durant la période allant de Septembre à Février (2002/2003). Sept Nitro-HAPs ont été identifiés et quantifiés. Parmi ceux-ci trois N-HAPs (le 1-nitronaphtalène (1N-NAP), le 2-nitronaphtalène (2N-NAP) et le 9-nitroanthracène (9N-AN)), sont les plus majoritaires avec le 1N-NAP le plus abondant. Les concentrations mensuelles de ce dernier varient de 46 pg/m^3 à 87 pg/m^3 .

Tableau 2.9. Concentrations (pg/m^3) moyennes mensuelles et saisonnières des N-HAPs (Oued Smar, 2002/2003).

	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	Fiv.	été	hiver
1N-NAP	67	46	87	61	54	46	57	62
2N-NAP	34	30	34	36	58	11	32	35
2N-FL	n.d	3	n.d	n.d	n.d	n.d	2	n.d
9N-AN	21	5	35	12	2.7	49	13	25
2N-FA	n.d	8	30	11	2,6	141	4	46
3N-FA	n.d	n.d	n.d	n.d	1,5	n.d	n.d	0,4
1N-PY	n.d	n.d	18	1	3	16	n.d	9,6
Total N-HAPs	122	93	205	122	122	264	107	178

n.d. Non détecté.

Les NHAPs sont, soit directement émis dans l'air par la combustion de différents types de matériaux, soit par des réactions photochimiques des HAPs dans l'air avec des photo-oxydants, principalement O_3 , NO_3 , N_2O_5 , et HNO_3 .

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 [33-36] 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. 11). L'addition ultérieure du NO_2 dans les positions de hautes densités électroniques (positions 2, 7 et 8 pour le fluoranthène; positions 2, 7 et 8 pour le pyrène) suivie d'une perte d'une molécule d'eau ou d'acide nitrique, conduit aux produits finaux.

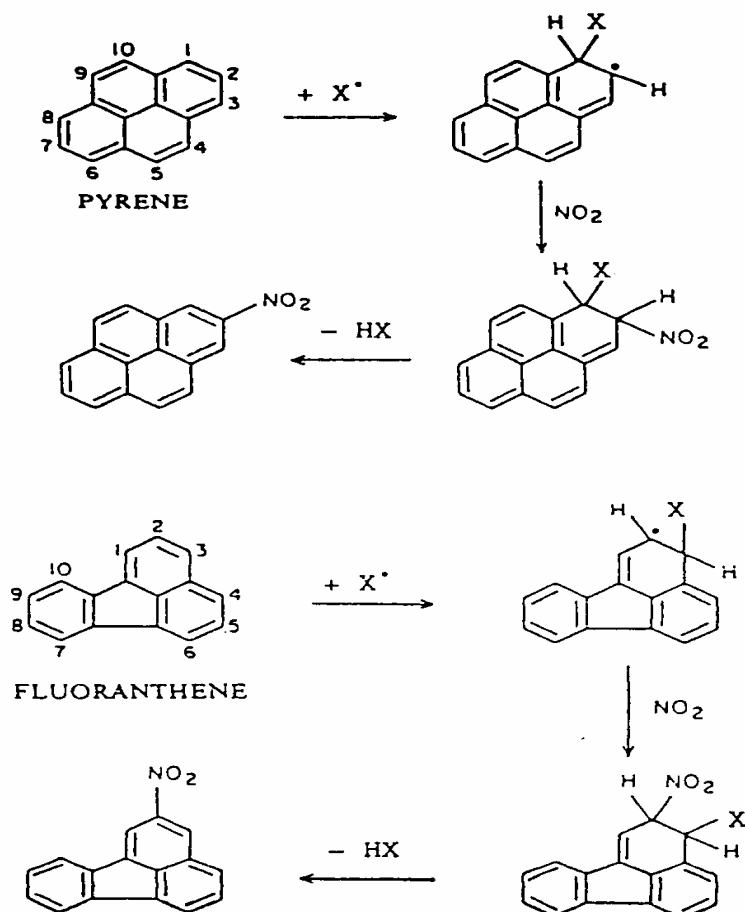


Fig. 2.11. Schéma réactionnel conduisant à la formation du 2NFA et 2N-PY dans l'atmosphère. X représente les radicaux OH ou NO_3 selon que la réaction se fait respectivement le jour ou la nuit.

Le mécanisme proposé est consécutif à la formation de faibles quantités en 7- et 8-nito-fluoranthènes et 4-nitro-pyrène et de quantités prédominantes en 2-nitro-fluoranthène et en 2-nitro-pyrène. Il explique ainsi pourquoi le 3-nitro-fluoranthène et le 1-nitro-pyrène, trouvés dans les émissions directes [37,38], ne sont pas formés par ces réactions photochimiques.

Les niveaux des N-HAPs enregistrés dans la décharge municipales de Oued Smar sont comparables à ceux enregistrés à Copenhague (Danmark) [39] et à Kanazawa (Japan) [40].

IV. CONCLUSION

L'analyse qualitative et quantitative par CG/SM de l'aérosol organique a mis en évidence la présence de plus de 81 composés organiques (19 *n*-alcanes, 22 acides *n*-alcanoïques, 33 HAPs, ainsi que 7 NHAPs) dans la décharge municipale de Oued Smar. L'évolution saisonnière de ces polluants organiques contenus dans l'aérosol atmosphérique a été suivie tout au long de la période allant de Août 2002 à Février 2003.

Les particules organiques en suspension dans l'air de cette décharge sont riches en acides carboxyliques (85% en été, 56% en hiver). L'abondance de ces acides gras en été est liée à la dégradation microbienne des différents déchets ménagers déposés dans la décharge de Oued Smar et catalysée par les feux couvants.

Les profils de distribution des alcanes aliphatiques ont montré que ceux-ci sont générés par la combustion incomplète des différents déchets. Sur la base des ratios diagnostics, la même source est attribuée aux HAPs. La présence des N-HPAs quoique en faibles concentrations est liée à la fois à l'émission directe due à la combustion incomplète et à l'activité photochimique.

L'évolution des concentrations individuelles des composés organiques est influencée par les conditions météorologiques et par la quantité et la nature des déchets déchargés chaque jour à Oued Smar.

A la lumière des résultats obtenus, la décharge municipale de Oued Smar reste la source importante des aérosols organiques dans la région d'Alger, malgré les mesures de dépollution entreprises dernièrement. Certains composés identifiés sont connus par leur pouvoir cancérigène et mutagène puissant tels que le Benzo(a)pyrène et le 1-Nitropyrene. Ceci devrait inciter les autorités à bien contrôler les déchets déposés dans cette décharge et y installer un incinérateur adéquat.

REFERENCES

- [1] N. Yassaa, Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB-Alger, 2001.
- [2] N. Yassaa, B.Y. Meklati, A. Cecinato et F. Marino, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 1843-1851.
- [3] N. Yassaa, B.Y. Meklati, A. Cecinato et F. Marino, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 306-311.
- [4] N. Yassaa, B.Y. Meklati et A. Cecinato, "Organic Pollutants in Airborne Particulates of Algiers City Area" dans : *Environmental Chemistry*. Editeurs : E. Lichtfouse, S. Dudd et D. Robert, Springer-Verlag, 2004, pp. 371-382.
- [5] A. Cecinato, *Annal. Chim.*, 1997, **87**, 483-496.
- [6] R. Ladji, N. Yassaa, B.Y. Meklati et A. Cecinato, « Qualitative and quantitative analysis of Polyaromatic Hydrocarbons in the atmosphere of waste landfill of Algiers by gas chromatography/ mass spectrometry». 27th International Symposium on Capillary Chromatography. Riva del Garda, Italy 31Mai -Juin 4, 2004
- [7] W.F. Rogge, L.M. Hidemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass et B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 2700-2711.
- [8] P. Ciccioli, A. Cecinato, R. Cabella, E. Brancaleoni, M. Montagnoli et I. Allegrini, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1994, **55**, 47-59.
- [9] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass et B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 1578-1587.
- [10] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass et B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 1169-1180.
- [11] D.R. Oros et B.R.T. Simoneit, *Appl. Geochem.*, 2001, **16**, 1513-1544.
- [12] D.R. Oros et B.R.T. Simoneit, *Appl. Geochem.*, 2001, **16**, 1545-1565.
- [13] D.R. Oros et B.R.T. Simoneit, *Fuel.*, 2000, **79**, 515-536.
- [14] D. De Almeida Azevedo, L.S. Moreira et D.S. De Siquira, *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 4987-5001.
- [15] A. Cecinato, F. Marino, P. Di Filippi, L. Lepore et M. Possanzini, *J. Chromatogr. A.*, 1999, **826**, 255-256.
- [16] M.R. Abas et B.R.T. Simoneit, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 995-1015.
- [17] C.A. Pio, C.A. Alves, et A.C. Duarte, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 389-401.
- [18] C.A. Pio, C.A. Alves, et A.C. Duarte, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 1365-1375.
- [19] B.R.T. Simoneit, *Atmos Environ.*, 2002, **36**, 4563-4567.
- [20] L.J. Standley et B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**, 163-169.

-
- [21] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass et B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 1716-1728.
- [22] W.F. Rogge, L.M. Hidemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass et B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 13-22.
- [23] B.R.T. Simoneit, *Mar. Chem.*, 1977, **5**, 443-464.
- [24] B.R.T. Simoneit. The organic chemistry of marine sediments. Dans: *Chemical Oceanography*. Edité par J.P. Riley et R. Chester, Academic Press, New York, Vol.7, Chap. 39, 1978, pp. 233-311.
- [25] J.L. Besombes, A. Maître, O. Patissier, N. Marchand, N. Chevron, M. Stoklov et P. Mesclet, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 6093-6104.
- [26] G. Grimmer, J. Jacob et K.W. Noujack, *Fresenius'Z. Anal. Chem.*, 1983, **314**, 13-19.
- [27] T. Spitzer et S. Kuwatsuka, *Chromatographia*, 1993, **643**, 305-309.
- [28] T. Nielsen., *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**, 3481-3490.
- [29] A. Cecinato, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, A. Brachetti, M. Zagari et P.C. Vasconcellas, *Annal. Chim.*, 1997, **87**, 555-569.
- [30] WHO, Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). Dans: *Air Quality Guidelines for Europe*. WHO Regional Publications, European Series N° 23. World Health Organization, Geneva, 1987, pp. 105-117.
- [31] Ministero dell'Ambiente, 25 Novembre 1994, Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al DM 15 aprile 1994 (Testo e Allegato VII), Journal Officiel de la République Italienne, Vol. 290, 13 Décembre 1994.
- [32] A. Cecinato, M. Repetto, E. Guerriero, I. Allegrini, Proceedings de "Air Pollution VI". Edité par C.A. Brebbia, C.F. Ratto et H. Power, WIT Press, Southampton, UK, 1998, pp 587-596.
- [33] J. Arey, R. Atkinson, S.M. Aschmann et D. Schuetzle, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1990, **1**, 33-50.
- [34] J. Arey, B. Zielinska, R. Atkinson et S.M. Aschmann, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1989, **21**, 775-799.
- [35] R. Atkinson, J. Arey, B. Zielinska et S.M. Aschmann, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1990, **22**, 999-1014.
- [36] R. Atkinson, E.C. Tuazon et J. Arey, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1990, **22**, 1071-1082.

- [37] P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, R. Draisci et A. Liberti, *Aer. Sci. Technol.*, 1989, **10**, 296-310.
- [38] M.A. Belisario, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, A. Cecinato et A. Di Lorenzo (1988). Biological tests of chemical indices used to evaluate the properties of diesel emission. Proc. 13th Convegno Nazionale della Sezione del Combustion Institute, Villa Olmo, Italie, 29 Juin-1 Juillet. Edité par A. D'Alessio, pp. 248-254. Italian Section of the Combustion Institute.
- [39] A. Feilberg, M.W.B. Poulsen, T. Nielsen et H. Skov, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 353-366.
- [40] K. Hayakawa, N. Tang, K. Akutsu, T. Murahashi, H. Kakimoto, R. Kizu et A. Toriba, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 5535-5541.

CHAPITRE III

**ANALYSE DES POLYCHLORO-BIPHÉNYLES (PCBs)
DANS L'AIR PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE
GAZEUSE AVEC DÉTECTION À CAPTURE
D'ÉLECTRONS (GC-ECD)**

I. INTRODUCTION

Les polychlorobiphényles sont des composés organiques semi-volatils (COSVs). Ils ont une durée de vie importante. La durée de demi-vie varie, selon le degré de chloration, de quelques jours pour les monochlorobiphényles et de 130 à 170 ans pour les nonachlorobiphényles[1].

La large utilisation des PCBs dans toutes sortes d'industries ainsi que leur stabilité physique et chimique ont, dès lors, mené à une contamination non négligeable de l'environnement. Ces composés persistants ont été pour la première fois découverts dans l'environnement en 1966 par Jensen lors d'une étude sur les pesticides [2]. Depuis, plusieurs articles ont montré leur existence dans: le sol [3], l'eau [4], les sédiments [5], l'air [6,7], les pluies et la neige [8,9]

Les PCBs s'infiltrent et affectent l'environnement à partir de la fabrication des appareils qui les contiennent, lors de leur stockage, de leur utilisation et même lors de leur destruction. La combustion des polychloro-alcanes donne également lieu à la production des PCBs [10].

A cause de leurs caractères hydrophobe et lipophile marqués, la concentration de ces polluants dans le sol et les sédiments est importante. Par contre elle est faible dans l'air malgré que l'atmosphère joue le rôle de transporteur des PCBs depuis leur volatilisation jusqu'à leur déposition sur le sol et l'eau (déposition sec ou humide) [11,12]. Le caractère lipophile permet aux PCBs de se concentrer sur les tissus des animaux aquatiques et entrent dans la chaîne alimentaire [13].

La dégradation thermique des PCBs conduit à la formation des composés organiques hautement toxiques tels que les polychloro-dibenzodioxins (PCDDs) et les polychloro-dibenzofuranes (PCDFs). La Fig. 1 montre un exemple du mécanisme de formation de quelques congénères des PCDFs à partir de la décomposition thermique de 2,2',4,5,5-penta-chlorobiphényles (CB101) [14].

Les PCBs sont présents dans l'air ambiant sous deux formes [15] :

- ◆ Gazeuse : le fait qu'ils soient semi-volatils.
- ◆ Associés aux particules : à cause de leurs poids moléculaires très élevés.

Plusieurs études ont montré que durant l'été, les concentrations des PCBs en phase gazeuse sont plus élevées qu'en phase particulaire. En effet la volatilisation due à l'élévation de la température durant les périodes chaudes influe significativement sur les teneurs en PCBs dans l'air [16,17].

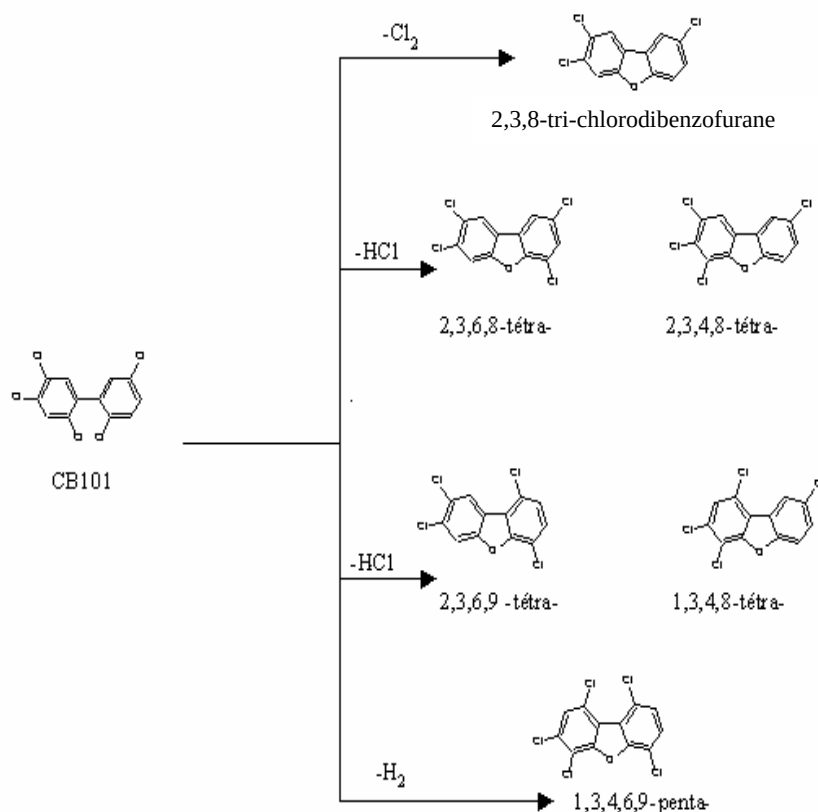


Fig. 3.1. Dégradation thermique de 2,2', 4, 5,5'-pentachlorobiphényles (CB101) [14].

Les PCBs font partie de la famille des POPs. En raison de leur nature nocive et transfrontalière, les POPs ont suscité un intérêt particulier tant sur le plan national et régional qu'international. Plusieurs pays ont ratifié la Convention de Stockholm sur les POPs et l'Algérie en est au stade de prospection.

Dans cette partie du travail, une étude préliminaire a été menée afin d'identifier et de quantifier les PCBs associés aux particules en suspension dans l'air. Deux campagnes de mesures ont été entreprises dans la décharge municipale de Oued Smar en automne et en hiver dans le but de suivre l'évolution saisonnière de ces espèces persistants dans cette zone hautement polluée.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Echantillonnage

Les échantillons d'air durant les deux campagnes de prélèvement réalisées dans la décharge municipale de Oued Smar (Alger) sont collectés sur des filtres en quartz à l'aide d'une pompe à volume moyen, dotée d'un sélecteur de taille qui ne permet de collecter que les particules ayant un diamètre inférieur à 10 μ m.

Le Tableau 1 récapitule les données d'échantillonnage. La durée d'exposition de chaque filtre est de 24 heures. Après chaque échantillonnage le filtre récupéré est soigneusement couvert de papier aluminium et conservé à une température de 4°C jusqu'à son analyse.

Tableau 2.1. Données d'échantillonnage.

	Période	Nombre de filtres	Vm (m ³)	Température Max/ Min (°C)	Pluie (mm)	Observation
Echantillon Période 1(E1)	21-09-02 au 08-10-02	08	122,7	27,3/14,8	11	Forte précipitation du 24 au 27/09/02
Echantillon Période2 (E2)	21-12-02 au 28-12-02	04	217,3	20,5/08,0	0	Période ensoleillée

Vm : Volume d'air prélevé.

II.2. Extraction

S'agissant des polluants présents dans l'atmosphère à l'état de trace et afin d'atteindre la limite de détection du détecteur, nous étions appelés à rassembler les échantillons du 21/09/02 au 08/10/02 pour former l'échantillon d'automne (E1) et les échantillons du 21/12/02 au 28/12/02 pour former l'échantillon de l'hiver (E2).

Les PCBs contenus dans les filtres échantillonnés sont extraits par « Soxhlet » en utilisant l'hexane pendant 24 heures (environ 180 cycles). Plusieurs études ont montré que l'extraction des PCBs particulières par soxhlet durant 24 heures avec des solvants organiques apolaires donne des rendements d'extraction supérieurs à 98 % [18,19].

L'extrait ainsi obtenu est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'un volume moyen de 1ml.

II.3. Purification

Cette étape nécessaire avant de telle analyse d'échantillons permet d'éliminer d'éventuelles impuretés qui pourraient présenter des interférences avec la famille de composés, objet de notre étude. Elle a été réalisée en utilisant la chromatographie d'adsorption sur colonne. La colonne utilisée est remplie par les agents adsorbants dans l'ordre suivant :

- 6 g de gel de silice (mesh 60)
- 1g d'alumine
- 0.5g de sulfate de sodium (Na_2SO_4)

Le gel de silice a été activé à 180°C pendant une nuit (environ 16h) puis désactivé par 5% du poids en eau bidistillée. Les mêmes opérations ont été faites avec l'alumine sauf que la température d'activation était de 220°C.

Le remplissage de la colonne est réalisé par la méthode humide en imprégnant les adsorbants dans l'hexane. Après élution avec l'hexane, l'extrait obtenu est concentré par un faible jet d'azote. Avant l'analyse, 300µl d'hexane ont été ajoutés à chaque extrait.

II.4. Analyse qualitative

La détermination de la composition chimique des deux extraits (E1, E2) a été achevée par chromatographie en phase gazeuse. Le détecteur à capture d'électrons (ECD), détecteur sensible et spécifique aux composés halogénés, a été utilisé.

Les analyses ont été effectuées selon les conditions opératoires suivantes :

- Chromatographe en phase gazeuse : HP 6890
 - ▲ Détecteur à capture d'électrons (ECD) (320 °C)
 - ▲ Température de l'injecteur : 220 °C, en mode Splitless (sans division)
 - ▲ Température de la colonne: 150 °C (0 min), 2°C/min, 290°C (6min)
 - ▲ Colonne : capillaire en silice fondue (HP5-MS (5% phényle et 95% méthyl polysiloxane) ; 30m x 0.25mm x 0.25µm.)
 - ▲ Gaz vecteur : Azote (0.36 mL/min)
 - ▲ Gaz d'appoint : Azote (56 mL/min)
 - ▲ Anode purge : Azote (3.5 mL/min)
- Intégrateur : HP 3395

L'identification des PCBs contenus dans les deux extraits est établie en comparant les temps de rétention (tr) des pics relevés dans les échantillons avec ceux des étalons purs (Arochlor 1016, Arochlor 1221, Arochlor 1232, Arochlor 1242, Arochlor 1248, Arochlor 1254, Arochlor 1260) injectés dans les mêmes conditions chromatographiques et durant la même journée, et ce pour éviter tout écart éventuel dans les tr. L'identification du PCB pris dans les différents étalons (Arochlor 1016...Arochlor 1260) est réalisée à l'aide de l'ordre d'élution fourni par la littérature [20,21].

Les Tableaux 2 à 8 rapportent les temps de rétention (tr) des PCBs dans les étalons tandis que ceux des échantillons E1 et E2 sont portés respectivement dans les Tableaux 9 et 10. Leurs profils chromatographiques relevés dans les étalons sont portés dans les Fig. 2 à 8, et ceux des échantillons E1 et E2 dans les Fig. 9 et 10.

Tableau 3.2. Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1016.

IUPAC N°	Nomenclature (IUPAC)	tr (min)
4	2,2`-Dichlorbiphényle	15.76
7	2,4-Dichlorbiphényle	17.33
5	2,3-Dichlorbiphényle	19.10
12	3,4-Dichlorbiphényle	21.82
18	2,2`,5-Trichlorbiphényle	21.97
24	2,3,6-Trichlorbiphényle	23.37
26	2,3`,5-Trichlorbiphényle	24.82
28	2,4,4`-Trichlorbiphényle	25.63
31	2,4`,5-Trichlorbiphényle	
52	2,2`,5,5`-Tétrachlorbiphényle	28.61
49	2,2`,4,5`-Tétrachlorbiphényle	29.02
75	2,4,4`,6-Tétrachlorbiphényle	29.31
44	2,2`,3,5`-Tétrachlorbiphényle	30.44
72	2,4`,5,5`-Tétrachlorbiphényle	31.53
61	2,3,4,5-Tétrachlorbiphényle	33.58
70	2,3`,4`,5-Tétrachlorbiphényle	33.92
66	2.3`,4,4`-Tétrachlorbiphényle	34.31

Tableau 3.3. Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1221.

IUPAC N°	Nomenclature (IUPAC)	tr (min)
4	2,2`-Dichlorbiphényle	15.70
7	2,4-Dichlorbiphényle	17.39
5	2,3-Dichlorbiphényle	19.14
12	3,4-Dichlorbiphényle	21.80
18	2,2`,5-Trichlorbiphényle	22.04
24	2,3,6-Trichlorbiphényle	23.41
26	2,3`,5-Trichlorbiphényle	24.86
28	2,4,4`-Trichlorbiphényle	25.67
31	2,4`,5-Trichlorbiphényle	
52	2,2`,5,5`-Tétrachlorbiphényle	28.65
49	2,2`,4,5`-Tétrachlorbiphényle	29.05
75	2,4,4`,6-Tétrachlorbiphényle	29.32
44	2,2`,3,5`-Tétrachlorbiphényle	30.47
61	2,3,4,5-Tétrachlorbiphényle	33.62
70	2,3`,4`,5-Tétrachlorbiphényle	33.95
66	2,3`,4,4`-Tétrachlorbiphényle	34.29
101	2,2`,4,5,5`-Pentachlorobiphényle	36.69

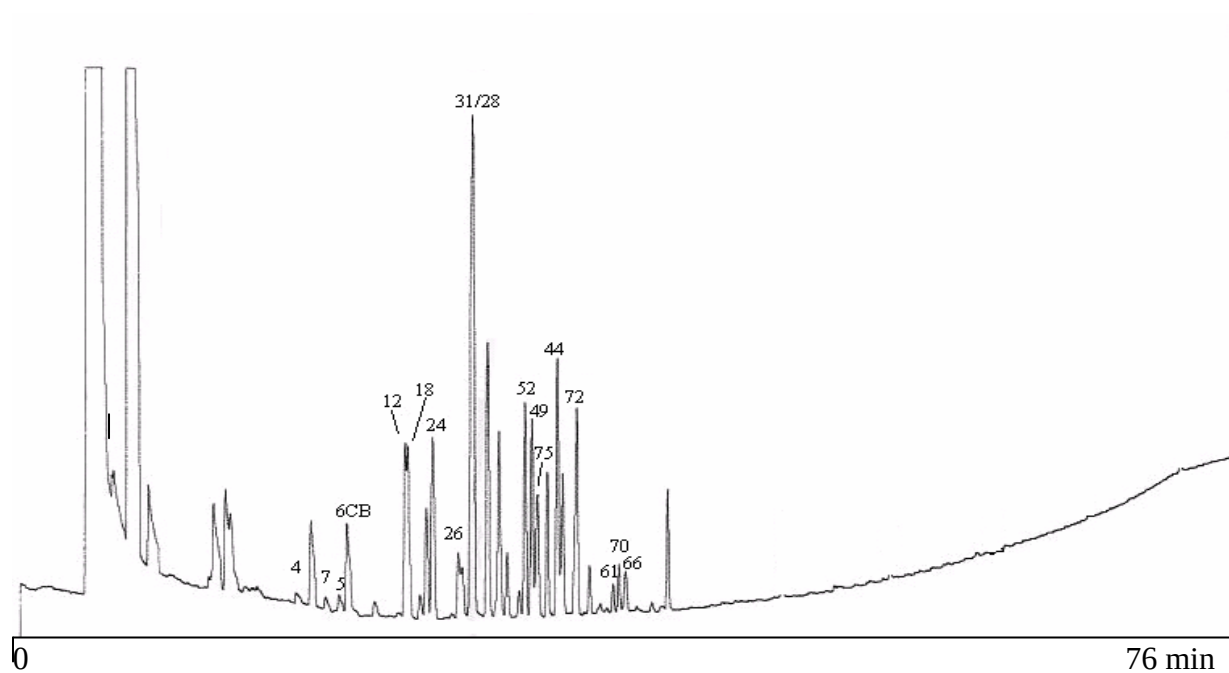


Fig. 3.2. Chromatogramme de l'Arochlor 1016.

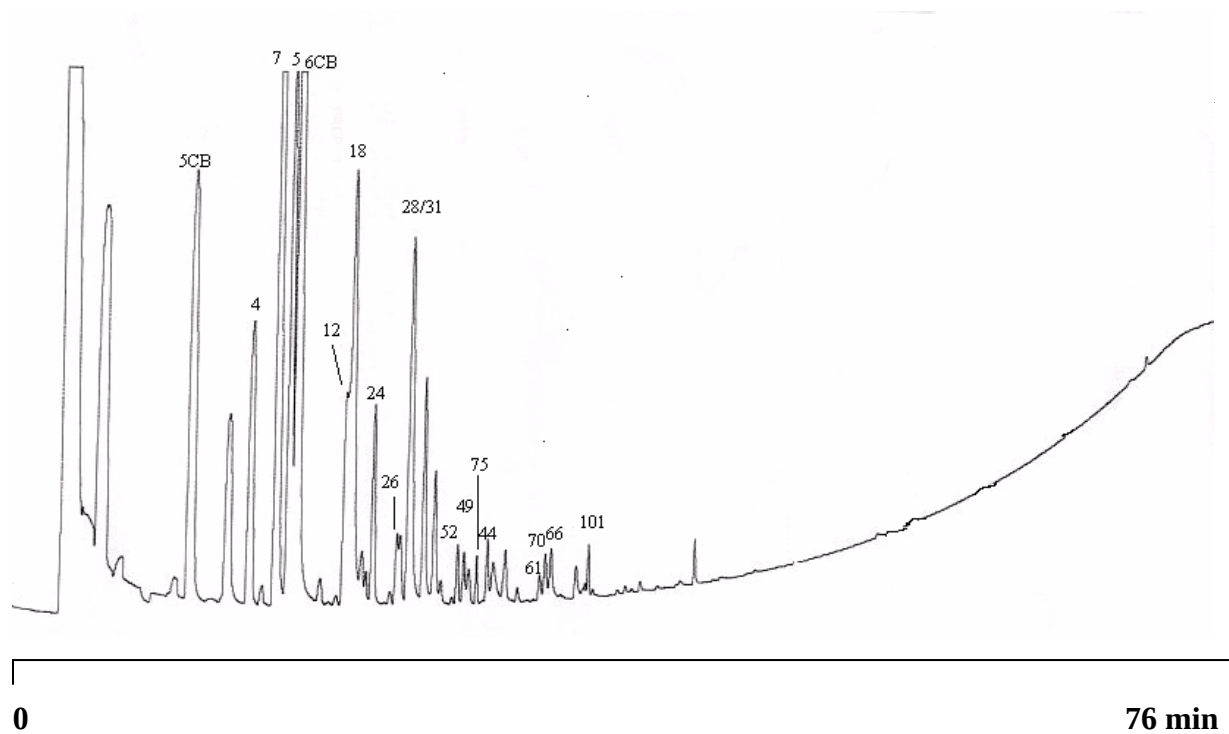


Fig. 3.3. Chromatogramme de l'Arochlor 1221.

Tableau 3.4. Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1232.

IUPAC N°	Nomenclature (IUPAC)	tr (min)
4	2,2`-Dichlorobiphényle	15.70
7	2,4-Dichlorobiphényle	17.38
5	2,3-Dichlorobiphényle	18.14
12	3,4-Dichlorobiphényle	21.86
18	2,2`,5-Trichlorobiphényle	22.01
24	2,3,6-Trichlorobiphényle	23.41
26	2,3`,5-Trichlorobiphényle	24.86
28	2,4,4`-Trichlorobiphényle	25.67
31	2,4`,5-Trichlorobiphényle	
21	2,3,4-Trichlorobiphényle	26.52
52	2,2`,5,5`-Tétrachlorobiphényle	28.65
49	2,2`,4,5`-Tétrachlorobiphényle	29.04
75	2,4,4`,6-Tétrachlorobiphényle	29.35
44	2,2`,3,5`-Tétrachlorobiphényle	30.48
61	2,3,4,5-Tétrachlorobiphényle	33.63
70	2,3`,4`,5-Tétrachlorobiphényle	33.96
66	2,3`,4,4`-Tétrachlorobiphényle	34.30
60	2,3,4,4`-Tétrachlorobiphényle	36.43
101	2,2`,4,5,5`-Pentachlorobiphényle	36.69
97	2,2`,3`,4,5-Pentachlorobiphényle	38.40
87	2,2`,3,4,5`-Pentachlorobiphényle	38.86
110	2,3,3`,4`,6-Pentachlorobiphényle	39.76
108	2,3,3`,4,5`-Pentachlorobiphényle	42.12
153	2,2',4,4`,5,5`-Hexachlorobiphényle	44.54
138	2,2`,3,4,4`,5`-Hexachlorobiphényle	46.71

Tableau 3.5. Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1242.

IUPAC N°	Nomenclature (IUPAC)	tr (min)
4	2,2`-Dichlorobiphényle	15.70
7	2,4-Dichlorobiphényle	17.39
5	2,3-Dichlorobiphényle	18.15
12	3,4-Dichlorobiphényle	21.87
18	2,2`,5-Trichlorobiphényle	22.00
24	2,3,6-Trichlorobiphényle	23.43
26	2,3`,5-Trichlorobiphényle	24.87
28	2,4,4`-Trichlorobiphényle	25.68
31	2,4`,5-Trichlorobiphényle	
52	2,2`,5,5`-Tétrachlorobiphényle	28.66
49	2,2`,4,5`-Tétrachlorobiphényle	29.05
75	2,4,4`,6-Tétrachlorobiphényle	29.37
44	2,2`,3,5`-Tétrachlorobiphényle	30.41
72	2,4`,5,5`-Tétrachlorobiphényle	31.58
61	2,3,4,5-Tétrachlorobiphényle	33.64
70	2,3',4',5-Tétrachlorobiphényle	33.97
66	2,3`,4,4`-Tétrachlorobiphényle	34.41
60	2,3,4,4`-Tétrachlorobiphényle	36.44
101	2,2`,4,5,5`-Pentachlorobiphényle	36.93
97	2,2`,3`,4,5-Pentachlorobiphényle	38.41
87	2,2`,3,4,5`-Pentachlorobiphényle	38.87
110	2,3,3`,4`,6-Pentachlorobiphényle	39.78
108	2,3,3`,4,5`-Pentachlorobiphényle	42.14
153	2,2`,4,4`,5,5`-Hexachlorobiphényle	44.57

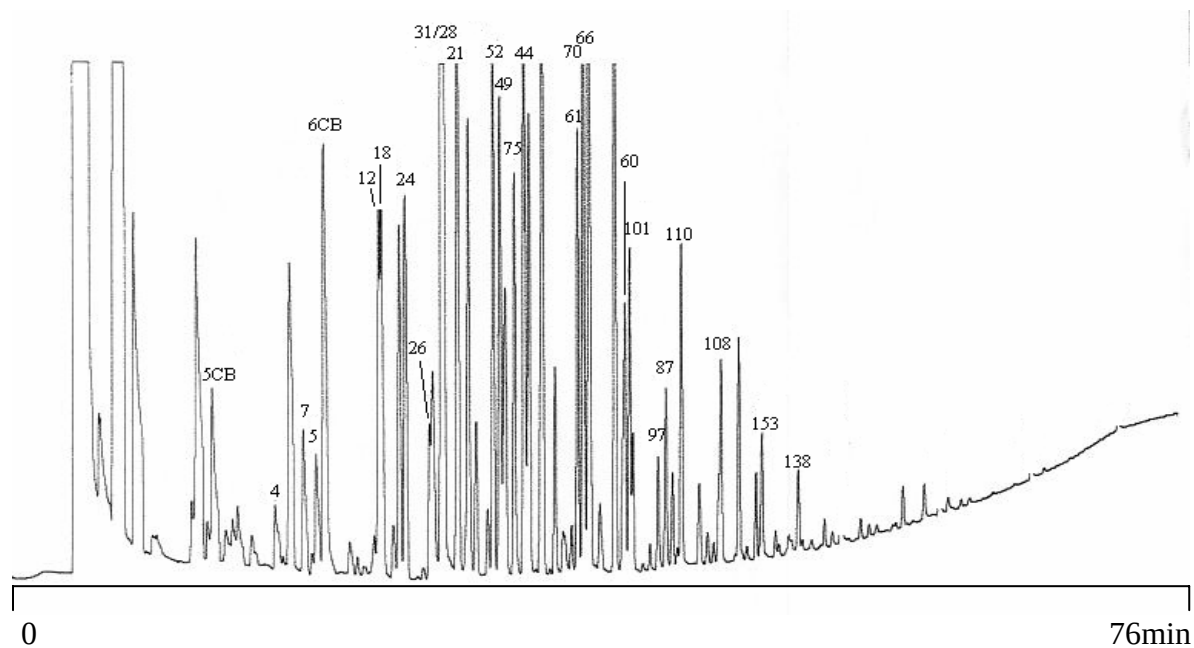


Fig. 3.4. Chromatogramme de l'Arochlor 1232.

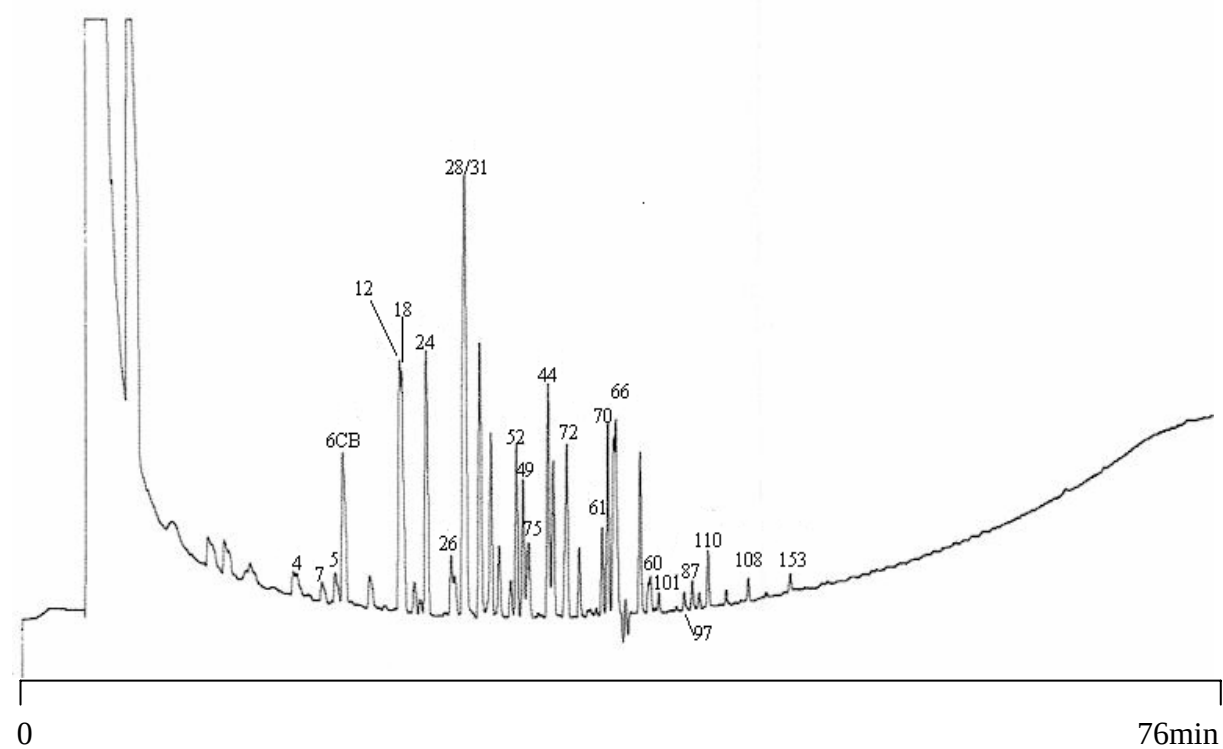


Fig. 3.5. Chromatogramme de l'Arochlor 1242.

Tableau 3.6. Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1248.

IUPAC N°	Nomenclature (IUPAC)	tr(min)
28	2,4,4'-Trichlorobiphényle	25.71
31	2,4',5-Trichlorobiphényle	
52	2,2',5,5'-Tétrachlorobiphényle	28.64
49	2,2',4,5'-Tétrachlorobiphényle	29.08
44	2,2',3,5'-Tétrachlorobiphényle	30.52
61	2,3,4,5-Tétrachlorobiphényle	33.67
70	2,3',4',5-Tétrachlorobiphényle	34.00
66	2,3',4,4'-Tétrachlorobiphényle	34.34
101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	36.48
119	2,3',4,4',6-Pentachlorobiphényle	37.54
112	2,3,3',5,6-Pentachlorobiphényle	37.92
97	2,2',3',4,5-Pentachlorobiphényle	38.44
87	2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphényle	38.91
110	2,3,3',4',6-Pentachlorobiphényle	39.82
118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle	42.17
153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	44.60
141	2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphényle	45.40
138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphényle	46.77
187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphényle	48.31
183	2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphényle	49.27
181	2,2',3,4,4',5,6-Heptachlorobiphényle	50.44
156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphényle	51.38
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	52.93
169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	55.60

Tableau 3.7. Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1254.

IUPAC N°	Nomenclature (IUPAC)	tr (min)
28	2,4,4'-Trichlorobiphényle	24.90
31	2,4',5-Trichlorobiphényle	
52	2,2',5,5'-Tétrachlorobiphényle	28.51
49	2,2',4,5'-Tétrachlorobiphényle	28.90
44	2,2',3,5'-Tétrachlorobiphényle	30.34
61	2,3,4,5-Tétrachlorobiphényle	33.48
70	2,3',4',5-Tétrachlorobiphényle	33.82
66	2,3',4,4'-Tétrachlorobiphényle	34.23
101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	36.29
97	2,2',3',4,5-Pentachlorobiphényle	38.25
87	2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphényle	38.72
110	2,3,3',4',6-Pentachlorobiphényle	39.62
151	2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphényle	40.73
149	2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphényle	41.85
118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle	41.98
134	2,2',3,3',5,6-Hexachlorobiphényle	43.02
146	2,2',3,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	43.50
153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	44.05
105	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphényle	44.37
141	2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphényle	45.21
137	2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphényle	45.85
138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphényle	46.58
187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphényle	48.13
183	2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphényle	48.59
120	2,3',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	49.10
181	2,2',3,4,4',5,6-Heptachlorobiphényle	50.26
200	2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachlorobiphényle	51.22
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	52.75
170	2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphényle	54.89
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphényle	60.35

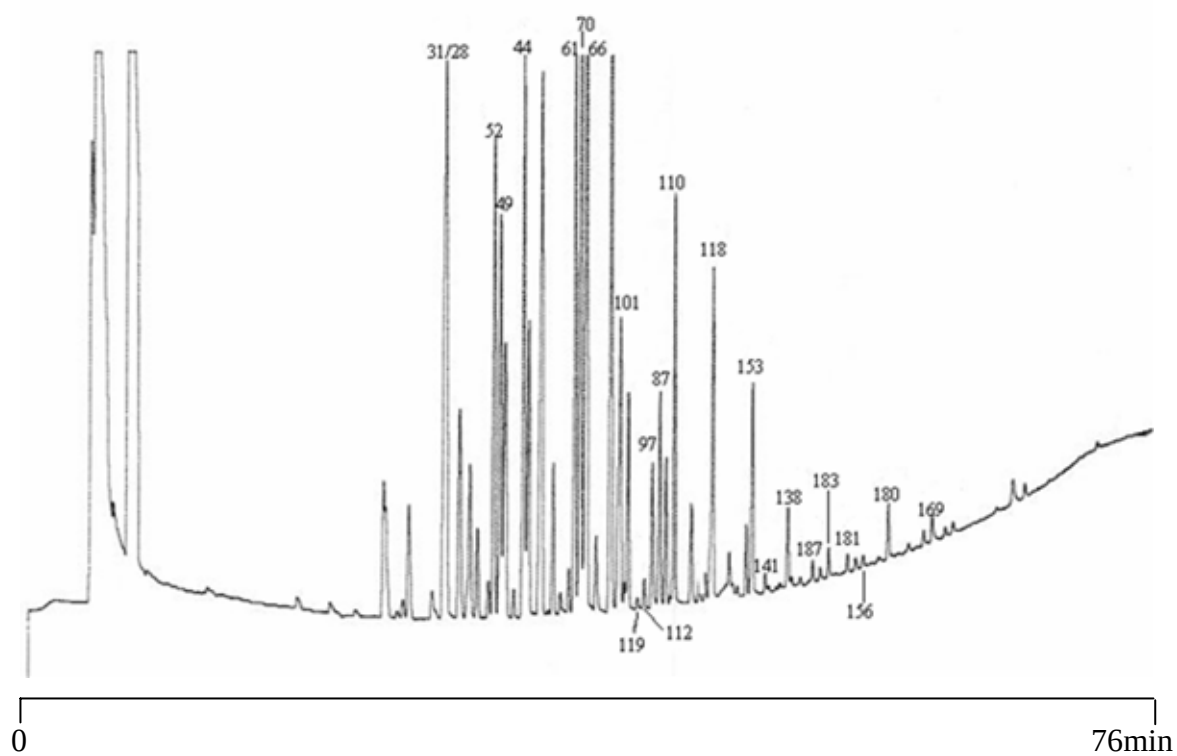


Fig. 3.6. Chromatogramme de l'Arochlor 1248.

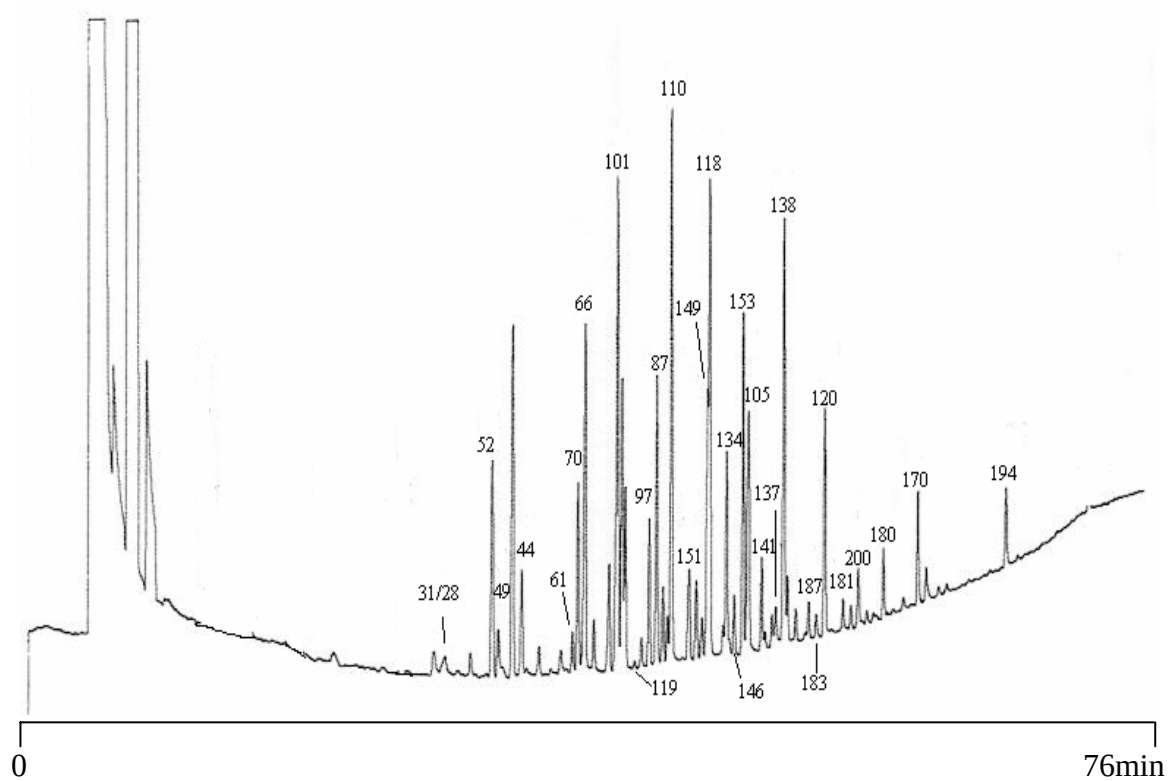


Fig. 3.7. Chromatogramme de l'Arochlor 1254.

Tableau 3.8. Temps de rétention des PCBs dans l'Arochlor 1260

IUPAC N°	Nomenclature (IUPAC)	tr (min)
52	2,2',5,5'-Tétrachlorobiphényle	28.78
60	2,3,4,4'-Tétrachlorobiphényle	36.33
101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	36.59
77	3,3',4,4'-Tétrachlorobiphényle	40.79
149	2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphényle	41.88
134	2,2',3,3',5,6-Hexachlorobiphényle	43.05
146	2,2',3,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	43.54
153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	44.09
141	2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphényle	45.25
138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphényle	46.61
187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphényle	48.16
183	2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphényle	48.62
174	2,2',3,3',4,5,6'-Heptachlorobiphényle	50.29
177	2,2',3,3',4',5,6-Heptachlorobiphényle	50.79
200	2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachlorobiphényle	51.80
156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphényle	52.19
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	52.79
170	2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphényle	55.16
198	2,2',3,3',4,5,5',6-Octachlorobiphényle	56.24
203	2,2',3,4,4',5,5',6-Octachlorobiphényle	56.71
189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	59.38
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphényle	60.37
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphényle	64.45

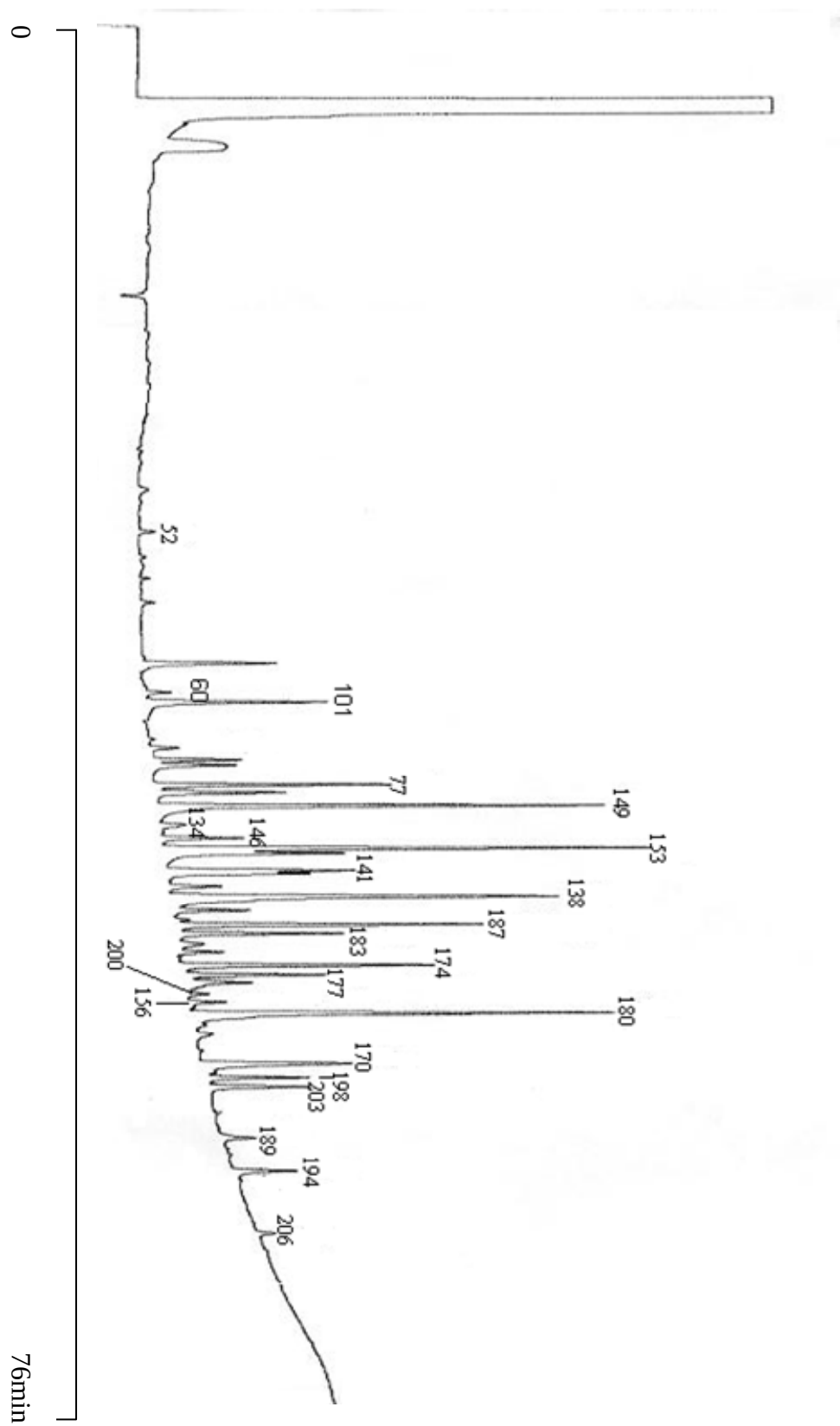


Fig. 3.8. Chromatogramme de l'Arochlor 1260

Tableau 3.9. Temps de rétentions et pourcentages des PCBs identifiés.
(Oued Smar automne 2002, hiver 2003).

IUPAC N°	E1 (automne 2002)		E2 (hiver 2003)	
	tr (min)	Pourcentage (%)	tr (min)	Pourcentage (%)
4	15.83	0,8	15.80	0,6
26	24.89	10,4	24.86	11,2
28-31	25.70	5,8	25.68	2,7
49	29.11	28,1	29.08	19,9
44	30.35	1,2	30.31	0,7
66	34.41	6,7	34.37	3,2
101	36.69	13,4	36.65	16,3
134	43.16	11,1	43.11	13,1
137	46.13	2,2	46.06	2,6
120	49.25	8,4	49.20	11,9
170	55.04	7,1	54.98	10,2
194	60.42	4,8	60.43	7,2

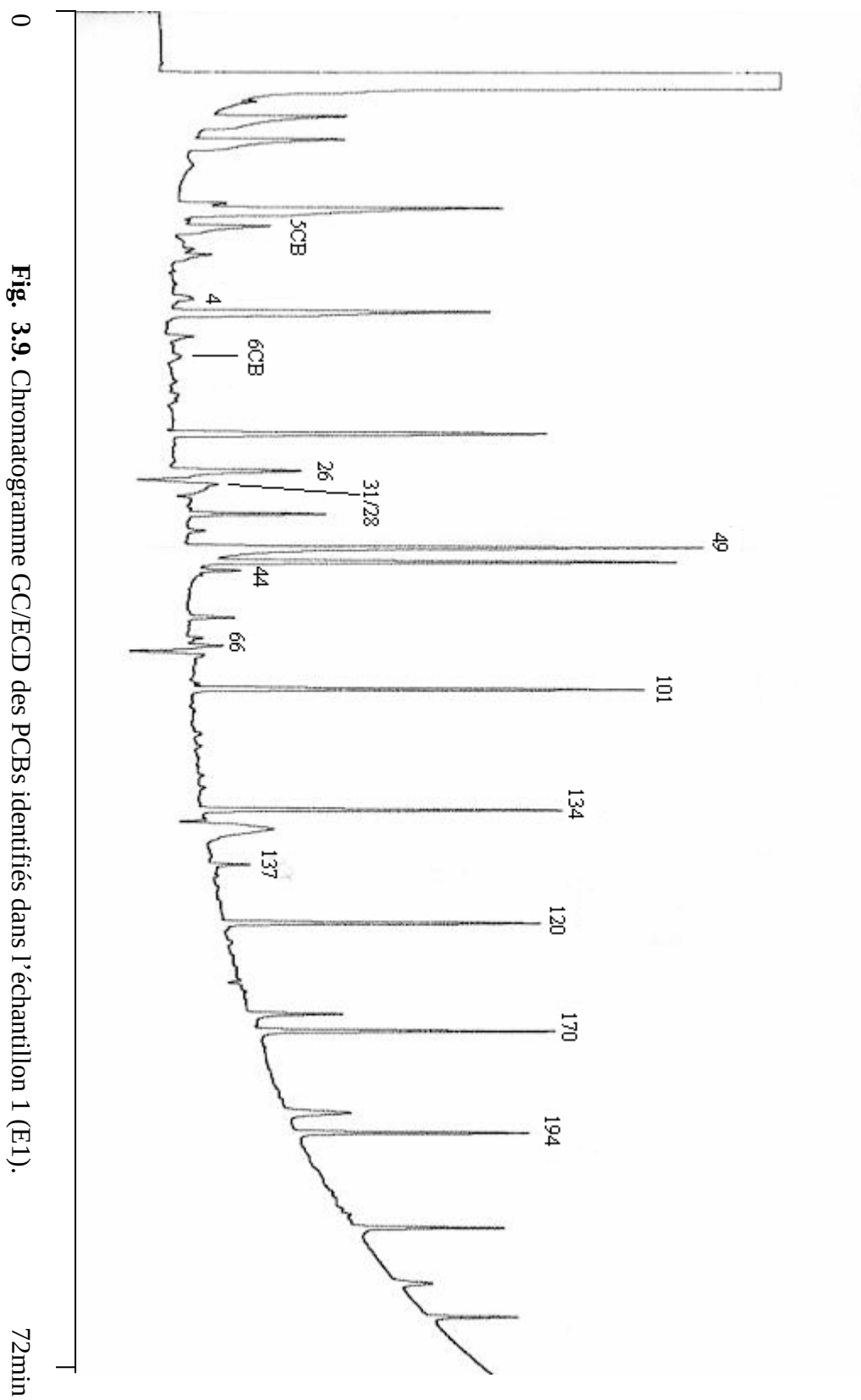


Fig. 3.9. Chromatogramme GC/ECD des PCBs identifiés dans l'échantillon 1 (E1).

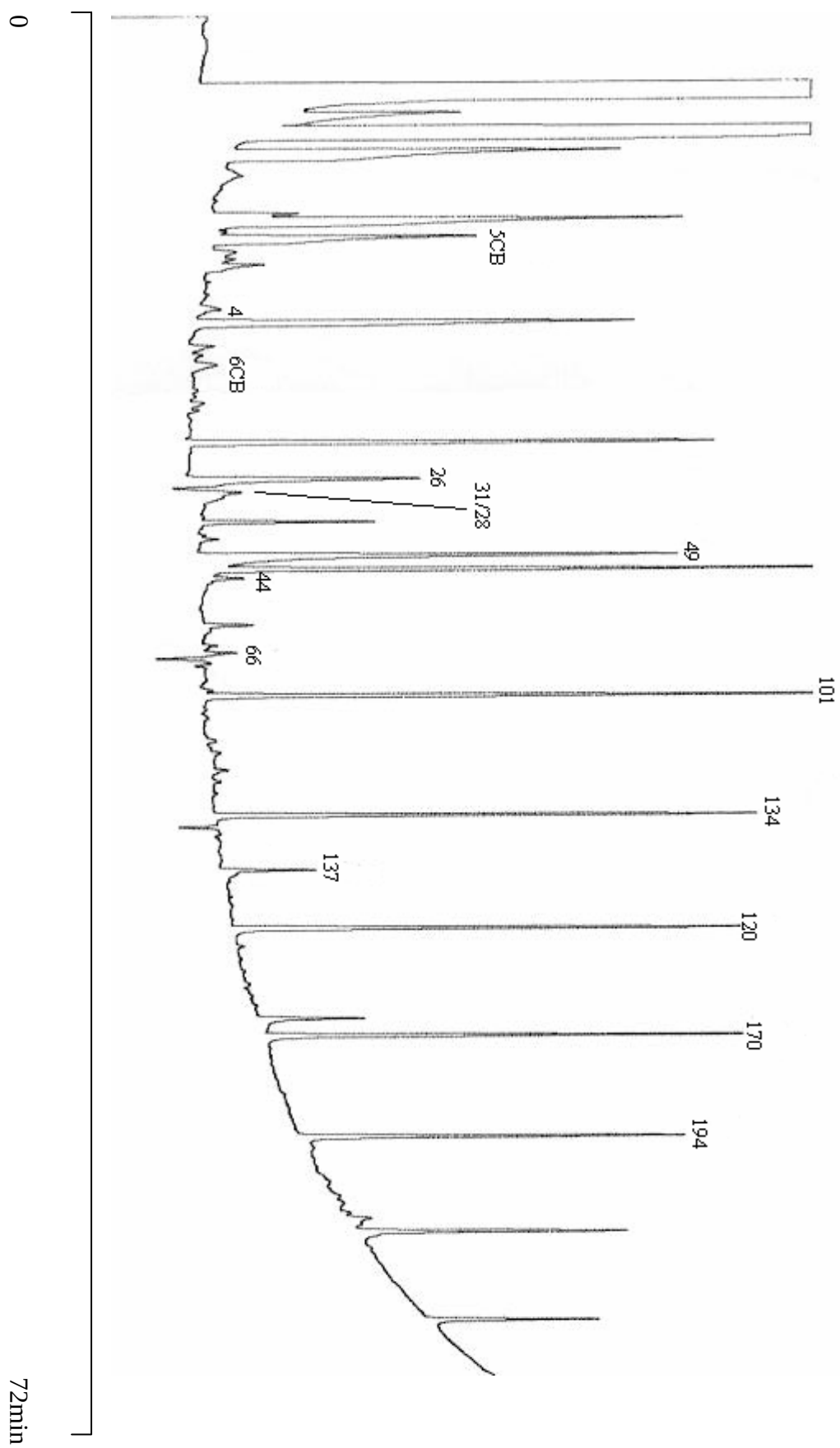


Fig. 3. 10. Chromatogramme GC/ECD des PCBs identifiés dans l'échantillon 2 (E2).

II.5. Analyse quantitative

La concentration des PCBs totaux a été déterminée par étalonnage interne [22]. L'Arochlor 1260 a été utilisé comme mélange de PCBs avec une concentration connue et la simazine (2-chloro-4,6 bis-éthylamino triazine) comme étalon interne. En effet, les critères suivants ont fait que la simazine est l'étalon interne le plus approprié pour notre étude :

- Son temps de rétention n'interfère avec aucun pic des PCBs dans les mélanges étalons et dans les échantillons (E1, E2) et est situé dans le domaine d'élution de ces derniers.
- C'est une substance halogénée facilement détectée par le ECD.
- Sa pureté est appréciable.

Pour quantifier les PCBs identifiés dans les deux échantillons E1 et E2, il a fallu tout d'abord calculer le facteur de réponse de l'étalon interne avec le mélange étalon de PCBs dans l'Arochlor 1260 selon l'équation 1. Pour cela, nous avons préparé un mélange étalon-étalon interne (Arochlor 1260 + simazine) de la façon suivante :

300µg de simazine sont dissoutes dans 1ml d'hexane. Ensuite, 3µl d'Arochlor 1260 contenus dans un flacon de 1 ml et de concentration 200 µg/ml sont ajoutés. Enfin, 1µl de ce mélange est analysé.

$$RF = \frac{[PCBs] \times (aire)_{EI}}{[EI] \times (aire)_{PCBsTot}} \dots\dots\dots(1)$$

RF: Facteur de réponse du mélange étalon-étalon interne.

[PCBs]_{Tot} : Concentration totale connue de PCBs dans le mélange Arochlor 1260+ simazine (étalon interne).

[EI] : Concentration de l'étalon interne (simazine).

(aire)_{PCBs Tot} : Surface totale de PCBs dans le mélange étalon-étalon interne en UA (Unité Arbitraire).

(aire)_{EI} : La surface du pic de l'étalon interne.

Afin de calculer la concentration des PCBs totaux dans les deux échantillons E1, E2 selon l'équation 2 (obtenue à partir de l'équation 1), nous avons ajouté 200 µl et 300 µl de simazine dans l'hexane (22 µg/ml) respectivement aux deux échantillons E1 et E2 après avoir été concentrés à sec par un faible jet d'azote. 1 µl de chaque échantillon est ensuite analysé sous les mêmes conditions chromatographiques employées pour l'analyse du mélange étalon-étalon interne et pour l'analyse qualitative.

$$[PCBs]^* = \frac{RF \times [EI]^* \times (aire)^*_{PCBsTot}}{(aire)_{EI}} \dots\dots\dots(2)$$

[PCBs]^{*} : Concentration totale des PCBs.

RF : Facteur de réponse du mélange étalon-étalon interne calculé par l'équation numéro 1

[EI]^{*} : concentration de l'étalon interne (simazine) dans chaque échantillon E1,E2

(aire)^{*}_{PCBsTot}: La surface totale des PCBs (en UA) dans chaque échantillon

(aire)^{*}_{EI}: La surface de l'étalon interne (simazine) dans chaque échantillon E1, E2.

Les chromatogrammes de l'Arochlor 1260 + simazine, de l'échantillon E1 + simazine et de l'échantillon E2 + simazine sont portés respectivement dans les Fig. 11, 12 et 13. Les niveaux des PCBs totaux déterminés dans les échantillons E1 et E2 sont consignés dans le Tableau 10.

Tableau 3.10. Concentrations des PCBs totaux (oued Smar, automne 2002, hiver2003).

	Date d'échantillonnage	Volume (m ³)	[PCBs] (pg/m ³)
E1	De 21/09/02 à 08/10/02	122,7	14,5
E2	De 21/12/02 à 28/12/02	217,3	21,6

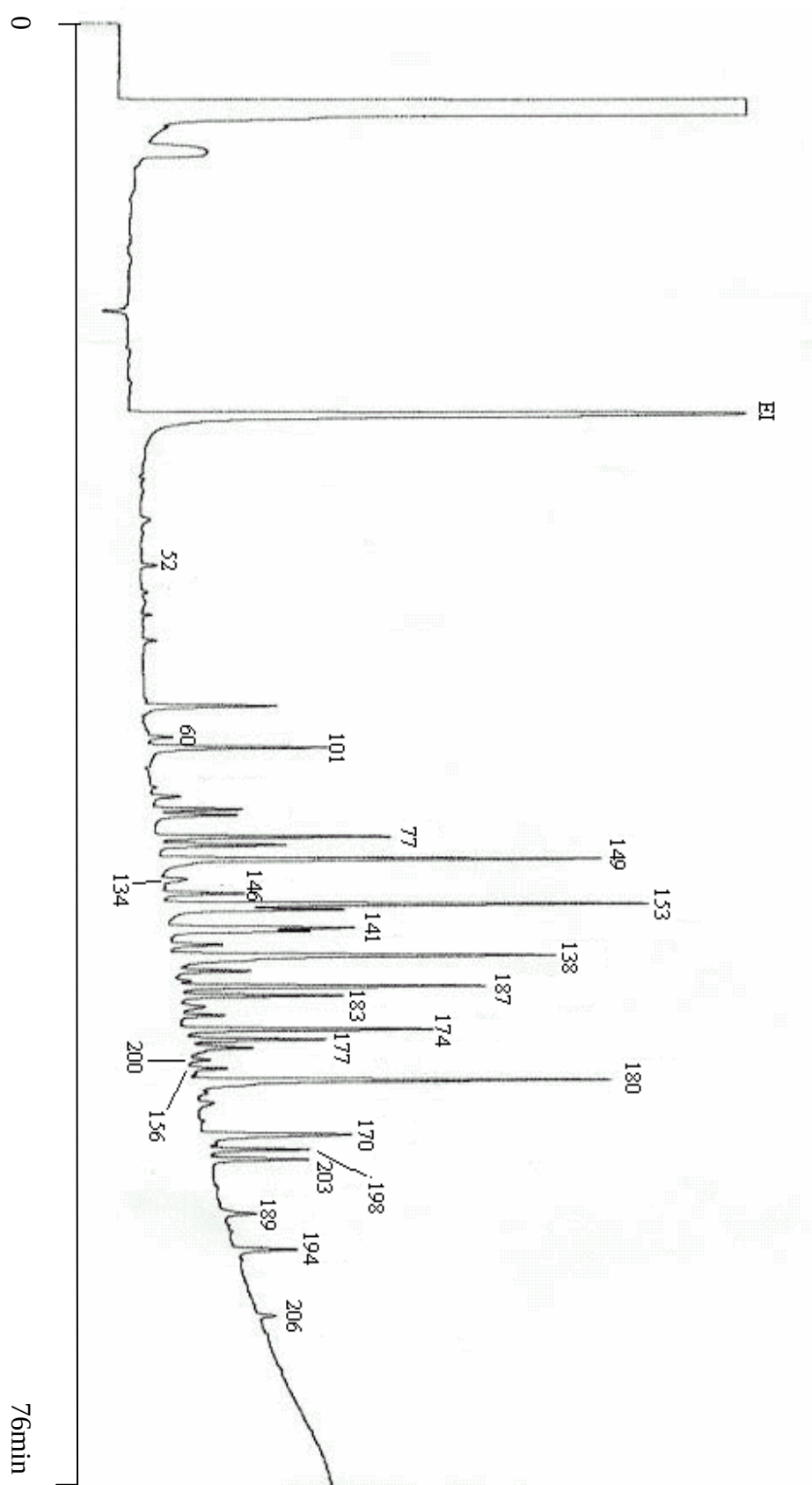


Fig. 3.11. Chromatogramme GC/ECD de mélange Arochlor 1260 + Simazine (EI) utilisé pour calculer le facteur de réponse (RF).

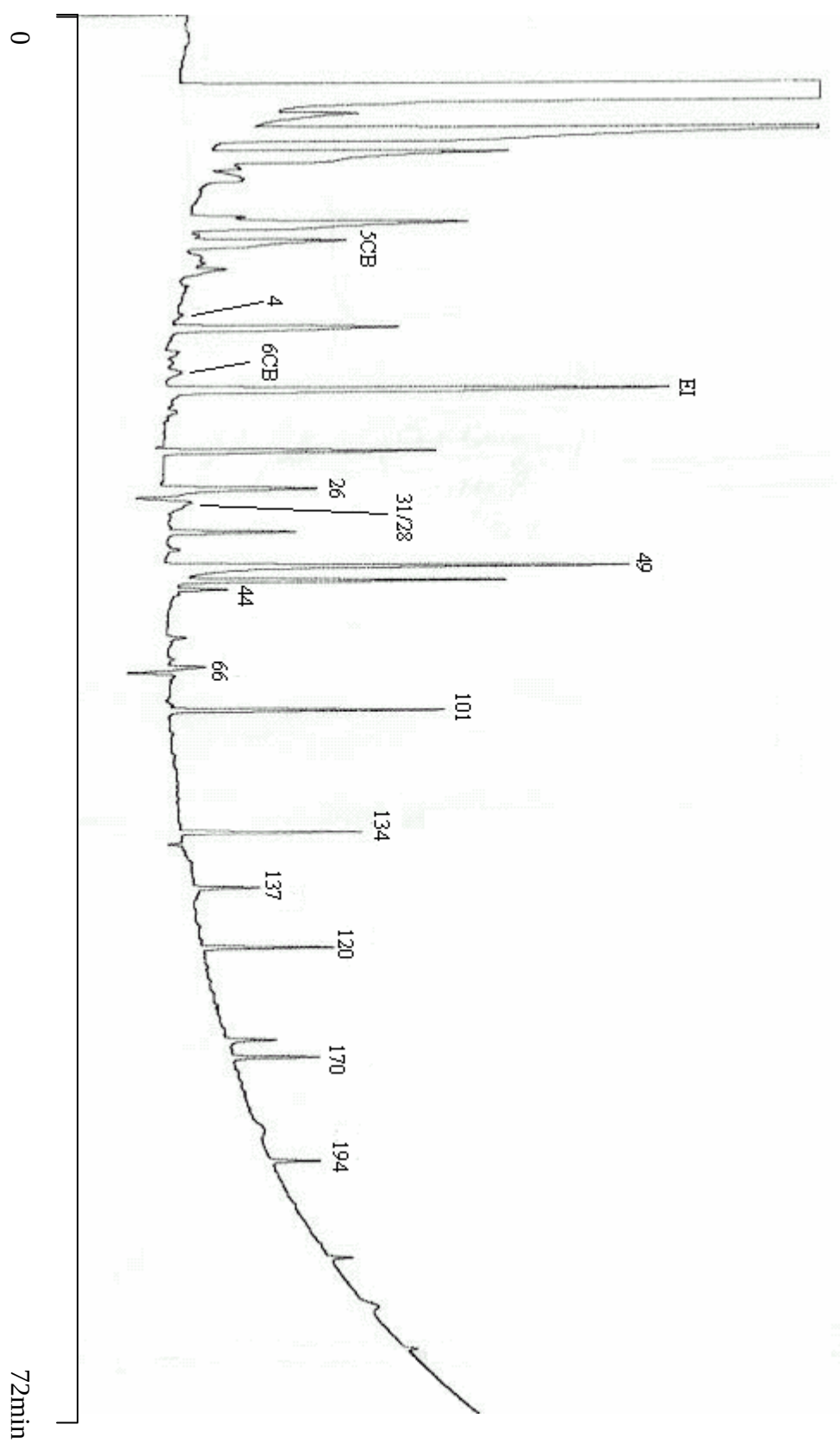


Fig. 3. 12. Chromatogramme GC/ECD de l'échantillon E1 + simazine (E1 +E1) utilisé pour l'analyse quantitative.

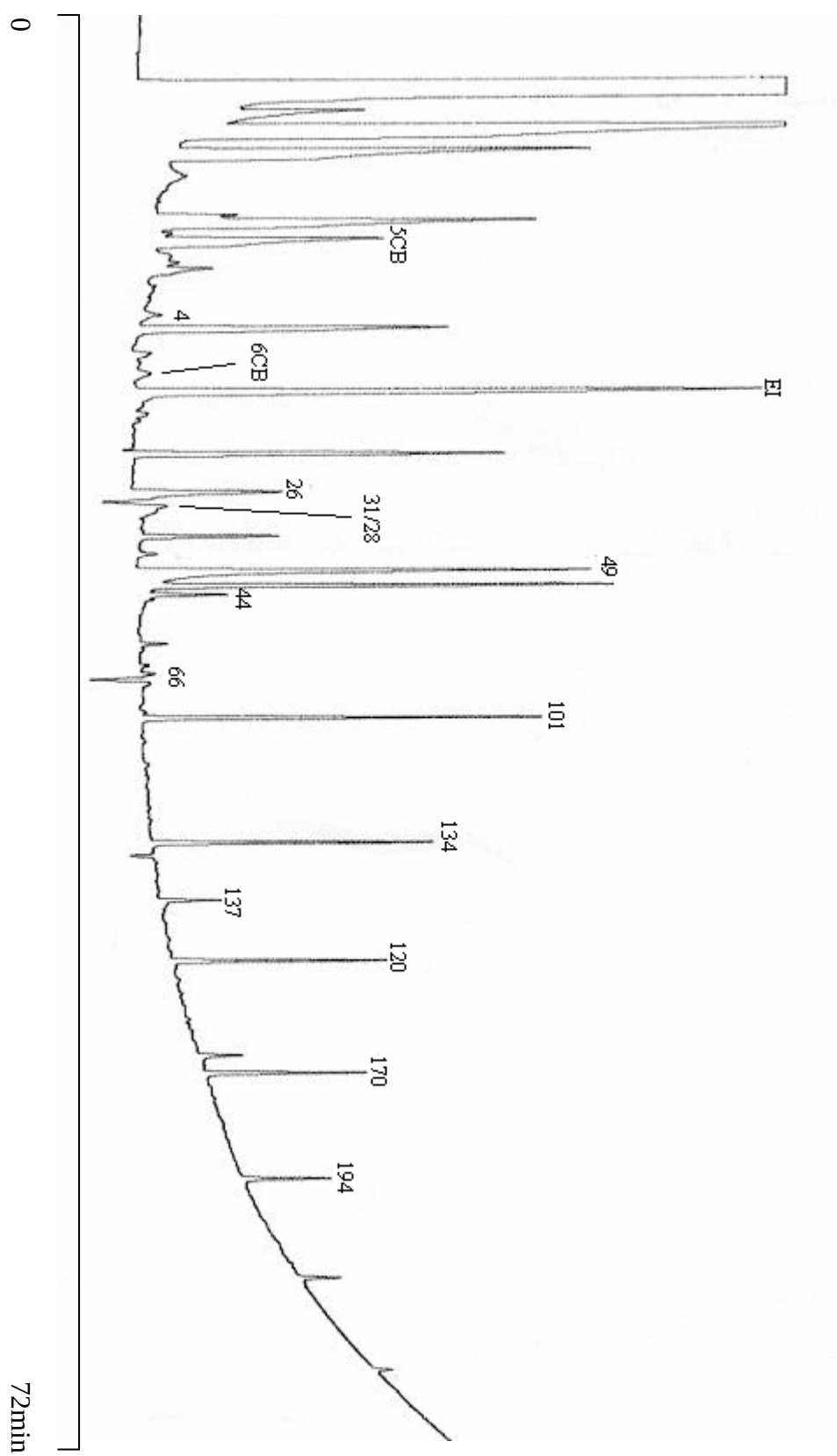


Fig. 3. 13. Chromatogramme GC/ECD de l'échantillon E2 + simazine (E2 +EI) utilisé pour l'analyse quantitative.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Douze congénères de PCBs dans l'atmosphère de la décharge municipale de Oued Smar ont été identifiés. Cette identification a été confirmée par la méthode d'ajout et par GC/MS en mode impact électronique. Pour cette dernière, les chromatogrammes en courant ionique total des échantillons E1 et E2 ont été confrontés à ceux des étalons Arochlors injectés dans les mêmes conditions chromatographiques et durant la même journée.

Généralement les PCBs présents dans l'aérosol atmosphérique sont introduits dans l'air soit :

- Par contamination directe, par les mélanges commerciaux des PCBs (Arochlor, Askarel...) utilisés dans les différents domaines et leur combustion incomplète.
- Par l'incinération des déchets contenant les alcanes poly-chlorés.

Parmi les résultats intéressants obtenus au cours de ce travail, nous avons noté la différence entre les profils de distribution de PCBs observés dans la décharge municipale de Oued Smar et ceux des Arochlors. Ceci conduirait à attribuer l'origine de ces polluants persistants à la combustion incomplète des alcanes poly-chlorés contenus dans les déchets organiques déposés dans la décharge.

Il est à remarquer que tous les congénères des PCBs identifiés dans l'échantillon de l'automne sont identiques à ceux de l'hiver, ce qui explique la constance de la source d'émission durant les deux périodes.

Parmi les douze PCBs identifiés dans la décharge (Tableau 9), six congénères sont des mono-ortho-polychlorobiphényles, appelés PCBs à structure coplanaire. Ces espèces ont un degré de toxicité très élevé similaire aux dioxines et aux furannes.

En plus des douze congénères identifiés, nous avons mis en évidence la présence de deux composés aromatiques halogénés toxiques ; le pentachlorobenzène (5CB) et l'hexachlorobenzène (6CB) avec des temps de rétention respectivement 11.890 et 18.890 min.

L'histogramme de la Fig. 14 montre que parmi les douze PCBs identifiés, les congénères numéro 26, 49, 101, 134 et 120 sont les plus abondants. Le congénère numéro 49 (2,2',4,5'-Tétrachlorobiphényles) est majoritaire en automne et en hiver (28,1% et 19,9%, respectivement). Par contre, le congénère minoritaire dans les deux périodes est le PCB 4 (2,2'-Dichlorobiphényles) avec des pourcentages inférieurs à 1 %.

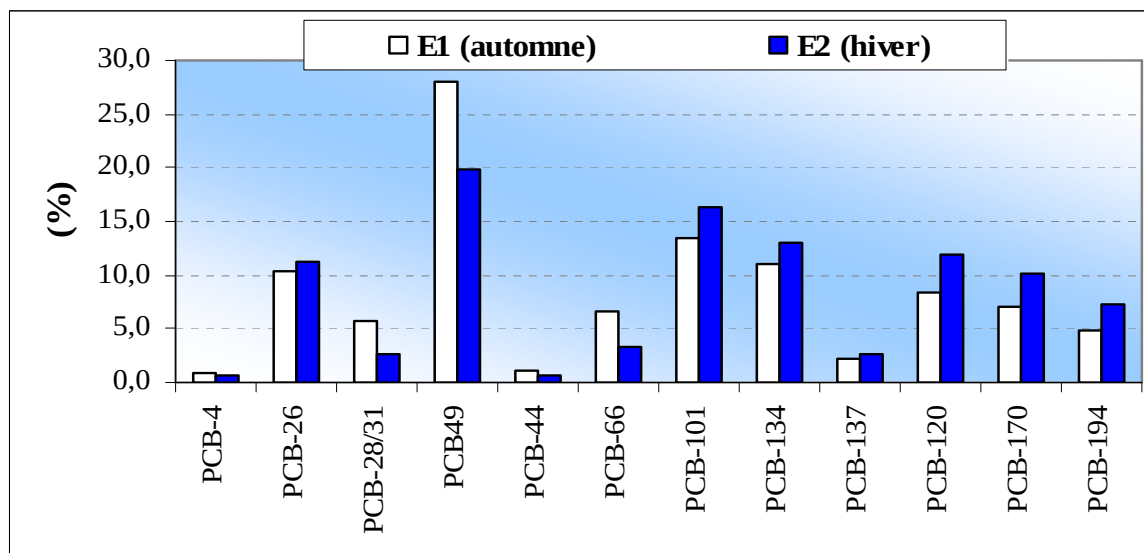


Fig. 3.14. Analyse semi-quantitative par congénères.

En terme des pourcentages relatifs des PCBs par famille d'homologues (Fig. 15), la famille des tétra-chlorobiphényle est prédominante en automne et la famille des penta en hiver.

Nous remarquons par ailleurs que la concentration des PCBs diminue en augmentant le degré de chloration à partir de la famille de tétra-chloro-biphényle pour E1, et à partir de penta-chlorobiphényle pour E2.

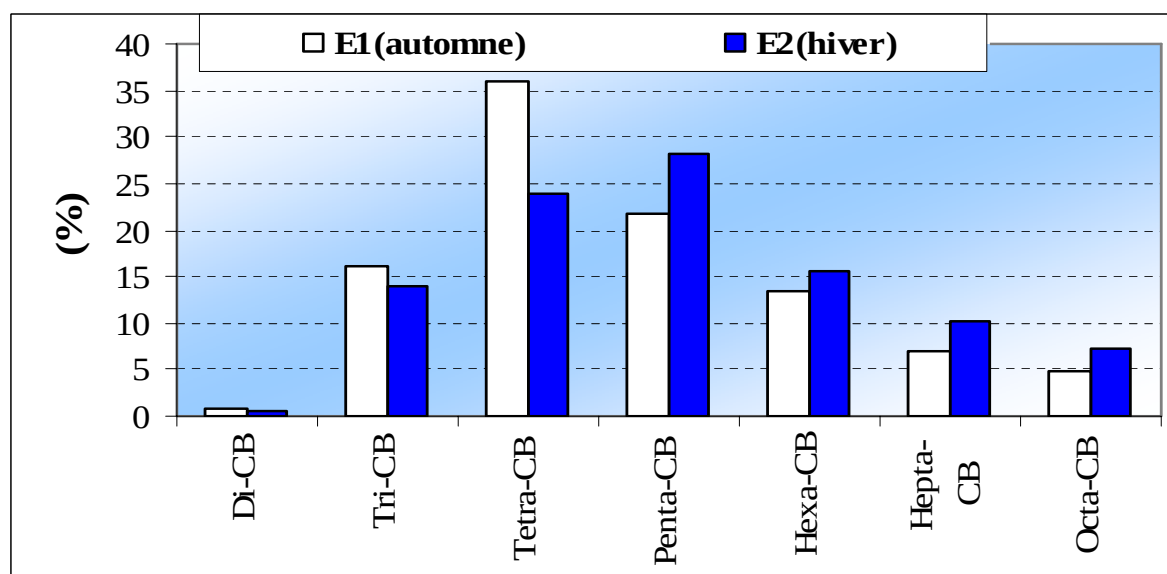


Fig. 3.15. Analyse semi-quantitative par homologues.

L'échantillon de l'automne est plus riche en PCBs légers que celui de l'hiver. Cette discrimination en poids moléculaire peut être expliquée par les processus de volatilisation liés à la température de l'atmosphère (température moyenne durant l'échantillonnage de l'automne Max 27,3°C, Min 14,8°C, et Max 20,5°C, Min 08,0 °C durant l'échantillonnage de l'hiver).

La détermination quantitative des teneurs atmosphériques en PCBs dans la décharge municipale de Oued Smar (Tableau 10) a montré que la concentration totale des PCBs en hiver (21,6 pg/m³) est largement supérieure à celle enregistrée en automne (14,5 pg/m³).

Selon les données de l'Office National de la Météorologie de Dar-El-beida (O.N.M), à l'inverse de l'hiver 2003, fortement ensoleillé, l'automne 2002 a connu une forte pluviométrie (11mm durant la période de l'échantillonnage). Alors que la température de l'atmosphère influe négativement sur la concentration des PCBs les plus légers (di, tri, tétra-chlorobiphényle) par volatilisation, la pluie influe positivement sur la concentration totale des PCBs dans l'air, du fait que les sols humides empêchent le soulèvement des particules par le vent (phénomène de précipitation et de déposition).

IV. CONCLUSION

Ce travail constitue la première étude en Algérie sur l'analyse des PCBs associés aux aérosols contenus dans l'atmosphère de la décharge municipale de Oued Smar.

La concentration totale de ces polluants est largement supérieure à celle trouvée dans certains sites européens et elle est plus basse que celle enregistrée dans d'autres sites urbains, ruraux et industriels de l'Asie ou de l'Amérique du sud.

La source essentielle de PCBs dans l'atmosphère de cette décharge est l'auto-combustion incomplète et non contrôlée de différents déchets riches en alcanes polychlorés.

Les PCBs sont des composés tellement dangereux que leur utilisation est interdite dans plusieurs pays. Ces polluants persistants sont capables de donner lieu à des substances extrêmement toxiques, tels que: les polychlorobenzodioxines (dioxines) et les polychlorobenzofuranes (furanes) lors de leur dégradation thermique. Pour réduire la présence de tels polluants dans l'air, des mesures réglementaires doivent être prises en interdisant l'utilisation, le stockage et le déchargement des substances polychlorées.

Références

- [1] F. Wania et G.L. Daly, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 5581-5591.
- [2] S. Jensen et G. Widmark. "Pesticide analysis- presence of polychlorinated biphenyls at residue analysis of biological samples". Université de stockholm, Suede. Rapports non publiés.
- [3] M.P. Brown, M.B. Werner, R.G. Soan et K.W. Simpson. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**, 656-661.
- [4] P.D. Capal et S. J. Eisereich, *J. Great. Lakes Res.*, 1985, **11**, 447-461.
- [5] H.R. Buser et M. D. Muller, *Environ. Sci. Technol.*, 1986, **20**, 730-735.
- [6] P.V. Doskey et A.W. Andren, *J. Great Lakes Res.*, 1981, **7**, 15-20.
- [7] T.F. Bidleman, U. Wideqvist, B. Jansson et R. Soderlund, *Atmos. Environ.*, 1987, **21**, 641-654.
- [8] T.J. Murphy et C.P. Rzeszutko, *J. Great. Lakes Res.*, 1977, **3**, 305-312.
- [9] T.J. Murphy et A.W. Schinsky, *J. Great. Lakes Res.*, 1983, **9**, 92-96.
- [10] P. Ruokojarvi, J. Ruuskanen, M. Ettala, P. Rahkonen et J. Tarhanen, *Chemosphere*, 1995, **31**, 3899-3908.
- [11] S.J. Harrad, A.P. Sewart, R. Alcock, R. Boumphrey, V. Burnett, R. Duarte-Davidson, C. Halsall, G. Sanders, K. Waterhouse, S. R.Wild et K.C. Jones, *Environ. Pollut.*, 1994, **85**, 131-146.
- [12] C. Backe, P. Larsson et C. Agrell, *Sci. Tot. Environ.*, 2002, **285**, 117-132.
- [13] S. Safe et M. Mullin, *J. Agr. Food Chem.*, 1985, **33**, 24-29.
- [14] H.R. Buser et C. Rappe, *Chemosphere*, 1979, **8**, 157-174.
- [15] H. Kaupp et M.S. McLachlan, *Chemosphere*, 1999, **38**, 3411-3421.
- [16] G. Robert, M. Lee et K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 705-712.
- [17] M. Mandalakis et E.G. Stephanou, *Environ. Toxicol., Chem.*, 2002, **21**, 2270-2275.
- [18] M. Mandalakis, M. Tsapakis et E.G. Stephanou. *J. Chromatogr. A*, 2001, **925**, 183-196.
- [19] M. R. Criado, I. R. Pereiro et R. C. Torrijos. *J. Chromatogr. A*, 2003, **985**, 137-145.
- [20] M.D. Erickson. Analytical chemistry of PCBs. Deuxième édition 1997.
- [21] CHROMPACK, CP-SCAN VIEW, revision 2.00 Automne 1996.
- [22] J. Tranchant, « Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse », 4^{ème} édition 1995.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES METAUX LOURDS PARTICULAIRES PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)

I. INTRODUCTION

La dénomination << métaux lourds >> représente selon les auteurs, un éventail d'éléments parfois variables. Pendant longtemps, deux notions étaient le plus souvent prises en compte :

- une notion de densité : $d > 5 \text{ kg/dm}^3$
- une notion de toxicité incluant parfois des éléments légers (Al, Be...).

La définition proposée au cours du congrès de Heidelberg de Septembre 1983 inclut ces deux notions en les associant dans une classification en trois groupes basés sur l'activité et la toxicité biologique des éléments et sur leur chimie :

- classe A: affinité pour l'oxygène
- classe B : affinité pour le soufre
- classe intermédiaire : entre les deux.

La toxicité étant croissante de la classe A à la classe B, et le terme "métaux lourds" désigne les métaux et métalloïdes toxiques indépendamment de leur densité. Parmi Les métaux lourds étudiés ici, le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le nickel (Ni) sont classés comme des métaux potentiellement toxiques. Ces derniers sont présents dans les particules atmosphériques issues de l'incinération des déchets, principalement sous forme de métal lourd à l'état élémentaire ainsi que les formes chlorées, oxydées, et soufrées. Par exemple le cadmium particulaire se trouve sous quatre formes (même chose pour le plomb et le nickel) :

- Cd (cadmium métallique)
- Cd Cl₂ (chlorure de cadmium)
- Cd O (oxyde de cadmium)
- Cd SO₄ (sulfate de cadmium)
- Cd S (sulfure de cadmium)

La présence des métaux lourds résulte de deux types de processus. Les processus naturels composés principalement de la remise en suspension des particules par le vent, des émissions foliaires, de l'activité volcanique, des aérosols marins. Les processus anthropiques sont à l'origine d'importantes émissions de polluants dans l'environnement et prennent progressivement le pas sur l'origine naturelle [1].

D'après une étude sur les émissions de métaux lourds en Europe [1,2], les sources anthropiques majeures sont les usines thermiques, la combustion de fioul, la combustion d'essence, la production primaire de métaux non ferreux et l'incinération d'ordures ménagères.

Sous l'effet de la température, les métaux lourds contenus dans les déchets se volatilisent, ils subissent une série de réactions d'oxydation et autres réactions avec le HCl, les SO_x , pour former [3] :

- ◆ des halogènes (chlorure, fluorures, bromures, iodures) de métal considéré;
- ◆ des oxydes métalliques;
- ◆ des sulfates et sulfures métalliques;
- ◆ des dérivés organiques (produits d'une combustion incomplète).

Ces composés volatiles peuvent se retrouver tels quels dans les fumées, se décomposer sous l'action de la chaleur, ou se fixer à la surface des particules en suspension et des cendres volantes. Sous l'effet de la chaleur, la décomposition de ces polluants donne lieu à l'émission :

- de fumées toxiques du métal élémentaire,
- de HCl,
- de SO_2 ,
- de H_2S .

A la bonne concentration, de nombreux métaux sont essentiels à la vie et remplissent plusieurs fonctions importantes dans le cadre des processus biologiques. Lorsqu'ils sont présents en quantité excessive, ces mêmes métaux pénètrent dans le corps, soit par voie respiratoire lors d'inhalation de poussières ou d'aérosols, soit par ingestion de nourriture ou de boissons contaminées. Ils présentent un potentiel toxique élevé. Ils sont détectés dans le sang et les urines et s'accumulent dans le foie et les reins. Par exemple :

- Le plomb est connu pour sa toxicité neurologique. Il peut provoquer des troubles de développement cérébral et s'attaquer au système nerveux central. L'empoisonnement aigu se manifeste par une anémie bénigne qui s'accompagne des effets et symptômes tels que : fatigue, irritabilité, maux de tête, pâleur, dommages cérébraux et arrêt cardiaque.
- Le cadmium a une grande affinité pour les groupements Thiols (SH) ou SH_2 d'où une aptitude à se lier avec les protéines soufrées de l'organisme. Il trouble l'approvisionnement énergétique cellulaire et diminue la synthèse des protéines ainsi que la formation d'anticorps. Il est responsable de troubles hépato-digestifs, sanguins, rénaux, osseux et

nerveux. De plus, les oxydes, les chlorures, les sulfures et les sulfates de cadmium sont classés cancérigènes.

- Le nickel est un oligo-élément indispensable à l'organisme, mais à doses élevées il devient toxique. En effet, pour les personnes sensibles, il peut entraîner une allergie par contact avec la peau ou par sa présence dans la nourriture, entraînant des manifestations cutanées et respiratoires (asthmes). De plus, la cancérogénicité du nickel est liée principalement aux Ni_3S_2 disulfure de trinickel et $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (tétracarbonyl de nickel).

Dans ce chapitre, 7 métaux lourds particuliers (Cadmium, Plomb, Nickel, Cuivre, Chrome, Zinc et Fer) issus de la décharge municipale de Oued Smar sont étudiés durant la période allant du mois de Mars 2003 au mois d'Août 2003. Afin de mener une étude comparative entre les métaux issus de la combustion des déchets et les métaux d'origine automobile, trois campagnes de prélèvement ont été réalisées :

- Une sur l'autoroute à hauteur de Réghaia (Décembre 2003)
- Une sur la route nationale N°5 à Réghaia (Décembre 2003)
- Une sur la décharge municipale de Oued Smar (Janvier 2004).

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Description des sites

Les prélèvements des métaux lourds particuliers ont été effectués à 10 m à partir de la route nationale N°5 et l'autoroute et à 3 m au dessus du sol. Le même site de prélèvement décrit dans le chapitre II est utilisé pour collecter les échantillons à Oued Smar.

II.2. Echantillonnage

Les particules en suspension dans l'air ambiant sont prélevées en utilisant le même principe d'échantillonnage décrit dans le chapitre II.

II.3. Extraction

Les composés inorganiques contenus dans les aérosols sont extraits par chauffage à reflux à 150 °C durant deux heures avec un mélange acide chlorhydrique-acide nitrique (HCl-HNO_3 , 2:1 v/v, 12 mL. Les extraits obtenus sont dilués avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un volume de 25 mL.

II.4. Analyse

L'analyse des échantillons a été effectuée par un spectromètre d'absorption atomique (SAA) de type Varian 110, opérant avec une flamme air-acétylène. Les conditions opératoires pour chaque élément sont rapportées dans le Tableau 1. Les courbes d'étalonnage utilisées pour l'analyse quantitative sont représentées dans la Fig. 1.

Tableau 4.1. Conditions opératoires.

	Longueur d'onde de l'irradiation (nm)	Gamme d'étalonnages (mg/L)
Pb	217,0	1.0, 5.0, 10.0
Cd	228,8	0.5, 1.0, 2.0
Ni	232,0	0.5, 1.0, 2.0
Cu	324,8	0.5, 1.0, 2.0
Cr	425,4	1.0, 2.5, 5.0
Zn	213,9	0.5, 1.0, 2.0
Fe	248,3	0.5, 1.0, 2.0

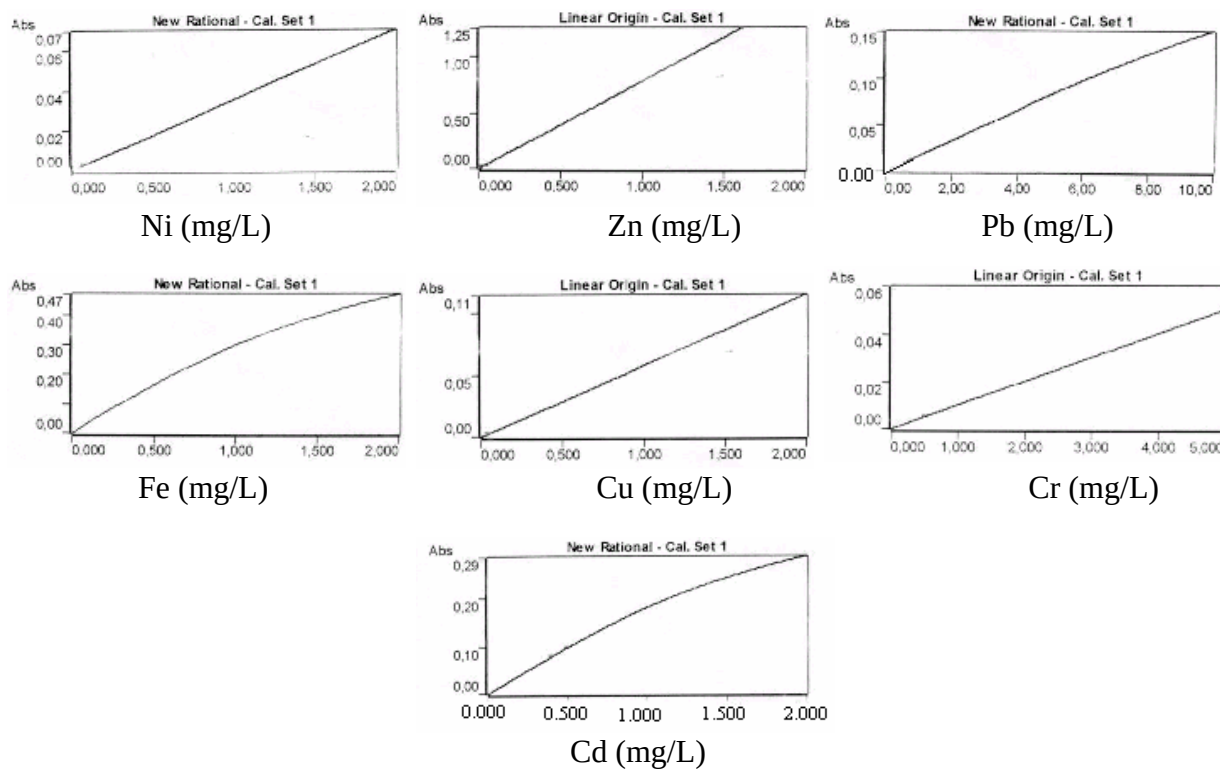


Fig. 4.1. Courbes d'étalonnages utilisées pour le dosage des métaux lourds.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. 1. Les métaux issus de la décharge

Les sept métaux étudiés dans cette partie sont présents dans les particules soit à l'état métallique (M) ou oxydé, soufré (MO, MO₂, MS...). La spectrométrie d'absorption atomique ne permet pas de distinguer l'état de ces métaux (métallique, oxydé ou soufré).

La combustion des déchets ménagers ou industriels entraîne l'émission de fumées, de cendres et de fines particules sur lesquelles peuvent être adsorbés les métaux lourds ou leurs dérivés oxydés ou soufrés.

Ces composés peuvent exister dans les déchets sous diverses formes : soudures de boîtes de conserves, batteries, câbles électriques, rebuts électroménagers, de caoutchouc, de plastiques, d'encres d'impression, de produits textiles etc...

Les concentrations moyennes mensuelles des métaux lourds enregistrées à Oued Smar durant la période allant du mois de Mars au mois d'Août 2003 sont consignées dans le Tableau 2.

Tableau 4.2. Concentrations moyennes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mensuelles des métaux lourds
(Mars-Août 2003).

	Mars	Avril	Mai	Juin	juillet	Août	Moyen
Pb	n.d	0,007	n.d	n.d	0,186	0,434	0,105
Cd	0,193	0,216	0,316	0,221	0,114	0,1	0,193
Ni	0,146	0,053	0,061	0,039	0,33	0,154	0,131
Cr	0,761	0,87	1,627	1,367	2,691	3,143	1,743
Cu	0,293	0,585	0,529	0,503	0,195	0,131	0,373
Zn	0,13	0,063	0,193	1,222	0,994	1,905	0,751
Fe	0,022	n.d	n.d	n.d	2,55	2,28	0,809

n.d. Non détecté.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a édicté en 1987 des recommandations en matière de qualité de l'air pour la protection de la population [4]. Dans le cas du plomb, la valeur guide qu'il est souhaitable de ne pas dépasser est de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle,

cette valeur a été fixée de sorte que la plombémie soit inférieure à 200 $\mu\text{g/l}$ pour 98 % de la population générale. Cette valeur a été révisée en 2000 où la valeur guide du plomb dans l'air a été fixée à 0,5 $\mu\text{g/m}^3$ en moyenne annuelle pour que la plombémie soit inférieure à 100 $\mu\text{g/l}$ pour 98 % de la population générale [5].

La concentration du plomb dans l'aérosol issu de la décharge municipale de Oued Smar varie entre 0,007 $\mu\text{g/m}^3$ au mois d'Avril et 0,434 $\mu\text{g/m}^3$ au mois d'Août. Notons que la teneur du plomb est au-dessous de la limite de détection aux mois de Mars, Mai, et Juin. La norme proposée par l'OMS est largement respectée durant toute la période de cette étude.

Les résultats obtenus ici sont similaires à ceux obtenus en Italie (Bari, 0.05 à 0.2 $\mu\text{g/m}^3$) [6], en Chine et au Japon (0.149 à 0.207 $\mu\text{g/m}^3$ en Chine et de 0.07 à 0.173 $\mu\text{g/m}^3$ au Japon) [7] et de 0.011 à 0.262 $\mu\text{g/m}^3$ au Chili [8].

Le CRIC (Centre de Recherche International sur le Cancer) a déterminé qu'il y a suffisamment de preuves chez l'homme quant à la cancérogénicité du cadmium et de ses composés. Il s'avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes. Il a classé le cadmium et ses composés dans la classe 1 (cancérogène pour l'homme) [9], la valeur guide proposée par l'OMS pour le cadmium dans l'air est de 5 ng/m^3 .

La teneur en cadmium enregistrée à Oued Smar est très élevée par rapport à la valeur guide, elle varie de 0,1 $\mu\text{g/m}^3$ au mois d'Août à 0,316 $\mu\text{g/m}^3$ au mois de Mai (elle dépasse 20 à 60 fois la norme internationale). La concentration du cadmium adsorbé sur les particules ayant un diamètre inférieur à 10 μm varie entre 0,3-1,0 ng/m^3 dans la capitale de l'Italie, entre 0,2- 0,7 ng/m^3 pour les zones rurales [10] et entre 0,098 – 1,05 ng/m^3 en Finlande [11].

La concentration du nickel varie entre 0,039 $\mu\text{g/m}^3$ au mois de Juin à 0,154 $\mu\text{g/m}^3$ au mois d'Août. Aucune valeur guide n'est recommandée par l'OMS, du fait que les composés de nickel sont très cancérogènes. Sur la base des études épidémiologiques, l'US EPA a classé la poussière de nickel comme cancérogène de la classe A et a placé le nickel dans la troisième position parmi 55 substances évaluées selon leur pouvoir cancérogène [12]. La concentration du nickel et de ses composés dans l'air autour d'une centrale électrique en Espagne varie entre 0,5 à 4 mg/m^3 [13]. Dans la capitale du Chili, la concentration moyenne varie entre 0,001 et 0,035 $\mu\text{g/m}^3$ [8].

Généralement le chrome est présent dans les particules atmosphériques de diamètre 1,5– 1,9 μm [14] sous plusieurs formes, le Cr (VI) est considéré comme toxique et cancérogène pour l'homme, par contre le Cr (III) est nécessaire au corps humain. La concentration moyenne du Cr et de ses composés issus de la décharge varient entre 0,76

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ au mois de Mars et $3,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au mois d'Août. Ces valeurs sont largement supérieures à celles enregistrées dans les pays européens (régions éloignées : $0 - 0,003 \mu\text{g}/\text{m}^3$, zones urbaines : $0,004-0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$, et zones industrielles : $0,005-0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [15]. Aucune valeur guide n'est recommandée par l'OMS. Notons qu'une concentration moyenne de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ du Cr (VI) provoque un grand risque pour la santé humaine.

La Fig. 2 montre le profil de distribution des concentrations moyennes mensuelles des métaux lourds de la décharge municipale de Oued Smar adsorbés sur des particules de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$. Une prédominance du chrome et de ses composés a été enregistrée durant les 6 mois de l'étude. La concentration moyenne du fer est inférieure à la limite de détection pour tous les échantillons prélevés durant la période Avril –Juin. Par contre, ce métal est présent avec des concentrations élevées par rapport aux autres éléments ($2,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au mois de Juillet et $2,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au mois d'Août) dans les échantillons de Juillet et Août.

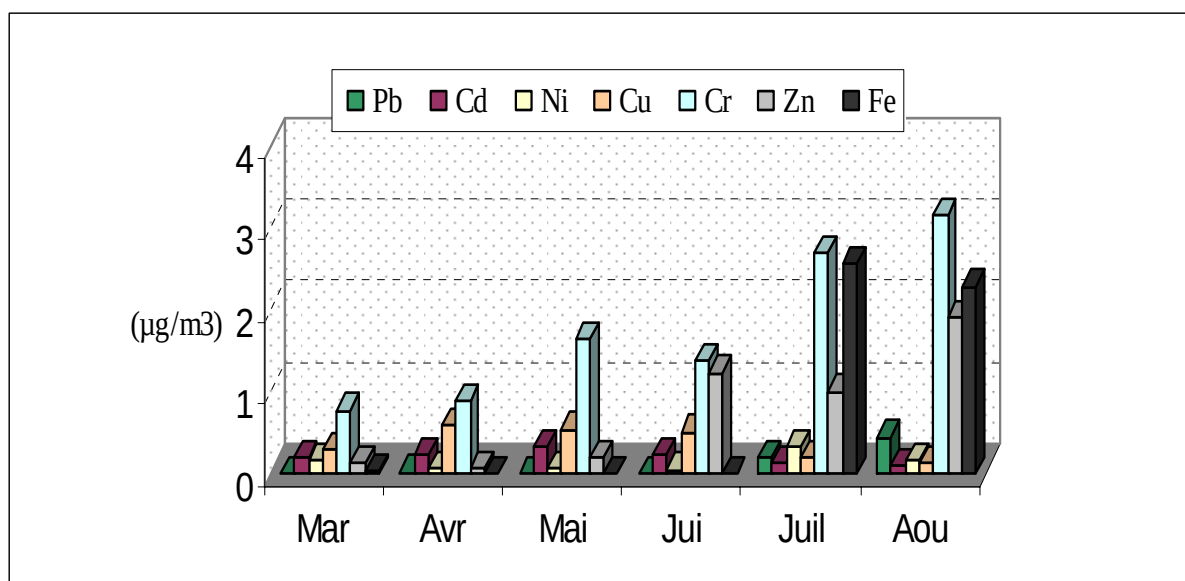


Fig. 4.2. Profil de distribution des concentrations moyennes mensuelles des métaux lourds (Oued Smar, 2003)

La concentration du zinc varie entre $0,063 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au mois d'Avril et $1,905 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au mois d'Août. Cette concentration est attendue en raison de la large utilisation du zinc pour la galvanisation des métaux ferreux. De plus, l'oxyde de zinc (ZnO) est utilisé dans la fabrication de peintures, de produits à base de caoutchouc, de plastiques, d'encre d'impression, de produits textiles, de cosmétiques, de savons et de produits pharmaceutiques (le zinc est

naturellement présent dans notre organisme et représente le deuxième oligo-élément après le fer).

La distribution moyenne des concentrations totales des métaux lourds particuliers dans l'atmosphère de Oued Smar est montrée dans la Fig. 3. D'après cette figure nous remarquons que l'aérosol issu de la décharge municipale, suite à l'incinération non contrôlée de différents déchets ménagers et industriels, est riche en composés de chrome, zinc et fer. Les métaux les plus toxiques (cadmium, nickel et plomb) sont minoritaires. Le cadmium représente 5 % du total et le plomb et le nickel représentent uniquement 3 % chacun .

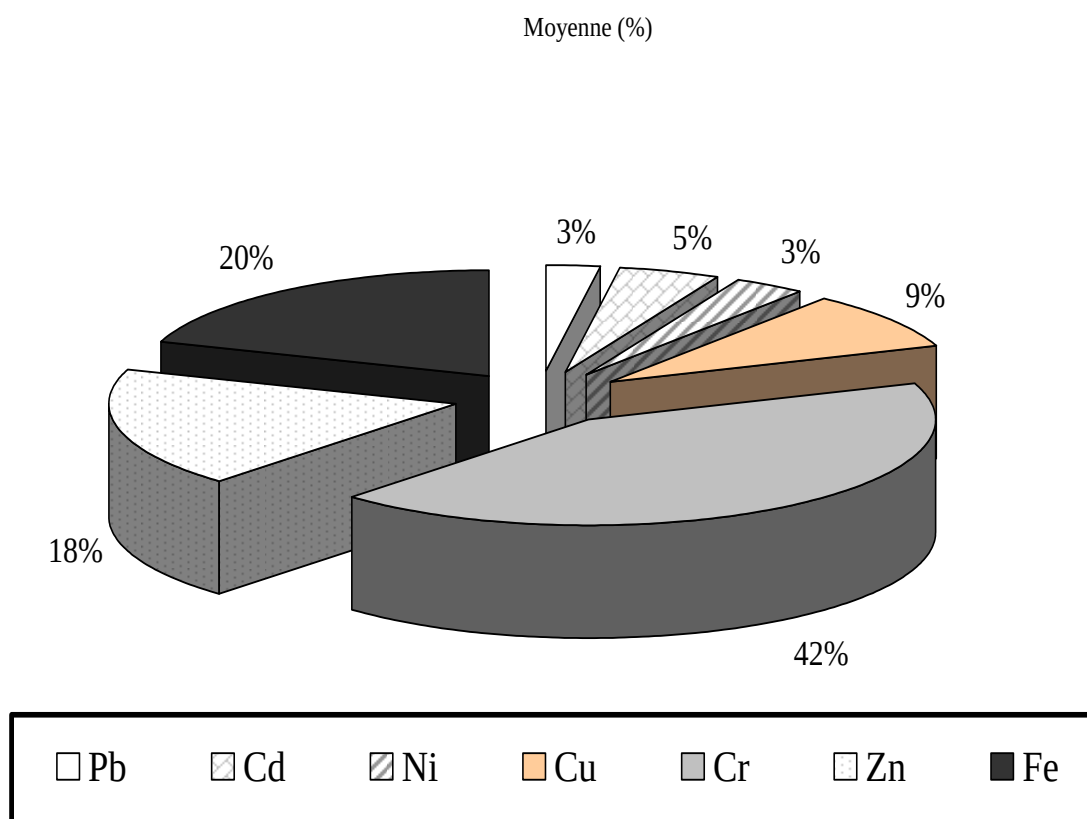


Fig. 4.3. Distribution moyenne des concentrations totales des métaux lourds issus de la décharge municipale de Oued Smar (moyenne Mars-Août 2003).

Un modèle de dispersion pour l'évaluation de pollution atmosphérique au voisinage de la décharge municipale de Oued Smar a été appliquée par Aoudia [16]. Les concentrations estimées sont très importantes par rapport à celles déterminées dans notre étude (Tableau 3).

Tableau 4.3. Comparaison entre les concentrations des métaux lourds estimées par l'application d'un modèle ATDL (Atmospheric Turbulence and Diffusion Laboratory) et celles déterminées dans notre étude (décharge municipale de Oued Smar).

Métaux	Concentration estimée à 1 km ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) [15]	Concentrations moyenne (Mars/Août 2003) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Plomb	3020	0,105
Cadmium	340	0,193
Chrome	750	1,743
Cuivre	1510	0,373
Zinc	23500	0,751

III.2. Comparaison entre la source automobile et la décharge.

Le Tableau 4 résume les concentrations moyennes des métaux lourds adsorbés sur les particules issues de l'automobile dans l'autoroute et la route nationale N° 5 de Réghaia durant respectivement, la troisième et la quatrième semaine du mois de décembre 2003 ainsi que celles provenant de la décharge municipale de Oued Smar durant la première semaine du mois de Janvier 2004.

Tableau 4.4. Concentrations moyennes (hebdomadaires) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des métaux lourds (Décembre 2003-Janvier 2004).

	Autoroute (Décembre 2003)	RN°5 (Décembre 2003)	Décharge (Janvier 2004)
Pb	0,729	0,587	n.d
Cd	0,06	0,067	0,212
Ni	0,178	0,177	0,001
Cu	0,046	n.d	0,845
Zn	1,956	2,464	6,915
Fe	2,867	3,126	n.d

Les émissions de plomb à l'échappement des véhicules à essence sont expliquées par l'incorporation d'additifs dans les carburants, à base d'alkyles de plomb. L'intérêt est d'augmenter l'indice d'octane des essences afin de permettre aux moteurs de fonctionner avec

des taux de compression élevés, sans risque de détonation du mélange air-essence. Rappelons que la concentration de plomb tétraéthyle ($\text{Pb}[\text{C}_2\text{H}_5]_4$) dans l'essence, égale à 1,3 g Pb/L dans les années 1960, a été limitée à 0,64 g/L en 1975 puis à 0,15 g/L en juin 1991[17].

La plus grande partie du plomb émis par l'échappement des véhicules à essence est sous forme particulaire et de nature inorganique.

La forte densité sur l'autoroute en comparaison avec la route nationale est derrière la concentration un peu élevée du plomb au voisinage de l'autoroute ($0,729 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'autoroute et $0,587 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la route nationale). Nous remarquons également que les concentrations enregistrées dépassent la valeur guide proposée par l'OMS.

La concentration de cadmium dans la décharge ($0,212 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est trois fois plus grande que celle enregistrée pour la source automobile ($0,060 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la route nationale, $0,067 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'autoroute).

Les profils de distributions des six métaux lourds particuliers étudiés sont présents dans la Fig. 5. Au premier regard, nous remarquerons que le profil de distribution des métaux lourds issus du trafic automobile dans l'autoroute est identique à celui de la route nationale N°5. Par contre, le profil de distribution des métaux issus de la décharge municipale de Oued Smar est différent de celui obtenu dans la source automobile.

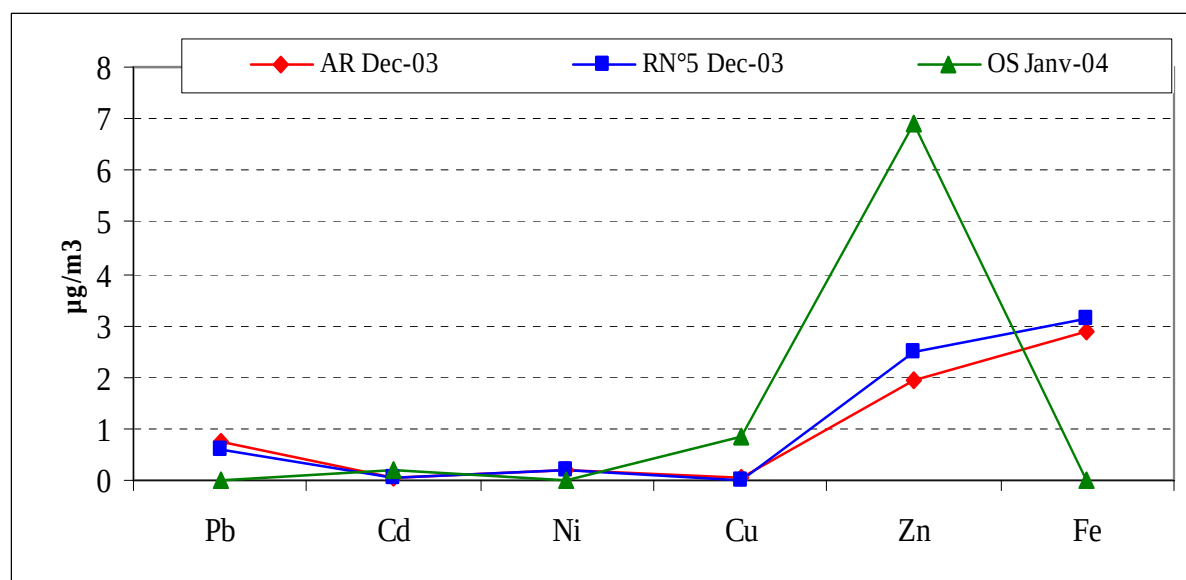


Fig. 4.4. Profils des concentrations hebdomadaires des métaux lourds particuliers (Autoroute 3^{ème} semaine, route nationale 4^{ème} semaine de Décembre 2003, Oued Smar 1^{ère} semaine de Janvier 2004)

IV. CONCLUSION

Pour la première fois en Algérie, les métaux lourds adsorbés sur les aérosols issus de la décharge municipale de Oued Smar et sur les aérosols issus du trafic automobile ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique.

L'incinération de différents rejets ménagers et industriels dans la décharge municipale de Oued Smar a conduit à une contamination non négligeable de l'atmosphère par les métaux lourds. Les concentrations moyennes mensuelles des métaux très toxiques (nickel et cadmium), à l'exception du plomb, dépassent la valeur guide proposée par l'OMS.

Les profils de distribution des métaux lourds issus de l'incinération des déchets et de la circulation automobile sont différents. Ceux-ci pourraient servir comme indicateurs de l'origine des aérosols.

Références

- [1] J.M. Pacyna. « Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. Toxic metals in the atmosphere. Edited by J.O. Nriago, C.I. Davidson. John Wiley and sons. Inc. 1986.
- [2] J.M. Pacyna. *Atmos. Environ.*, 1984, **18**, 41-50.
- [3] Les polluants et les techniques d'épuration des fumées. Technique & Documentaion, 1998.
- [4] Air Quality Guidelines for Europe, 1987. WHO Regional Publications. European. Series N°23 ISBN 92-890-1114-9.
- [5] Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, 2000. WHO Regional Publications. European. Series N°91 ISBN 92-890-1358-3.
- [6] P. Bruno, M. Caselli, G. D. Gennaro, M.D. Rienzo, P. Ielpo et D. Manigrassi, *Annal. Chim.*, 2002, **92**, 815-824.
- [7] I. Mori, M. Nishikawa, T. Tanimura et H. Quan, *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 4253-4263.
- [8] J. Celis, R. Morales, C. Zaror, J. Inzunza, R. Flocchini et O. Carvacho, *J. Chil. Chem. Soc.*, 2003, **48**, 49-55.
- [9] Beryllium, cadmium, mercury, and exposure in the glass manufacturing industry. Lyons, International Agency for Research on Cancer, 1993 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 58).
- [10] L. Morselli, L. Barilli, P. Olivieri, M. Cecchini, R. Aromolo, V.D. Carlo, R. Francaviglia, et L. Gataleta. *Annal. Chim.*, 1999, **89**, 739-746.

- [11] K. Oravisjärvi, K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinänen et J. Ruuskanen. *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 1013- 1022.
- [12] INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM (IRIS). Reference concentration (RfC) for inhalation exposure for nickel refinery dust. Cincinnati, OH, US Environmental Protection Agency (Avril 1987).
- [13] X. Querol, A.Alastuey, J.A. Puigercus, E. Mantilla, C.R. Ruiz, A. Lopez-Soler, F. Plana, et R. Juan. *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 719-731.
- [14] Health assessment document for chromium. Research Triangle Park, NC, United States Environmental Protection Agency, 1984 (Final report No. EPA600/8-83-014F).
- [15] LAHMANN, E. ET AL. Heavy metals: identification of air quality and environmental Problems in the European Community, Vol. 1 & 2. Luxembourg, Commission of the European Communities, 1986, (Report No. EUR 10678 EN/I and EUR 10678 EN/II).
- [16] M. Aoudia., *Pollut. Atmos.*, 1994, 102-116.
- [17] Aspects analytiques du plomb dans l'environnement. Technique & Documentaion, Edition Lavoisier 1996.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail constitue une suite des recherches entamées par notre laboratoire sur la connaissance de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique. En plus de la fraction organique hydrocarbonée et polychlorée particulaire, cette étude s'étend sur la fraction inorganique.

Les analyses en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) opérant en mode SCAN et SIM des échantillons d'aérosols collectés à Oued Smar a permis l'identification et la quantification de plus de 80 composés organiques adsorbés sur des particules de diamètre interne inférieure à 10 μm (PM_{10}) (19 *n*-alcanes (C_{16} - C_{34}), 22 acides *n*-alcanoïques (A_{12} - A_{30}), 33 HAPs, ainsi que 7 N-HAPs). L'évolution saisonnière de ces polluants organiques a été suivie tout au long de la période allant de Août 2002 à Février 2003.

Les profils de distribution des alcanes aliphatiques ont montré que ceux-ci sont générés par la combustion incomplète des différents déchets. Sur la base des ratios diagnostics, la même source est attribuée aux HAPs. La présence des N-HAPs, quoique en faibles concentrations, est liée à la fois à l'émission directe due à la combustion incomplète et à l'activité photochimique.

Les conditions météorologiques, la quantité et la nature des déchets déposés quotidiennement dans cette décharge influencent considérablement l'évolution des concentrations des composés organiques.

L'aérosol organique est riche en acides carboxyliques (85% en été, 56% en hiver). L'abondance de ces acides gras en été est liée à la dégradation microbienne des différents déchets ménagers qui y sont déposés dans la décharge et catalysée par les feux couvants.

Les PCBs associés aux aérosols contenus dans l'atmosphère de la décharge municipale de Oued Smar ont été analysés pour la première fois en utilisant la chromatographie en phase gazeuse avec détection à capture d'électrons spécifique aux composés halogénés.

La concentration totale de ces polluants est largement supérieure à celle enregistrée dans certains sites Européens. Par contre, elle est nettement inférieure à celle enregistrée dans d'autres sites urbains, ruraux et industriels de l'Asie ou de l'Amérique du sud.

L'auto-combustion incomplète et non contrôlée de différents déchets riches en alcanes polychlorés est la source principale de PCBs dans l'atmosphère de cette décharge.

Pour la première fois en Algérie, les métaux lourds adsorbés sur les aérosols issus de la décharge municipale de Oued Smar et sur les aérosols issus du trafic automobile ont été identifiés et quantifiés.

CONCLUSION GENERALE

L'incinération de différents rejets aussi bien ménagers qu'industriels dans cette décharge est à l'origine d'importante contamination de l'atmosphère par les métaux lourds. Les concentrations moyennes mensuelles des métaux très toxiques (nickel et cadmium), à l'exception du plomb, dépassent la valeur guide proposée par l'OMS.

Les profils de distribution des métaux lourds issus de l'incinération des déchets et de la circulation automobile sont différents. Ceux-ci pourraient servir comme indicateurs de l'origine des aérosols.

A la lumière des résultats obtenus, la décharge municipale de Oued Smar reste, malgré les mesures de dépollution entreprises récemment, la source principale de contamination de l'atmosphère algéroise par des polluants organiques (hydrocarbonés, polychlorés) et inorganiques (métaux lourds).

Certains composés identifiés sont connus par leur pouvoir cancérigène et mutagène puissant tels que le Benzo(a)pyrène, le 1-nitro-pyrène, le nickel et le cadmium. Cette situation alarmante devrait inciter les autorités compétentes à introduire des mesures sérieuses de contrôle et de dépollution.