

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)
FACULTE DE CHIMIE



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Option : CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE

Par : KHEDIDJI Sidali

Sujet

***ANALYSE D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES ET
AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS L'AIR***

Soutenu publiquement le 12/12/2010, devant le Jury composé de :

<i>Mr. A. BAALIOUAMER</i>	<i>Professeur à l'U.S.T.H.B.</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. N. YASSAA</i>	<i>Professeur à l'U.S.T.H.B.</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>Mr. L. HAMMAL</i>	<i>Maître de Conférences/A à l'U.S.T.H.B.</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. A. SAADI</i>	<i>Maître de Conférences/A à l'U.S.T.H.B.</i>	<i>Examineur</i>

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.) et sous la direction de Monsieur YASSAA Noureddine, Professeur à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, auquel je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, pour sa compréhension, son aide précieuse ainsi que pour ses perpétuels conseils et encouragements et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

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 et également d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement M^r B. Y. MEKLATI, Professeur et Directeur du C.R.A.P.C. pour son aide matérielle et ses encouragements.

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

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

J'exprime mes remerciements à Mr R. LADJI, Mr K.ASSAMI et à Mr A. BOUMECHHOUR ainsi qu'à tous les membres du LAOF et du CRAPC, pour l'aide et l'atmosphère amicale qu'ils ont su créer et pour les encouragements qu'ils m'ont toujours manifestés.

Je tiens à remercier vivement Monsieur A .MESTAR Directeur de la Sécurité au niveau de la cité universitaire Bab-Ezzouar (CUB1) pour m'avoir permis de faire une campagne d'échantillonnage au sein de leur site de CUB1.

Enfin, je tiens bien sûr à remercier tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERAL **1**

Chapitre I :

Généralités

I.	L'atmosphère.....	3
I.1.	Structure verticale de l'atmosphère	3
I.2.	Le bilan radiatif terrestre.....	4
I.3.	Composition chimique de l'atmosphère	5
I.4.	Ozone	7
II.	Les polluants atmosphériques	8
III.	L'aérosol atmosphérique	9
III.1.	Généralités	9
III.2.	Effets des aérosols sur le climat, la santé et l'environnement	10
	III.2.A. Les effets sur le climat	10
	III.2.B. Les effets sur la santé et l'environnement	12
IV.	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAPs.....	13
IV.1.	Définition	13
IV.2.	Mécanismes de formation des HAPs	14
IV.3.	Principales sources d'émission	15
IV.4.	Concentrations atmosphériques : les tendances générales	15
IV.5.	Caractéristiques physico-chimiques des HAPs	16
IV.6.	Toxicité des HAPs	17
	IV.6.1. Propriétés cancérigènes et mutagènes	17
V.	Réglementations	19
IV.	Les méthodes d'analyses des HAPs	19
IV.1.	Extraction	20
	IV.1.1. L'extraction au Soxhlet	21
	IV.1.2. L'extraction aux ultrasons	22

IV.1.3. Désorption thermique	22
IV.1.4. L'extraction en fluide supercritique (SFE).....	23
IV.1.5. L'extraction par Micro-ondes (Microwave Assisted Extraction).....	24
IV.1.6. L'extraction ASE (Accelerated Solvent Extractor) ou PFE (Pressurized fluid extraction).....	25
IV.2. Concentration	27
IV.3. Purification	28
Références	28

Chapitre II :

Partie Expérimentale

I. Echantillonnage	31
I.A. Echantillonnage Actif	31
I.A.1. Description du site d'échantillonnage.....	31
I.A.2. Prélèvement des aérosols.....	32
I.B. Echantillonnage Passif	34
I.B.1. Principe de fonctionnement	35
I.B.2. Description du site d'échantillonnage	36
II. Mesures des particules en suspension dans l'air par gravimétrie	37
III. Extraction	38
III.1. Extraction de la Matière Organique Particulaire (MOP) collectée par voie dynamique...	38
III.2. Extraction des HAPs adsorbés sur les tubes passifs	39
IV. Analyse	41
IV.1. Analyse de la Matière Organique Particulaire (MOP)	41
IV.1.1. Principe et conditions opératoires (GC/MS)	41
IV.1.2. Le principe de la spectrométrie de masse	41
IV.1.3. Les paramètres analytiques, CG/SM	42
IV.1.4. Identification des composés	43
IV.2. Analyse les HAPs adsorbés sur les tubes passifs	52
IV.2.1. Analyse qualitative	52
IV.2.2. Analyse quantitative	53
Références	54

Chapitre III :

Résultats et discussion

Partie I : Variation journalière des particules (PM 10 et TSP) en suspension dans l'atmosphère algéroise

I.	Teneurs de PM10 et TSP dans une zone résidentielle, cas de la Cité Universitaire de Bab-Ezzouar (CUB1)	55
	I.1. Teneurs journalières de PM10 et TSP	55
	I.2. Variations diurne et nocturne des teneurs des PM10 et TSP à CUB1	57
II.	Comparaison des teneurs journalières en PM10 et TSP dans une zone résidentielle (CUB1) et une zone industrielle (Oued Smar)	60
III.	Comparaison avec d'autres villes du monde	62

Partie II : Analyse qualitative et quantitative des n-alcanes et HAPs dans l'atmosphère algéroise (site résidentiel CUB1)

I.	Variations mensuelles des teneurs des <i>n</i> -alcanes et HAPs dans les PM10 à CUB1	63
	I.1. <i>n</i> -Alcanes	63
	I.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	66
II.	Répartition des teneurs hivernales des <i>n</i> -alcanes et HAPs entre PM10 et TSP	70
	II.1. <i>n</i> -Alcanes	70
	II.2. HAPs	73
III.	Variations diurne et nocturne des teneurs en <i>n</i> -alcanes et HAPs dans les PM10 et TSP à CUB1	76
	III.1. <i>n</i> -Alcanes	76
	III.2. HAPs	78
IV.	Teneurs en HAPs gazeux dans l'air à l'intérieur des locaux de CUB1	82

**Partie III : Teneurs des *n*-alcanes et HAPs dans une zone résidentielle
(CUB1), une zone industrielle (Oued Smar), et dans deux sites périurbains (Dély
Ibrahim et Gue de Constantine)**

I.1. <i>n</i> -Alcanes	86
I.2. HAPs	92
CONCLUSION GENERALE.....	99

Tableau I.1	Composition chimique de l'atmosphère	6
Tableau I.2	Caractéristiques physico-chimiques des HAPs	17
Tableau I.3	Potentiel cancérigène des HAPs	18
Tableau I.4	Principales caractéristiques des différentes méthodes d'extraction	27
Tableau II.1	Etalons interne utilisés, leurs formules brutes et leurs formules développées	40
Tableau II.2	Temps de rétention des <i>n</i> -alcanes identifiés	45
Tableau II.3	Temps de rétention et ions caractéristiques des HAPs identifiés	45
Tableau II.4	Temps de rétention (tr) des HAPs identifiés	52
Tableau III.1	Variations diurne et nocturne des concentrations de PM10 à CUB1	58
Tableau III.2	Teneurs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) journalières de TSP (le matin, l'après-midi et la nuit) à CUB1....	59
Tableau III.3	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en TSP et PM10 à CUB1 et à Oued Smar	62
Tableau III.4	Teneurs moyennes mensuelles en <i>n</i> -alcanes (ng/m^3), CUB1 (2009/2010)	64
Tableau III.5	Concentrations (ng/m^3) moyennes mensuelles des HAPs, CUB1 (2009/2010)	68
Tableau III.6	Rapports diagnostic des sources des émissions des HAPs	69
Tableau III.7	Teneurs (ng/m^3) moyennes des <i>n</i> -alcanes dans les PM10 et TSP à CUB1 (2009- 2010).....	71
Tableau III.8	Teneurs (ng/m^3) moyennes en HAPs individuels ainsi que les rapports diagnostiques dans les PM10 et TSP, CUB1, Janvier 2010	74
Tableau III.9	Teneurs diurne et nocturne des <i>n</i> -alcanes (ng/m^3) dans les TSP et PM10 à CUB1.....	76
Tableau III.10	Teneurs (ng/m^3) diurne et nocturne des HAPs dans les PM10 et TSP à CUB1.....	79
Tableau III.11	Teneurs (ng/m^3) des HAPs dans l'air à l'intérieur des locaux de CUB1	82
Tableau III.12	Certains rapports diagnostiques des HAPs	83
Tableau III.13	Teneurs moyennes journalières (ng/m^3) des <i>n</i> -alcanes, HAPs et leurs dérivés méthyles totaux enregistrées à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine, Février-Mars 2010.....	85
Tableau III.14	Teneurs moyennes journalières des <i>n</i> -alcane (ng/m^3) dans les PM10, à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine	87
Tableau III.15	Teneurs (ng/m^3) moyennes des HAPs à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine	92

Fig. I.1	Structure verticale de l'atmosphère	3
Fig. I.2	Transformations de l'énergie solaire incidente et différents processus du bilan radiatif terrestre	5
Fig. I.3	Sources des polluants « primaires » par secteurs d'activité	8
Fig. I.4	Les différents modes de l'aérosol atmosphérique	10
Fig. I.5	Forçage radiatif moyen global du système climatique exercé par les gaz à effet de serre et par l'aérosol atmosphérique	11
Fig. I.6	Liste des HAPs généralement surveillés dans l'environnement selon les recommandations de l'US EPA (polluants prioritaires)	13
Fig. I.7	Structures chimiques du benzo(a)pyrène (cancérogène) et du pyrène (non cancérogène)	18
Fig. I.8	Principales étapes nécessaires pour l'analyse des HAPs. Pour chacune d'elles sont présentés les outils les plus fréquemment utilisés	20
Fig. I.9	Système d'extraction au Soxhlet	21
Fig. I.10	Schéma du système à extraction sous fluide supercritique	23
Fig. I.11	Schéma de l'extraction par micro-ondes : système pressurisé (DMAE) (haut) et système à pression atmosphérique (FMAE) (bas)	25
Fig. I.12	Schéma du système d'extraction accélérée au solvant	26
Fig. II.1	Localisation des sites de mesure dans l'agglomération d'Alger	32
Fig. II.2	Schéma du principe de collecte des PM ₁₀ par l'échantillonneur	34
Fig. II.3	Schéma d'un échantillonneur passif Analyst II pour la mesure des HAPs	35
Fig. II.4	Schéma de diffusion axiale de l'air à travers la cartouche Analyst II	36
Fig. II.5	Filtre en verre avant et après le piégeage des particules	37
Fig. II.6	Mesure des poussières en suspension	38
Fig. II.7	Organigramme de la procédure pré-analytique	39
Fig. II.8	Programmation de température du CG/SM	42
Fig. II.9	Spectre de masse de l'hexadécane	43
Fig. II.10	Quelques mécanismes de fragmentation de l'hexadécane	44
Fig. II.11	Chromatogramme des <i>n</i> -alcanes particuliers présents dans l'atmosphère de CUB1 (Hiver 2010)	47
Fig. II.12	Chromatogramme des <i>n</i> -alcanes particuliers présents dans l'atmosphère de Oued Smar (Hiver 2010)	48

Fig. II.13	Chromatogramme des <i>n</i> -alcanes particulaires présents dans l'atmosphère de Dély Ibrahim (Mars 2010)	48
Fig. II.14	Chromatogramme des <i>n</i> -alcanes particulaires présents dans l'atmosphère de Gue de Constantine (Mars 2010)	49
Fig. II.15	Chromatogramme en sélection d'ion de l'étalon interne (Acenaphtène-d10) et de l'étalon externe (Acenaphtylène)	50
Fig. II.16	Chromatogramme en sélection d'ion d'étalons internes (Chrysène-d12, Perylène-d12) et des HAPs présents dans les échantillons d'aérosol (Benzo(a)Anthracène, Chrysène, Benzo(e)pyrène, Benzo(a)pyrène)	51
Fig. II.17	Chromatogramme en sélection d'ion de Naphtalène et de Naphtalène-d8 (étalon interne)	53
Fig. III.1	Variation journalière des teneurs des PM10 mesurées à CUB1	56
Fig. III.2	Teneurs atmosphériques en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des TSP mesurées à CUB1	57
Fig. III.3	Variations diurne et nocturne des concentrations de PM10 à CUB1.....	58
Fig. III.4	Teneurs journalier de TSP (le matin, l'après-midi et la nuit) a CUB1	59
Fig. III.5	Teneurs journalières en PM10 à CUB1 et à Oued Smar	60
Fig. III.6	Variation des teneurs journalières en TSP à CUB1 et à Oued Smar	61
Fig. III.7	Concentration moyennes mensuelles (ng/m^3) des <i>n</i> -alcanes à CUB1 (2009/2010)	65
Fig. III.8	Contributions des alcanes d'origine végétale à CUB1 pendant l'hiver (2009/2010)	66
Fig. III.9	Teneurs mensuelles en HAPs à CUB1 (2009/2010)	70
Fig. III.10	Répartition des concentrations (ng/m^3) moyennes des <i>n</i> -alcanes en janvier 2010 entre TSP et PM10	72
Fig. III.11	Contributions des alcanes d'origine végétale dans les TSP (a) et PM10 (b), CUB1, Janvier 2010	73
Fig. III.12	Concentrations (ng/m^3) moyennes des HAPs individuelles dans les PM10 et TSP, CUB1, Janvier 2010	75
Fig. III.13	Concentrations moyennes diurne et nocturne (ng/m^3) des <i>n</i> -alcanes dans les PM10 (a) et TSP (b), CUB1, Janvier 2010.....	78
Fig. III.14	Concentrations diurne et nocturne des HAPs individuels à CUB1 dans les TSP (a) et PM10 (b).....	81

Fig. III.15	Profils des secteurs des concentrations totales des HAPs dans les TSP et PM10 à CUB1	81
Fig. III.16	Profils des concentrations cumulées des HAPs gazeux collectés à l'intérieur des locaux de CUB1	83
Fig. III.17	Distribution des concentrations totales des aérosols organiques dans l'atmosphère de CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gué de Constantine	86
Fig. III.18	Concentrations moyennes journalières (ng/m ³) des <i>n</i> -alcanes à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gué de Constantine	89
Fig. III.19	Contributions des alcanes d'origine végétale à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine.....	90
Fig. III.20	Courbe OEP des <i>n</i> -alcanes (moyenne journalière)	91
Fig. III.21	Concentrations moyennes des HAPs individuels à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine (Février-Mars 2010).....	94

ACE :	Acétone
AOS:	Aérosols Organiques Secondaires
ASE :	Accelerated Solvent Extractor
BaPE :	Benzo[a]pyrene-equivalent carcinogenic power
BTEXs :	Benzène –Toluène– Ethylbenzène-Xylènes
CG/MS :	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
COV_s:	Composés organiques volatils
CPG:	Chromatographie en phase gazeuse
CPI :	Carbon Preference Index
CUB1:	Cité universitaire de Bab- Ezzouar
DCM:	Dichlorométhane
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HAPs :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HVS :	High Volume Sampler (Echantillonnage à grand volume)
MAE :	Microwave Assisted Extraction (extraction par Micro-ondes)
MOP	Matière Organique Particulaire
MP :	Matières particulaires
MSD :	Mass Selective Detector
MVS :	Medium Volume Sampler (Echantillonnage à moyen volume)
n.d. :	Non détecté
n.e.	non étudié
NO_x:	Oxydes d'azote
O₃:	Ozone
OEP:	Odd to Even Predominance
OVM:	Organic Vapor Monitor
PM₁₀:	Particulate Matter (Matière particulaire de taille inférieures à 10 µm)
PUF:	Mousse de polyuréthane
SFE:	Extraction en fluide supercritique
SIM:	Selected Ion Mass
SM:	Spectrométrie de masse
SPE:	Solid Phase Extraction
TIC:	Total Ion Current

tr	Temps de rétention
TSP:	Total Suspend Particule (Particules totales en suspension)
UCM :	Unresolved Complex Mixture
US-EPA :	Agence Américaine de Protection de l'Environnement
WAX :	concentration de l'alcane biogénique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'atmosphère est un milieu complexe qui est loin d'être parfaitement homogène. En effet, il contient, en faibles quantités, de la matière condensée (liquide ou solide) dénommée « aérosol » ou encore « matière particulaire ». Celle-ci peut influencer à la fois sur le bilan radiatif et la composition chimique de l'atmosphère. L'impact sur le bilan radiatif fait l'objet de nombreux travaux car l'incertitude la plus grande actuellement réside dans l'impact des aérosols sur ce bilan radiatif de la planète...

D'autre part, la reconnaissance du rôle chimique des aérosols est bien plus récente. En effet, la diversité des aérosols couplée à l'incroyable complexité chimique de la troposphère fait que de nombreuses nouvelles voies réactionnelles deviennent possibles et certaines ont fait l'objet d'un nombre grandissant de travaux. Ces « nouvelles voies réactionnelles » ont été fortement documentées dans le cas des pluies acides, ou du « trou » de la couche d'ozone. Par contre, il reste encore de très fortes incertitudes liées à la chimie des aérosols et en particulier à la fraction organique et/ou aux aérosols organiques secondaires (AOS). La présence des ces AOS a également un impact sur un certain nombre de processus atmosphériques comme la distribution des aérosols dans la couche limite planétaire, la réduction de la visibilité, le lessivage par les nuages et les précipitations.

En Algérie, l'une des causes de la pollution atmosphérique en milieu urbain est la densité du réseau routier qui supporte le trafic d'un parc automobile en croissance constante utilisant le plus souvent des carburants non conformes aux règles édictées en matière de protection de l'environnement. Le problème de la pollution atmosphérique en milieu urbain se pose à toutes les agglomérations, précisément en l'atmosphère algéroise.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique afin de connaître leurs sources et leurs impacts sur l'environnement. Ainsi les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les alcanes lourds en suspension dans l'atmosphère de plusieurs sites algérois ont été analysés qualitativement et quantitativement par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

Ce présent manuscrit est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre rappelle quelques généralités se rapportant à la pollution atmosphérique notamment sur les aérosols (effets des aérosols sur le climat, la santé et l'environnement) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ainsi que les techniques d'extractions de la matière organique particulaire. Nous entamerons ensuite notre étude dans le chapitre II, où nous décrirons, les conditions opératoires utilisées durant les étapes d'échantillonnage, d'extraction, de fractionnement et d'analyse. Les résultats obtenus au cours de ce travail seront discutés dans le chapitre 3 qui est subdivisé en trois parties.

Dans la première partie, nous avons étudié les évolutions diurnes et nocturnes, journalières et mensuelles des concentrations de la matière particulaire en suspension dans l'atmosphère de la Cité Universitaire de Bab-Ezzouar (CUB1) ainsi que leurs répartitions entre les particules grosses (Total Suspended Particles, TSP) et particules respirables (PM10, diamètre inférieur à 10).

La seconde partie a été consacrée à l'analyse quantitative et qualitative par CG/SM de plusieurs HAPs dans l'air à l'intérieur et à l'extérieur de CUB1 afin d'évaluer les risques de l'exposition à ces polluants toxiques. Une étude comparative de la composition et de la concentration de plusieurs HAPs et alcanes lourds dans les particules totales (TSP) et dans les particules inhalables (PM10) a été réalisée.

Dans la troisième et dernière partie, les teneurs de plusieurs HAPs et alcanes lourds ont été déterminées dans un site résidentiel (CUB1), dans une zone industrielle (Oued Smar) et dans deux sites périurbains (Dély Ibrahim et Gué de Constantine).

CHAPITRE I :
GENERALITES

I. L'atmosphère

I.1. Structure verticale de l'atmosphère

L'atmosphère, l'enveloppe fine et fragile d'air autour de la Terre, joue un rôle primordial sur l'environnement dans lequel nous vivons. Elle est maintenue autour de la Terre par gravitation et une de ses caractéristiques est la distribution verticale de sa température et de sa pression. C'est d'ailleurs à partir des profils de température qu'un certain nombre de couches ont été mises en évidence. La Fig. I.1 présente la structure verticale de l'atmosphère.

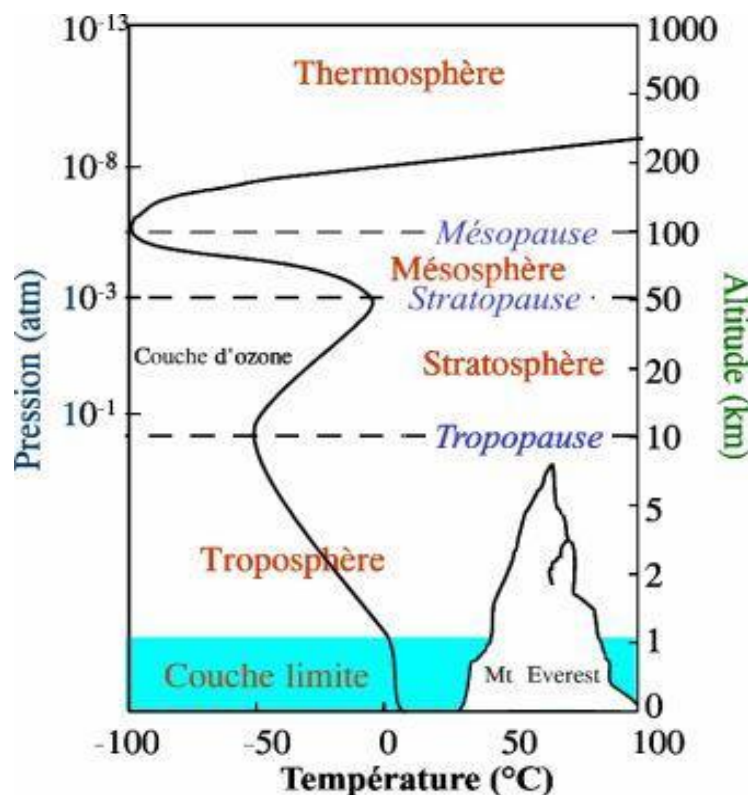


Fig. I.1. Structure verticale de l'atmosphère.

Les couches mises en évidence sont :

- la *troposphère* : du sol jusqu'à la tropopause située à une altitude de 8 à 18 km selon les régions. Son gradient thermique vertical est négatif, la température diminuant avec l'altitude. L'air chaud près de la surface de la Terre peut aisément se lever car il est moins

dense que l'air plus froid au-dessus de lui. Cependant, dans la couche limite atmosphérique (0-1 km), la température peut augmenter avec l'altitude. Une telle situation appelée « inversion de température » limite le mélange vertical de l'air ce qui peut entraîner des épisodes de pollution. La troposphère contient 85-90% de la masse de l'atmosphère et environ 10 % de l'ozone atmosphérique. Celui-ci est au contact des espèces vivantes avec lesquelles il agit comme une espèce irritante et polluante. Il est alors qualifié de « mauvais ozone » en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux.

- La couche suivante est la *stratosphère* et s'étend de la tropopause à une altitude d'environ 50 km. Les mouvements verticaux y sont peu importants du fait du gradient de température positif. C'est dans cette couche que se concentre 90 % de l'ozone de l'atmosphère. L'ozone stratosphérique agit comme une couche protectrice en absorbant le rayonnement ultra-violet solaire le plus énergétique (UVB, $\lambda < 290$ nm). L'ozone de la stratosphère est au contraire de l'ozone troposphérique qualifié de « bon ozone » puisqu'il nous protège du rayonnement UV solaire néfaste pour les différentes formes de vie terrestre. L'augmentation de la température avec l'altitude résulte de l'absorption du rayonnement solaire par la couche d'ozone. La température atteint 0°C à 50 km.

- Au-delà se trouve la *mésosphère* qui voit une nouvelle décroissance de la température jusqu'à environ -100°C vers 80-90 km.

Ces trois couches de l'atmosphère constituent l'*homosphère*. Au-delà de 90 km se trouve l'*hétérosphère* qui comporte :

- la *thermosphère* qui s'étend jusqu'à une altitude de 700 km. et où la température augmente pour atteindre des valeurs maximales qui dépendent étroitement des quantités d'énergie reçues du soleil. Les molécules peuvent y être fortement ionisées ou dissociées en atomes, on parle alors de *ionosphère*.

- l'*exosphère* où les molécules échappent à l'attraction terrestre.

I.2. Le bilan radiatif terrestre

L'énergie disponible à la surface de la Terre provient du soleil et environ un tiers de cette énergie est renvoyée vers l'espace, soit par réflexion, soit par diffusion par les nuages et les particules en suspension dans l'atmosphère. C'est l'**effet parasol**, qui participe au refroidissement (voir la Fig. I.2 ci-dessous).

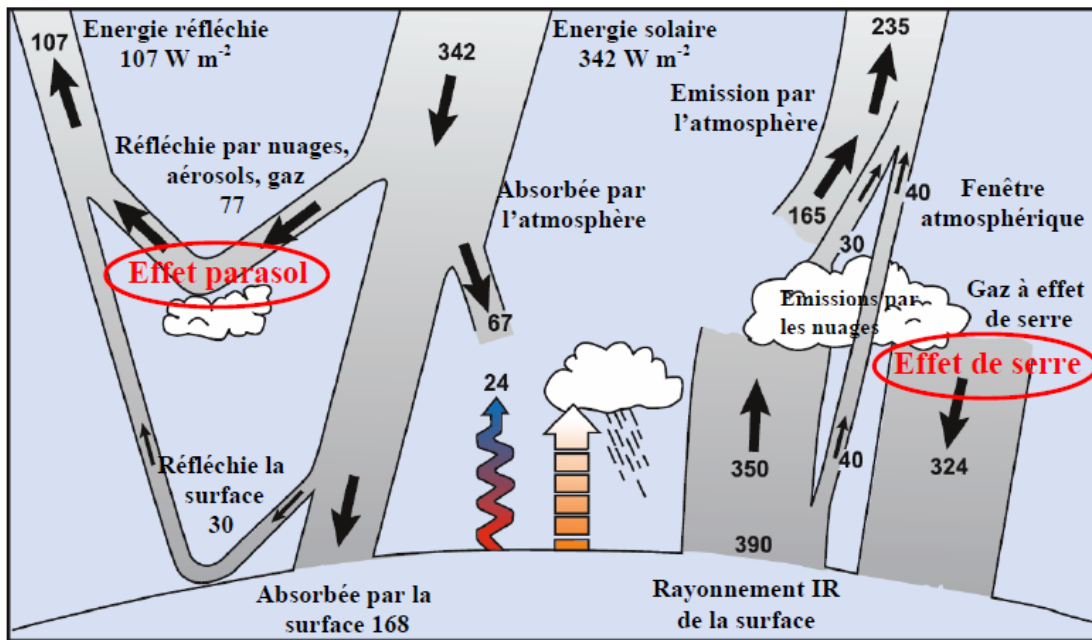


Fig. I.2. Transformations de l'énergie solaire incidente et différents processus du bilan radiatif terrestre [1].

L'énergie restante est absorbée soit par l'atmosphère, soit par la surface de la Terre et transformée en chaleur. La température théorique d'équilibre de la surface de la Terre à partir de la quantité d'énergie reçue du soleil à travers l'atmosphère est -18°C . Or, la température moyenne est d'environ 15°C . Cette différence provient du fait que le rayonnement infrarouge terrestre n'est pas entièrement rediffusé vers l'espace. Une grande partie est interceptée par certains gaz de l'atmosphère : les gaz dits à effet de serre (gaz carbonique, vapeur d'eau, méthane, oxyde nitreux, ozone, etc.). Les molécules de ces gaz absorbent le rayonnement infrarouge terrestre et participent donc au réchauffement de la Terre. C'est l'**effet de serre naturel**, propice au développement de la vie. Ces gaz à effet de serre dit « naturel » sont CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 , vapeur d'eau. Les aérosols biotiques ainsi que les nuages, qui ont une grande opacité au rayonnement infrarouge thermique, participent également à cet effet de serre naturel.

I.3. Composition chimique de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est un mélange de différents constituants chimiques. Les plus abondants sont l'azote (78%) et l'oxygène (21%). Ces gaz, aussi bien que les gaz rares ont des durées de vie très longues face aux destructions chimiques et par conséquent sont bien

mélangés dans toute l'atmosphère. Les composés minoritaires, tels que la vapeur d'eau, le gaz carbonique, l'ozone, le méthane, les espèces azotées jouent un rôle important en dépit de leurs faibles concentrations. Ils influent sur la transmission des rayonnements solaires et terrestres dans l'atmosphère et par conséquent interviennent dans le système climatique de la Terre. De plus, ils déterminent la capacité oxydante de l'atmosphère et par conséquent contrôlent les temps de vie des espèces traces biogéniques et anthropiques. Le Tableau I.1 montre la composition chimique de l'atmosphère.

Tableau I.1. Composition chimique de l'atmosphère [2].

Constituant	Formule chimique	Rapport volumique	Sources majoritaires et remarques
Azote	N ₂	78,084%	Biologique
Oxygène	O ₂	20,948%	Biologique
Argon	Ar	0,934%	Inerte
Dioxyde de carbone	CO ₂	360 ppmv	Combustion, océan, Biosphère
Méthane	CH ₄	1,7 ppmv	Biogénique et anthropique
Hydrogène	H ₂	0,55 ppmv	Biogénique, anthropique et photochimique
Oxyde nitreux	N ₂ O	0,31 ppmv	Biotique et anthropique
Monoxyde de carbone	CO	50-200 ppbv	Photochimique et anthropique
Ozone troposphérique	O ₃	10-500 ppbv	Photochimique
Ozone stratosphérique	O ₃	0,5-10 ppm	Photochimique
Hydrocarbures non méthaniques	C _x H _y	5-20 ppbv	Biogénique et anthropique
Espèces azotées	NO _x	10 ppt-1ppm	Sols, foudre, anthropique
Ammoniac	NH ₃	10 ppt-1 ppb	Biogénique
Radicaux hydroxyles	OH	0,1-10 ppt	Photochimique
Radicaux peroxyles	HO ₂	0,1-10 ppt	Photochimique
Péroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	0,1 ppb-10 ppb	Photochimique
Formaldéhyde	CH ₂ O	0,1-1 ppb	Photochimique
Dioxyde de soufre	SO ₂	10 ppt-1 ppb	Photochimique, volcanique, anthropique
Sulfure de diméthyle	CH ₃ SCH ₃	10 ppt-100 ppt	Biogénique
Disulfure de carbone	CS ₂	1 ppt-300 ppt	Biogénique et anthropique
Sulfure de carbonyle	OCS	500 pptv	Biogénique, volcanique, Anthropique

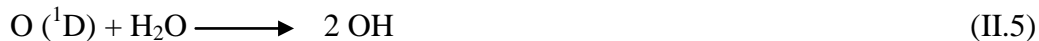
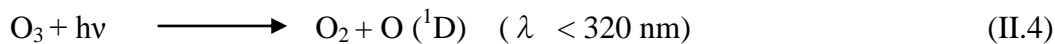
I.4. Ozone

L'ozone troposphérique est majoritairement d'origine photochimique (~90%), l'autre source étant le transport depuis la stratosphère. Il est formé dans l'air par photolyse de NO₂ aux longueurs d'onde inférieures à 420 nm :



Une fois le NO formé, il est très rapidement oxydé en NO₂. Il s'établit ainsi un équilibre entre O₃, NO et NO₂, appelé cycle de Leighton. Ce cycle ne produit toutefois pas d'ozone supplémentaire. La source nette provient des réactions d'oxydation de NO en NO₂ par les radicaux peroxydes HO₂ et RO₂ produits eux-mêmes par oxydation de CO et des composés organiques volatils.

Les puits d'ozone sont principalement la photochimie et le dépôt. Les puits photochimiques à l'échelle globale correspondent à la photolyse en présence de vapeur d'eau et la réaction avec HO₂.



Les réactions de O₃ avec les NO_x la nuit, et avec les composés organiques volatils (COVs) insaturés sont aussi des puits d'ozone. L'ozone est ainsi un oxydant important des COVs insaturés, de nuit comme de jour.

Les concentrations d'ozone actuelles, qui résultent d'un équilibre entre sources et puits, varient de quelques dizaines de ppbv en troposphère naturelle à plusieurs centaines de ppbv lors d'épisodes de pollution. Les concentrations d'ozone ont augmenté de manière importante dans l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle, en raison de l'augmentation des émissions de ses précurseurs, à savoir CO, COVs et NO_x. En plus de son rôle oxydant, l'ozone, puissant gaz à effet de serre, contribue de manière significative à l'effet de serre additionnel (voir Fig. I.5 de l'IPCC 2007).

II. Les polluants atmosphériques

Les différentes sources émettent de très nombreux polluants dits "*primaires*" car ils sont émis directement dans l'atmosphère. La Fig. I.3 présente les classes de ces principaux polluants de l'air. Une fois émis dans l'atmosphère, ils peuvent soit se redéposer ou soit se dégrader chimiquement *in situ* dans l'atmosphère. Les produits de ces réactions sont alors appelés polluants « *secondaires* ». Ces deux types de polluants jouent un rôle déterminant par les impacts qu'ils peuvent avoir sur le climat, la santé et les écosystèmes.



Fig. I.3. Sources des polluants « primaires » par secteurs d'activité (Airparif)

C'est en étudiant la chimie troposphérique qu'on peut améliorer nos connaissances sur le devenir, le temps de résidence et les mécanismes de transformation des composés émis dans l'atmosphère, ainsi que sur la nature des produits formés, l'impact sur la qualité de l'air et le climat. Parmi les innombrables composés concernés par ces problématiques, se distinguent les aérosols dont le nombre d'études ne cesse d'augmenter afin de mieux comprendre ou préciser leur mode d'action, nature, concentration, sources ainsi que la répartition des composés organiques adsorbés sur ces particules qui déterminent leur devenir. C'est dans ce cadre que

se situe notre étude qui concerne deux types d'aérosols. En effet, nous nous sommes intéressées à un aérosol *primaire* émis directement dans l'atmosphère, les suies de la combustion, ainsi qu'à un aérosol *secondaire* formé dans l'atmosphère à partir d'autres polluants, tels que les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) provenant de l'oxydation de composés organiques volatils (COVs).

III. L'aérosol atmosphérique

III.1. Généralités

L'atmosphère dans laquelle nous évoluons est avant tout un mélange gazeux. Mais un des phénomènes les plus marquants de la pollution de l'air est la diminution de la visibilité dans les grandes villes due aux particules en suspension dans l'air qui diffusent la lumière.

Les particules, liquides ou solides, en suspension dans un gaz sont appelées plus communément « aérosol ». Pour l'aérosol atmosphérique, le gaz est l'air. L'aérosol peut être composé d'une fraction inorganique et d'une fraction carbonée dont les proportions dépendent de leur source. La fraction inorganique peut contenir des sulfates, des nitrates, des ions ammonium, des ions de sel de mer (NaCl,...), des métaux en traces et des éléments de la croûte terrestre (silicates). La fraction carbonée est constituée de carbone élémentaire et de carbone organique. C'est cette partie de l'aérosol qui nous intéresse dans cette étude. Les aérosols peuvent être classés en fonction de leur taille qui varie d'une fraction de quelques nm à 100 μm . Trois modes d'aérosols se distinguent dans ce domaine (Fig. I.4): le *mode de nucléation* correspond aux petites particules (2 à 90 nm) qui ont tendance à s'accumuler pour former des particules plus grosses (90 à 1000 nm) : c'est le *mode d'accumulation*. Le troisième mode, indépendant des deux autres, se rapporte aux grosses particules (>1000 nm). Le mode de nucléation est en outre divisé en particules ultrafines (2 à 20 nm) et noyaux d'Aitken (20 à 90 nm).

Les particules de grosse taille sont émises directement dans l'atmosphère. Toute particule émise directement dans l'atmosphère est qualifiée d'*aérosol primaire*, tandis que les particules du mode de nucléation sont issues de réactions de composés en phase gazeuse dans l'atmosphère et sont qualifiés d'aérosols *secondaires*. La nature des sources des aérosols influera sur leur taille et leur composition chimique.

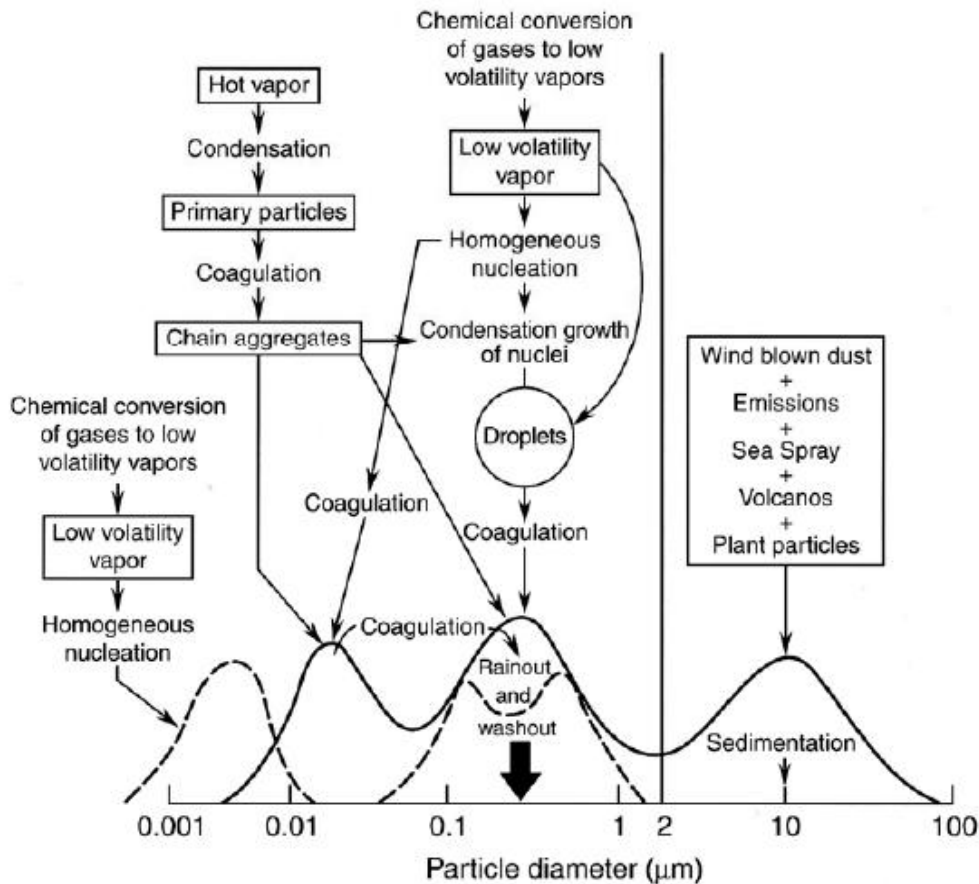


Fig. I.4. Les différents modes de l'aérosol atmosphérique [3].

III.2. Effets des aérosols sur le climat, la santé et l'environnement

III.2.A. Les effets sur le climat

En plus d'une réduction de la visibilité dans les régions polluées, l'aérosol atmosphérique influe sur le bilan radiatif. On distingue les effets direct et indirect des aérosols sur le bilan radiatif.

L'*effet direct* résulte de l'interaction du rayonnement solaire avec les particules elles-mêmes. Il est déterminé par les propriétés optiques de l'aérosol. La diffusion du rayonnement solaire induit un effet négatif et donc un refroidissement net, l'absorption du rayonnement Infra Rouge réfléchi par la surface de la Terre induit un effet positif et donc un réchauffement net.

L'*effet indirect* désigne l'intervention de l'aérosol atmosphérique dans la microphysique des nuages conduisant à une modification de leurs propriétés radiatives. Ainsi, une augmentation des concentrations des particules d'aérosol jouant le rôle de noyaux de

condensation des nuages (CCN) entraîne une augmentation du nombre de gouttelettes dans le nuage, et à teneur constante en eau liquide, une diminution de leur taille. Un grand nombre de gouttelettes de petite taille est beaucoup plus efficace pour la dispersion du rayonnement solaire qu'un nombre faible de gouttelettes de taille plus grandes. Il en résulte un effet négatif sur le bilan radiatif. De plus, à cause de la diminution de leur taille, la précipitation des gouttelettes devient moins fréquente, ce qui prolonge les durées de vie des nuages et augmente leur épaisseur. Ceci entraîne également un effet radiatif négatif.

Les effets sur le bilan radiatif se mesurent par le forçage radiatif. Celui-ci est défini comme étant la variation moyenne du flux radiatif net (solaire et infra rouge terrestre) à la tropopause, associé notamment à la variation du contenu atmosphérique de gaz ou d'aérosols actifs vis-à-vis du rayonnement. Il s'exprime en Watts par mètre carré. Un forçage radiatif positif correspond à un réchauffement de l'atmosphère, tandis qu'un forçage négatif correspond à un refroidissement (Fig.I.5).

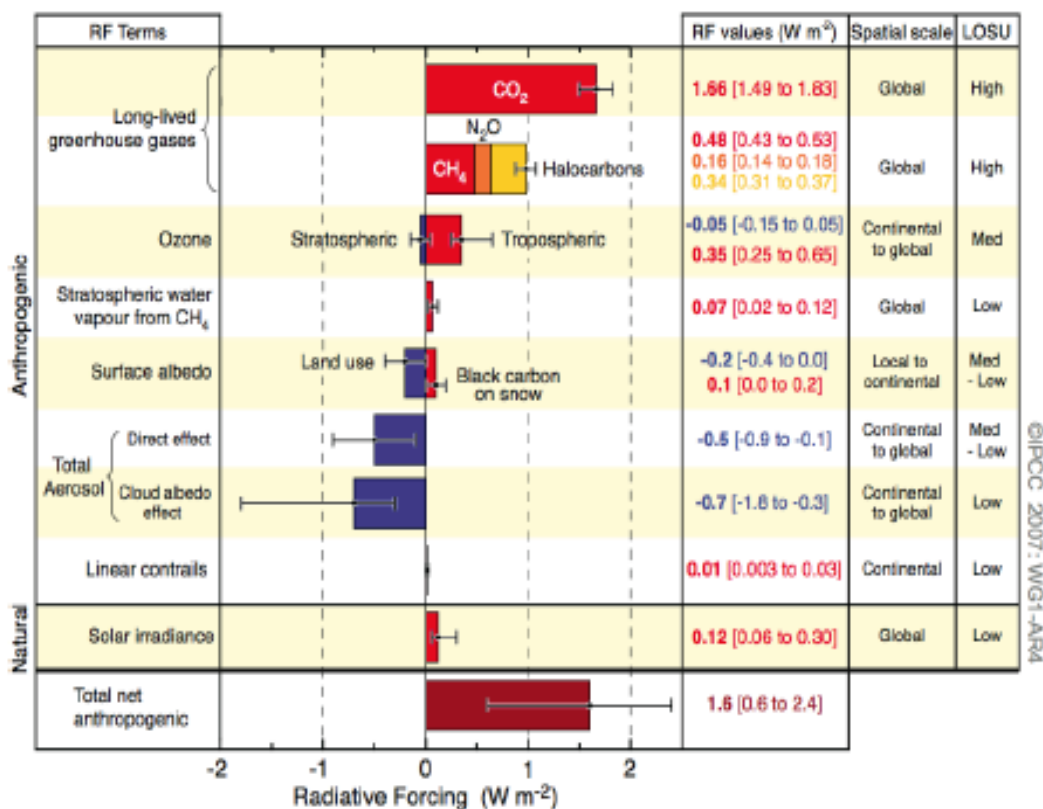


Fig. I.5. Forçage radiatif moyen global du système climatique exercé par les gaz à effet de serre et par l'aérosol atmosphérique [4].

III.2.B. Les effets sur la santé et l'environnement

Outre leur participation aux changements climatiques de l'atmosphère, les aérosols ont des effets néfastes sur l'homme et la nature. Ainsi, selon leur dimension et leur composition chimique, les aérosols ont des effets nocifs sur la santé humaine. En effet, les particules peuvent être inhalées et la zone de dépôt dans les voies respiratoires dépend essentiellement de leur taille. Les particules de tailles inférieures à 2,2 μm peuvent atteindre les bronchioles et alvéoles pulmonaires et y causer des inflammations. Celles dont le diamètre est inférieur à 0,2 μm peuvent aussi pénétrer dans le sang, se distribuer dans tout le corps et atteindre les organes vitaux, auquel cas l'inhalation de particules très fines véhiculant certains produits cancérigènes (HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)...)) est inquiétante [5].

Les problèmes sanitaires observés suite à l'inhalation de particules sont les suivants : aggravation asthmatique, augmentation des symptômes respiratoires comme la toux et des difficultés ou douleurs respiratoires, bronchites chroniques, diminution des fonctions pulmonaires.

En général, les durées de vie des particules dans la troposphère ne dépassent pas quelques semaines avec des temps de transport allant de 100s à 1000s par km pour les fines particules et inférieures à 10s par km pour les plus grosses. Quand elles peuvent être transportées sur de longues distances par le vent, elles se déposent alors sur les végétaux ou dans l'eau. Les effets de ces dépôts incluent des changements dans les éléments nutritifs des sols, lacs et bassins, des contaminations des forêts et des plantes en perturbant leur activité photosynthétique, ainsi que des récoltes avec contamination de la chaîne alimentaire. Ces dépôts affectent la diversité des écosystèmes. On peut également préciser que les particules de suies contribuent à la dégradation des bâtiments et à la corrosion des surfaces.

Les deux premiers paragraphes ont permis de rappeler le fonctionnement complexe et fragile de notre atmosphère et de montrer que les aérosols émis par l'activité humaine ont des effets négatifs importants sur ce système. Il est donc important d'étudier les processus physicochimiques de formation des aérosols afin d'améliorer notre compréhension de l'évolution de ces particules dans le système atmosphérique. D'autre part, nous avons vu qu'il existe deux types d'aérosols, les primaires et les secondaires, qui ne sont pas formés de la même manière, ont des sources différentes et des compositions chimiques différentes.

IV. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES HAPs

IV.1. Définition :

Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des composés organiques dont la structure cyclique comprend au moins deux cycles aromatiques. Le nombre théorique de HAPs susceptibles d'exister s'élève à plus de 1000 [6]. Toutefois, en raison de la grande réactivité de certains, beaucoup moins de HAPs existent dans l'atmosphère. Ainsi seulement plus d'une centaine de HAP différents y ont été identifiés [7]. Parmi ces HAPs, 16 d'entre eux sont couramment analysés dans les différentes composantes de l'environnement, selon les recommandations de l'Agence Américaine de l'Environnement (US EPA) (Fig. I.6).

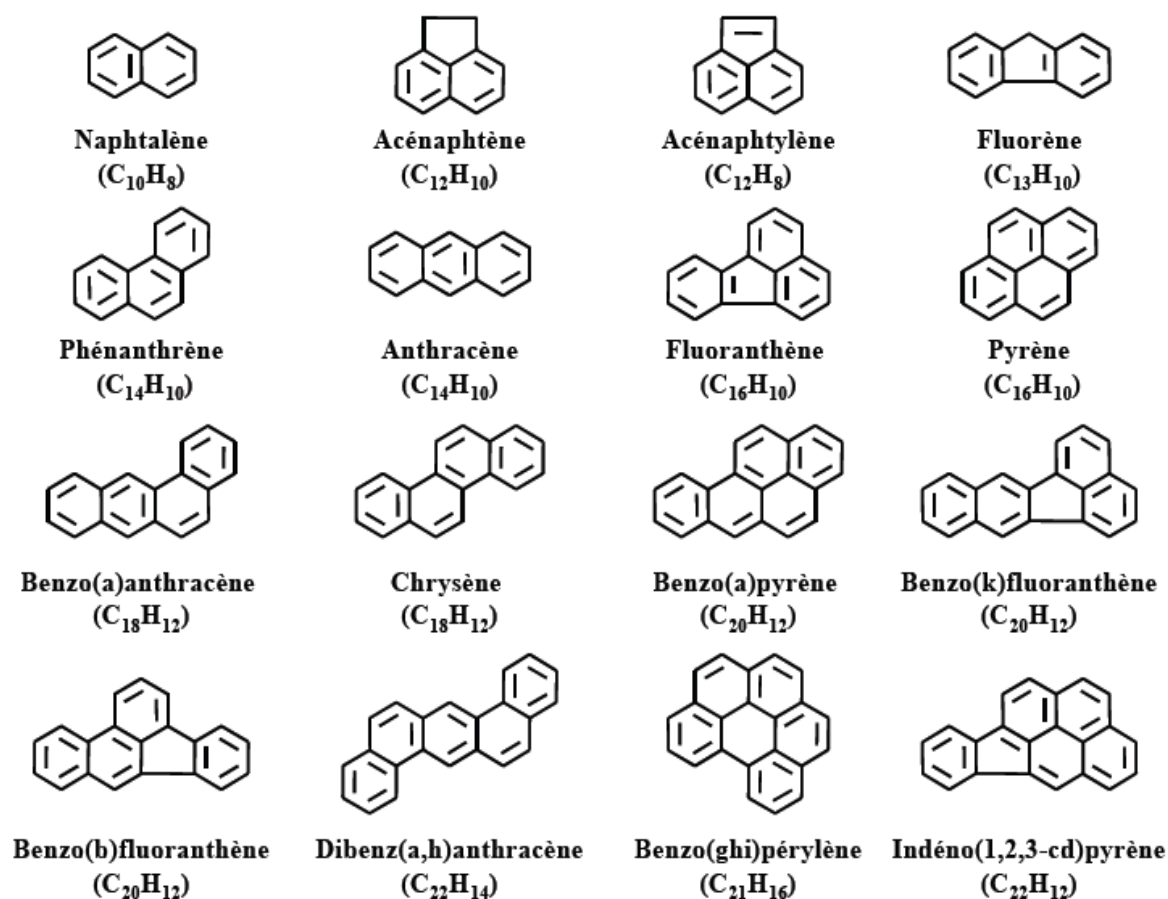


Fig. I.6. Liste des HAPs généralement surveillés dans l'environnement selon les recommandations de l'US EPA (polluants prioritaires).

IV.2. Mécanismes de formation des HAPs

Les HAPs proviennent essentiellement de phénomènes de pyrolyse-pyrosynthèse de la matière organique (combustibles fossiles, bois ...), ainsi que d'imbrûlés. L'importance relative des deux mécanismes dépend de la nature de la matière organique et des processus de combustion [7]. Le phénomène d'émissions de HAP provenant d'imbrûlés de la matière organique est prévisible, étant données les quantités de HAP déjà présentes dans les différents combustibles fossiles. Ces émissions ont d'ailleurs été facilement mises en évidence, grâce à l'utilisation de HAP traceurs. Les mécanismes conduisant à la formation de HAP par pyrolyse-pyrosynthèse ne sont pas encore totalement connus. Ils semblent toutefois impliquer la fragmentation des substances organiques en composés instables, sous l'effet de la température. Ces fragments, principalement des radicaux libres très réactifs, ont des temps de vie très courts. Une partie d'entre eux vont réagir avec l'oxygène présent pour former du CO₂ et de l'eau. Mais l'oxygène étant généralement insuffisant pour accomplir une oxydation totale, une partie de ces fragments vont réagir entre eux. La recombinaison de ces fragments va conduire lors du refroidissement à des composés organiques de plus en plus complexes. Ces mécanismes autorisent la formation d'une grande variété de HAP de masse molaire comprise entre 78 (C₆H₆) et 1792 g mol⁻¹ (C₁₄₄H₆₄). Les plus lourds d'entre eux sont comparables en taille à des nanoparticules de suie et sont d'ailleurs supposés être impliqués dans la formation de particules de type carbone «suie», [8]. Généralement, la nature et l'abondance des HAPs formés va dépendre de paramètres tels que la composition du combustible de base (le rendement de formation des HAPs augmente avec la concentration d'aromatiques, d'alcènes cycliques, d'alcènes, et d'alcanes), de la proportion d'oxygène, et de la température de combustion (plus la température est élevée, moins des HAPs alkylés seront formés) [9,10].

Un autre mode de formation des HAPs provient de la formation géologique des combustibles fossiles tels que le pétrole ou le charbon lors de la dégradation des substances organiques, à pression élevée et à température réduite (inférieure à 200 °C). En raison de la température relativement basse, les HAPs sont formés plus lentement et la proportion de HAP alkylés augmente.

IV.3. Principales sources d'émission

Dans notre environnement, il apparaît que les sources de HAP sont principalement anthropiques bien qu'épisodiquement, des processus de combustion naturelle (feux de forêt, volcans) puissent être à l'origine d'une grande production de HAP. Selon ces estimations, il apparaît que la principale source de HAP est le chauffage domestique, qui contribue aux émissions à hauteur de 46%, tandis que les transports et l'industrie représentent chacun environ 20% des émissions. A l'échelle locale, les tendances peuvent être fortement différentes. Ainsi, la fumée de cigarette peut représenter la source principale de HAP en atmosphère intérieure. En atmosphère extérieure et surtout dans les centre-villes les gaz d'échappement des véhicules automobiles, peuvent représenter la première source de HAP [11,12].

IV.4. Concentrations atmosphériques : les tendances générales

Dans l'atmosphère, l'ordre de grandeur des concentrations de HAP est comprise entre quelques dizaines de pg m^{-3} pour des concentrations de fond dans des zones reculées telles les pôles [13,14] et quelques dizaines, voire centaines de ng m^{-3} dans les centres urbains [13]. On observe généralement des variations dans le temps et dans l'espace :

- Echelle saisonnière : généralement les niveaux les plus élevés sont observés pendant les périodes froides [15]. L'augmentation des sources issues du chauffage domestique, la réduction de l'épaisseur de la couche de mélange, ainsi qu'une augmentation du temps de vie atmosphérique induit par la réduction de l'ensoleillement en sont les principaux responsables,
- Echelle journalière : les concentrations diurnes sont supérieures aux concentrations nocturnes, principalement du fait de la diminution des sources [16].
- Echelle horaire : des pics de concentration de HAP en matinée et en fin de journée sont constatés. Ils sont le résultat d'une circulation automobile plus importante [17].
- Echelle spatiale : les concentrations en HAPs peuvent varier significativement selon la distance entre la zone source et la zone réceptrice, la direction et la provenance de la masse d'air [18]. De plus, au sein d'une même zone, des secteurs très localisés (tunnel routier, carrefour très fréquenté), peuvent présenter des concentrations largement supérieures aux concentrations moyennes.

IV.5. Caractéristiques physico-chimiques des HAPs

Les propriétés physico-chimiques se révèlent très utiles pour évaluer l'impact potentiel des composés dans l'environnement. Elles vont notamment permettre de mieux prévoir leur répartition, ainsi que leur comportement dans les différents compartiments de l'environnement (eau, sol, sédiments, atmosphère, végétaux, êtres vivants). Les principaux paramètres couramment utilisés pour prédire la distribution des composés organiques, dans les différents compartiments environnementaux sont [19,20]:

- La pression de vapeur saturante ($P^{\circ}L$), qui reflète la volatilité et donc la capacité d'un composé à rester en phase gazeuse ou à se volatiliser.
- La constante d'Henry (H), qui est caractéristique de l'équilibre entre les phases gazeuse et aqueuse.
- Le coefficient de partage octanol-air (KOW), qui reflète l'affinité d'un composé pour la matière organique. Cet indice permet notamment de prévoir leur bioaccumulation.

Les valeurs de ces paramètres pour les HAPs sont présentées dans le Tableau I.2. Elles ont été déduites d'équations théoriques ou directement mesurées en laboratoire. Elles sont donc sans cesse révisées, voire complétées, en fonction de l'évolution des connaissances et de l'amélioration des techniques de mesure [19]. De façon générale, les HAPs sont des composés non polaire, stables et ayant une faible volatilité. Il en résulte que les HAPs sont hydrophobes, et persistants. Généralement, ces tendances s'accroissent lorsque la masse molaire augmente [21].

D'après les paramètres caractéristiques des HAPs, une fois émis dans l'atmosphère, ces composés vont avoir tendance à s'accumuler dans les différents compartiments solides de l'environnement (sol, sédiment, matières en suspension). L'analyse de carottes de sols, de glaces et de sédiments en différents points du globe confirme cette tendance. De plus, leur caractère lipophile leur permet d'être facilement transférés dans les différents compartiments de la chaîne alimentaire, et atteindre l'homme suivant des cycles de complexité variée (céréales-homme ; herbe-vache-lait-homme) [25,26].

Tableau I.2. Caractéristiques physico-chimiques des HAPs.

HAPs	Masse molaire ⁽²⁾ (g.mol ⁻¹)	S ⁽²⁾ (mg.L ⁻¹)	P°L ⁽¹⁾ à 25°C (Pa)	H(2,3,4) à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Kow ⁽²⁾
Naphtalène	128,19	31	33	43,01 ⁽²⁾	2,34.10 ³
Acénaphène	154,21	3,8	1,35	12,17 ⁽²⁾	8,32.10 ³
Acénaphthylène	152,20	16,1	4,14 ⁽²⁾	8,4 ⁽²⁾	1.10 ⁴
Fluorène	166,20	1,9	4,5.10 ⁻¹	7,87 ⁽²⁾	1,51.10 ⁴
Phénanthrène	178,23	4,57	5,7.10 ⁻²	3,61 ⁽⁴⁾	1,7.10 ³
Anthracène	178,23	4,5.10 ⁻²	5,2.10 ⁻²	3,96 ⁽²⁾	3,5.10 ⁴
Fluoranthène	202,26	2,6.10 ⁻¹	5,6.10 ⁻³	1,037 ⁽²⁾	1,7.10 ⁵
Pyrène	202,26	1,3.10 ⁻¹	4,1.10 ⁻³	9,2.10 ⁻¹ ⁽²⁾	1,5.10 ⁵
Benz(a)anthracène	228,29	1,1.10 ⁻²	2,3.10 ⁻⁴	5,8.10 ⁻¹ ⁽²⁾	8,1.10 ⁵
Chrysène	228,29	3,3.10 ⁻³	4,8.10 ⁻⁵	5,86 ⁽²⁾	4,5.10 ¹
Benzo(b)fluoranthène	252,31	1,5.10 ⁻³	-	-	6,3.10 ⁵
Benzo(k)fluoranthène	252,31	8.10 ⁻⁴	4,1.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻² ⁽²⁾	1.10 ⁶
Benzo(a)pyrène	252,31	3,8.10 ⁻³	3,2.10 ⁻⁶	4,6.10 ⁻² ⁽²⁾	1.10 ⁶
Dibenz(a,h)anthracène	278,35	6.10 ⁻⁴	8,1.10 ⁻⁸	1,7.10 ⁻⁴ ⁽³⁾	3,2.10 ⁶
Benzo(g,h,i)pérylène	268,35	2,6.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻¹²	7,5.10 ⁻² ⁽²⁾	-
Indéno(1,2,3cd)pyrène	276,33	-	-	-	-

(1) [22]; (2) [23]; (3) [21], (4) [24].

IV.6. Toxicité des HAPs

IV.6.1. Propriétés cancérogènes et mutagènes

La toxicité des HAPs peut être aiguë, faible ou modérée selon les composés considérés. Aux vues des concentrations auxquelles sont exposées les populations, les risques toxiques associés aux HAPs sont généralement liés à une exposition chronique. Les risques les plus importants liés aux HAPs sont leur effet mutagène [27] et cancérogène [28]. En effet, certains d'entre eux ont été classés comme cancérogènes probables ou possibles chez l'humain par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) [29] (Tableau I.3), l'US EPA, et l'Union européenne (2001). Plusieurs mélanges de HAP en atmosphère de travail ont été également classés comme cancérogènes pour l'homme, leur association avec le cancer du poumon et le cancer de la vessie ayant été démontrée. Parmi les HAPs, la toxicité du benzo(a)pyrène est la mieux documentée et la plus mesurée. Celui-ci a été classé comme cancérogène probable pour l'homme par le CIRC (groupe 2A), sa capacité à induire un cancer du poumon étant reconnue.

Tableau I.3. Potentiel cancérigène des HAPs [36].

HAPs	Classement IARC	
Naphtalène	n.e.	
Acénaphène	n.e.	
Acénaphthylène	n.e.	2A: probablement cancérigène pour l'homme
Fluorène	3	
Phénanthrène	3	2B: peut-être cancérigène pour l'homme
Anthracène	3	
Fluoranthène	3	3: inclassable quant à la cancérogénicité pour l'homme (possible mais insuffisamment étudiée)
Pyrène	3	
Benz(a)anthracène	2A	
Chrysène	3	n.e: non étudié.
Benzo(b)fluoranthène	2B	
Benzo(k)fluoranthène	2B	
Benzo(a)pyrène	2A	
Dibenzo(a,h)anthracène	2A	
Benzo(ghi)pérylène	3	
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	2B	

Plusieurs facteurs favorisent le caractère cancérigène : le nombre de cycles (ce sont les HAPs à 4 noyaux aromatiques ou plus qui sont généralement cancérigènes), l'arrangement stérique de la molécule (les molécules planes sont moins toxiques). De plus, pour être cancérigène, le HAP doit posséder une région «baie» et être dissymétrique [30] comme le montre la Fig. I.7.

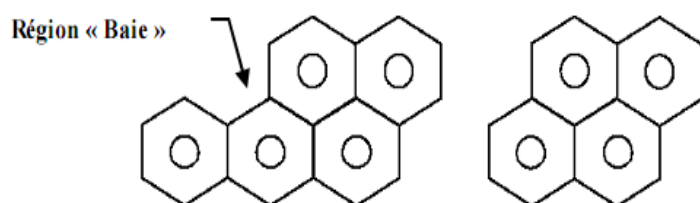


Fig. I.7. Structures chimiques du benzo(a)pyrène (cancérigène) et du pyrène (non cancérigène).

Cette configuration gouverne les modalités d'oxydation de la molécule en raison des zones à forte densité électronique.

V. Réglementations

La réglementation Algérienne du 7 Janvier 2006 pour les particules fines en suspension fixe une valeur guide de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ avec $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ comme valeur limite [31]. La directive européenne 2008/50/CE concernant les PM_{10} stipule une valeur journalière de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, similaire à celle fixée par la réglementation algérienne, mais une valeur annuelle à ne pas dépasser à partir de 2010 est de seulement $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ [32].

VI. Méthodes d'analyses des HAPs :

Deux difficultés majeures sont associées à l'analyse des HAPs provenant d'échantillons atmosphériques :

- 1) Ils sont présents à l'état de traces.
- 2) Ils sont inclus dans une matrice atmosphérique complexe, susceptible de gêner leur séparation et leur identification ultérieure. La quantification des HAPs atmosphériques nécessite donc des méthodes d'analyse particulièrement sensibles et sélectives. Les échantillons atmosphériques sont généralement prélevés sur un adsorbant pour les composés gazeux et sur un filtre, pour les composés en phase particulaire. Plusieurs étapes peuvent être nécessaires avant l'analyse proprement dite (Fig. I.8) :

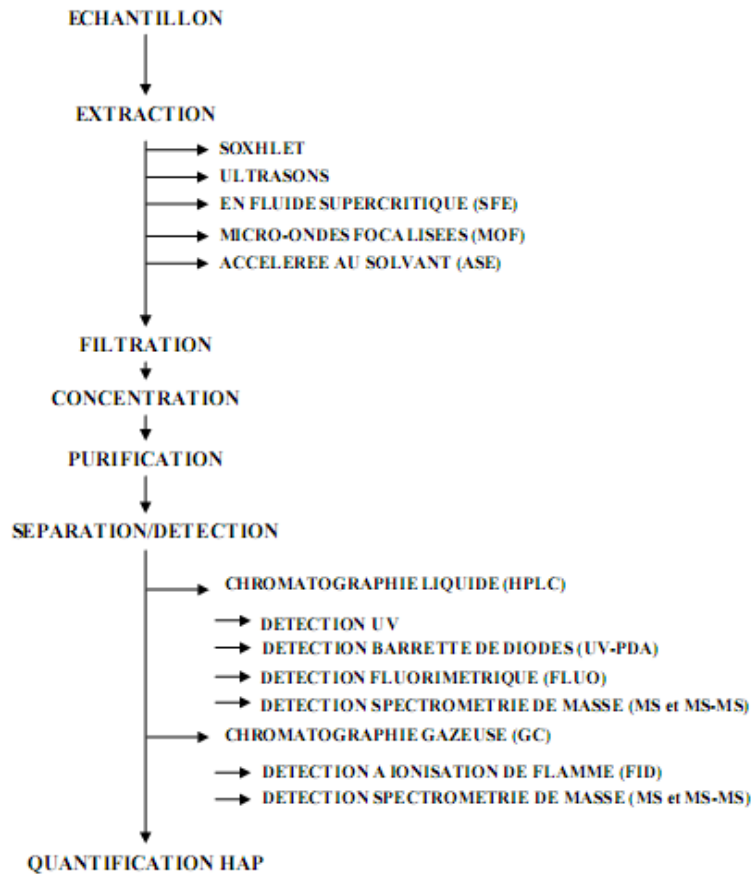


Fig. I.8. Principales étapes nécessaires pour l’analyse des HAPs. Pour chacune d’elles sont présentés les outils les plus fréquemment utilisés.

VI.1. Extraction

L’extraction permet d’isoler les composés à étudier de la matrice de prélèvement (filtre ou adsorbant) et de les transférer dans un solvant approprié à la technique d’analyse. L’étape d’extraction est considérée comme l’étape la plus délicate lors de la préparation de l’échantillon. En effet, il faut extraire le composé le plus efficacement possible tout en minimisant la co-extraction de composés potentiellement interférents. La sélection du (ou des) solvant utilisé est effectuée en fonction des propriétés physico-chimiques des composés à extraire. Elle constitue un point capital pour améliorer le rendement et la sélectivité de l’extraction [33]. Deux techniques sont classiquement utilisées : l’extraction aux ultrasons et l’extraction par Soxhlet. Plusieurs techniques alternatives ont été développées afin de réduire la quantité de solvant utilisé, d’optimiser les temps d’extraction, et d’améliorer la reproductibilité de la méthode. Parmi elles, on citera l’extraction en fluide supercritique (SFE)

[34], l'extraction assistée par micro-ondes focalisées (MOF) [35], ou encore l'extraction accélérée au solvant (ASE) [36]. La désorption thermique est plus spécifique à l'analyse (GC-MS) et à l'adsorbant utilisé (Tenax TA) [37].

VI.1.1. L'extraction au Soxhlet

L'extraction au Soxhlet, considérée comme la méthode de référence, permet de réaliser des extractions continues solide-liquide à l'aide de cycles de vaporisation-condensation du solvant (Fig. I.9). Généralement, des solvants non ou faiblement polaires tels que le dichlorométhane, le cyclohexane ou un mélange de solvants de polarités différentes (hexane -acétone par exemple) sont utilisés. Cette technique est couramment pratiquée pour l'extraction des HAPs particulaires piégés sur filtres [38] et des HAPs gazeux piégés sur cartouche de PUF [38,39] ou sur de la résine XAD-2 [40,41]. Cette méthode présente l'avantage d'être simple d'utilisation et efficace. Toutefois, une extraction nécessite généralement une grande quantité de solvant (100 à 250 mL) et l'extraction des HAPs dure entre 6 et 24 heures. De plus, selon le solvant utilisé, des pertes par évaporation des HAPs les plus légers peuvent survenir [42].

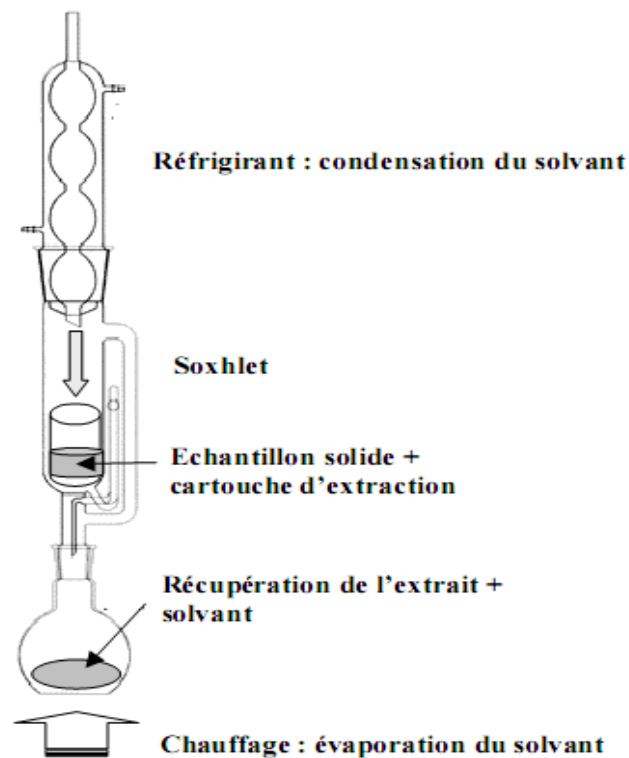


Fig. I.9. Système d'extraction au Soxhlet

VI.1.2. L'extraction aux ultrasons

L'extraction aux ultrasons a été appliquée par de nombreux auteurs pour l'extraction des HAPs particulaires piégés sur un filtre [43] et pour l'extraction des HAPs gazeux piégés sur de la résine XAD-2 et XAD-4. Elle est effectuée à température ambiante, ce qui permet de minimiser les pertes par évaporation. Les solvants organiques utilisés sont les mêmes que dans le cas du Soxhlet : acétone, acétonitrile, cyclohexane, hexane, dichlorométhane, benzène-méthanol, méthanol. Néanmoins, le choix du solvant approprié dépend de la matrice [44]. Pour l'extraction des HAPs adsorbés sur des particules urbaines, il semble que le dichlorométhane soit le plus approprié. L'extraction aux ultrasons est couramment utilisée en raison de sa rapidité (30-60 minutes) et de son efficacité d'extraction comparable, voire supérieure à l'extraction au Soxhlet [44]. Un avantage supplémentaire de cette technique est la simplicité de l'équipement nécessaire : il s'agit soit de plonger une sonde génératrice d'ultrasons dans l'échantillon à extraire, soit de placer l'échantillon dans une cuve à ultrasons. Cette technique d'extraction présente toutefois l'inconvénient de ne pas être compatible avec l'utilisation de l'eau comme solvant. En effet, l'énergie produite par les ultrasons semble dégrader des molécules d'eau, qui forment alors des radicaux OH^\cdot et H^\cdot dont la réactivité avec les HAPs est connue. De plus, comme cela avait été noté pour l'extraction au Soxhlet, les ultrasons nécessitent des volumes de solvant importants. Pour pallier à ces inconvénients, plusieurs méthodes alternatives ont été développées ces dernières années. Elles ont pour but d'améliorer l'extraction des HAPs quelle que soit la matrice d'adsorption, en réduisant le temps d'extraction, la consommation de solvant, et les étapes de filtration et d'évaporation. Parmi elles, quatre techniques ont émergé : la désorption thermique, la SFE, la MOF et l'ASE.

IV.1.3. Désorption thermique

Cette technique est utilisée uniquement lorsque l'analyse est réalisée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. Son principal avantage est la possibilité de coupler désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse, et donc de limiter les étapes de préparation de l'échantillon. Un des inconvénients est que le choix de l'adsorbant est limité par sa résistance aux hautes températures (doit être stable jusqu'à 350 °C). C'est en général le Tenax qui est utilisé en raison de sa grande stabilité à température élevée [37]. Cette technique offre des rendements proches de 100% pour les HAPs plus légers que le

benz(a)anthracène. Toutefois, en raison de sa faible capacité d'adsorption, l'utilisation de cette technique pour des prélèvements atmosphériques est limitée.

IV.1.4. L'extraction en fluide supercritique (SFE)

L'extraction en fluide supercritique (Fig. I.10) exploite les propriétés d'un gaz liquéfié. Le CO₂ est le fluide le plus couramment utilisé en raison de son point critique bas (température critique de 31,3 °C et pression critique de 73 bars), et de son caractère non toxique et non-inflammable. En raison de sa grande diffusivité et de sa faible viscosité, le transfert de matière de l'échantillon solide est amélioré. Cette technique a fait l'objet de nombreuses études pour son optimisation ces dix dernières années. Il a été notamment montré que l'augmentation de la température (200°C selon [45]), l'ajout de solvants tels que le méthanol ou le toluène, ou l'utilisation d'un fluide alternatif tel que des oxydes nitreux, de l'eau, ou du chlorodifluorométhane permettent d'améliorer significativement les rendements d'extraction. Pour les HAPs, cette technique donne actuellement des résultats équivalents à l'extraction au Soxhlet [46], à l'exception de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène et du dibenz(a,h)anthracène. Plusieurs auteurs ont utilisé cette technique pour l'extraction de HAP gazeux piégés sur une cartouche de PUF ou pour l'extraction de particules. Cette technique présente l'avantage de pouvoir se coupler directement avec les techniques chromatographiques comme la GC ou la chromatographie supercritique. Elle peut permettre d'éviter l'étape de concentration de l'échantillon, étant donné les faibles volumes de solvant requis (10 mL).

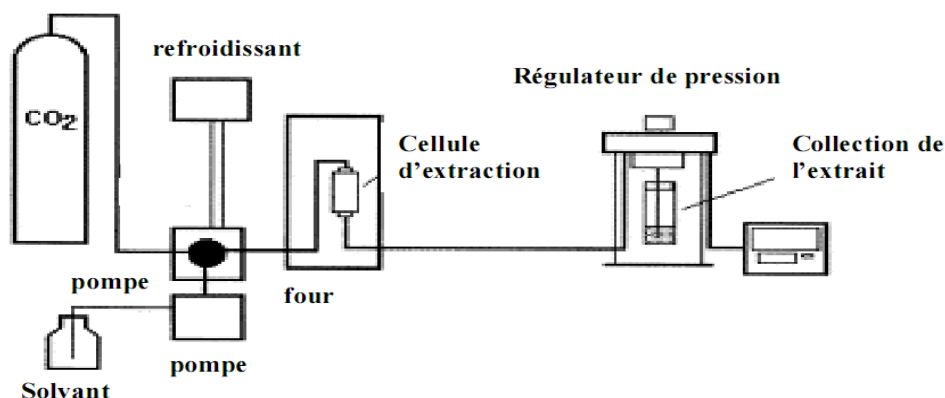


Fig. I.10. Schéma du système à extraction sous fluide supercritique [47].

VI.1.5. L'extraction par Micro-ondes (Microwave Assisted Extraction)

La technique d'extraction par micro-ondes consiste à chauffer le solvant d'extraction contenant l'échantillon à l'aide des micro-ondes (générées par un magnétron). L'emploi des micro-ondes peut permettre de diminuer le temps d'extraction (jusqu'à 10 à 20 minutes), ainsi que les volumes de solvants (jusqu'à 15 à 30 mL). L'avantage des micro-ondes est le chauffage homogène et reproductible de l'échantillon. Les solvants utilisés doivent avoir un moment dipolaire afin de pouvoir absorber l'énergie des micro-ondes et de la transformer en chaleur. Le dichlorométhane, solvant moyennement polaire, ou un mélange de solvants polaire et apolaire (acétone-hexane) sont efficaces, car ils sont suffisamment polaires pour être chauffés par les micro-ondes et ont une bonne affinité pour les HAPs [48]. L'application des micro-ondes utilise actuellement deux technologies, l'extraction à pression atmosphérique (Focused Microwave Assisted Extraction) et l'extraction à pression et température contrôlées (Pressurized ou Diffused MAE) (Fig. I.11). Pour l'extraction des HAPs, les deux techniques donnent des résultats équivalents. Le système clos (DMAE) permet cependant l'extraction simultanée de 14 échantillons (CEM Model MARS-5) alors que la FMAE ne permet d'extraire que 4 échantillons simultanément. Ces techniques ont été testées sur des échantillons de référence de sédiment marin, sur des particules atmosphériques fraîchement prélevées et des particules atmosphériques de référence (SRM1648, 1650) [48]. Cette méthode a donné des rendements d'extraction équivalents à ceux obtenus avec le Soxhlet.

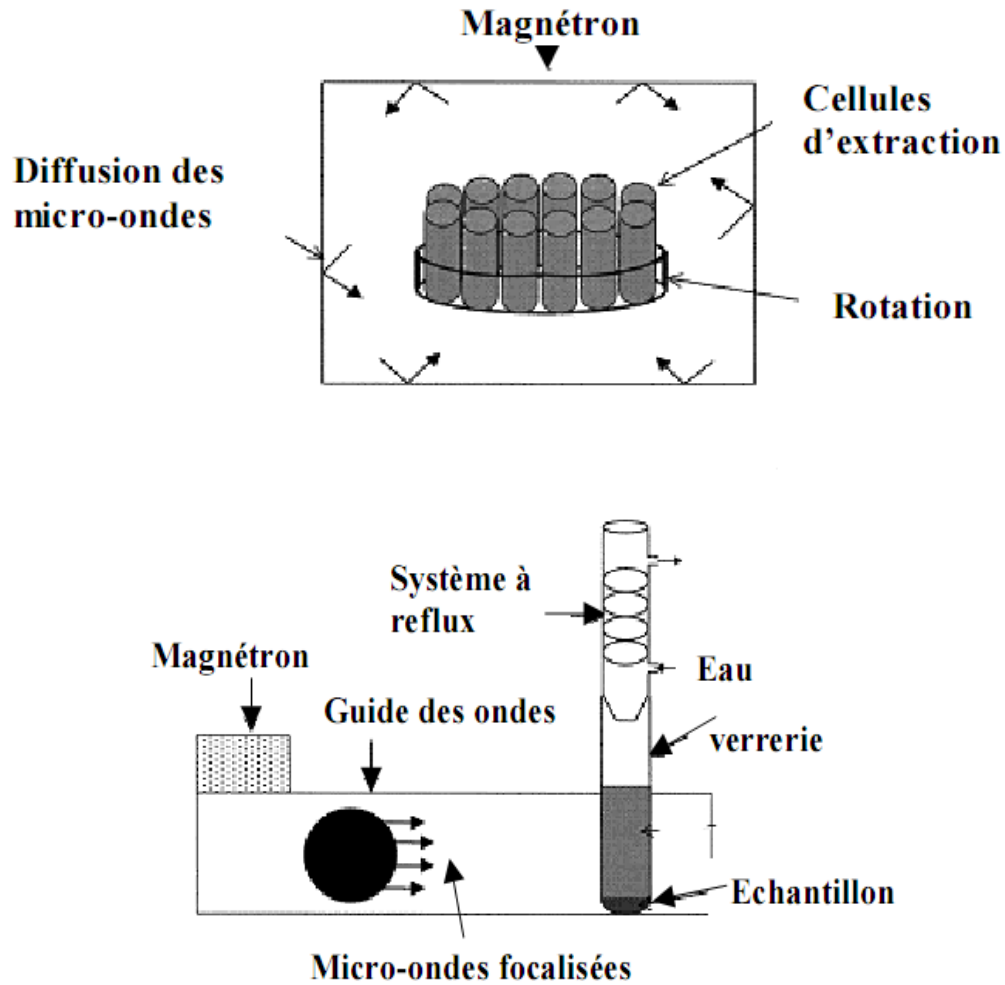


Fig. I.11. Schéma de l'extraction par micro-ondes : système pressurisé (DMAE) (haut) et système à pression atmosphérique (FMAE) (bas) [49].

VI.1.6. L'extraction ASE (Accelerated Solvent Extractor) ou PFE (Pressurized fluid extraction)

L'ASE (Fig. I.12) a été introduite en 1995 et est approuvée par l'US EPA (méthode 3545). Cette méthode également appelée PFE [50] effectue l'extraction dans des conditions de température et de pression élevées (pour les HAPs température de 100°C et pression de 140 bars, US EPA 3545). La combinaison d'une température et d'une pression élevée permet d'augmenter la vitesse de diffusion du solvant au travers des interstices de la matrice, d'augmenter la désorption des composés adsorbés, et d'accroître le pouvoir de solvation du solvant tout en évitant les phénomènes d'ébullition. Ces conditions accélèrent le processus d'extraction (le temps de l'extraction est de 5 à 15 minutes), avec une utilisation minimale de

solvant (15 mL de solvant par échantillon, généralement un mélange acétone dichlorométhane ou acétone-hexane). De plus, l'automatisation de la méthode permet d'effectuer jusqu'à 24 extractions successives, (ASE 200, Dionex) dans des conditions de parfaite reproductibilité. Les rendements d'extraction obtenus pour diverses matrices (sédiments marins SRM 1941a, SRM 1944 ; tissu de moules SRM 2974 ; particules atmosphériques SRM 1649a) sont de 100% et sont comparables aux rendements des méthodes d'extraction par SFE, Ultrasons et Soxhlet. Pour l'extraction des HAPs de masse molaire élevée associés aux particules diesel (SRM 1650 et SRM 2975), cette méthode a donné des rendements supérieurs à ceux obtenus avec un Soxhlet [36].

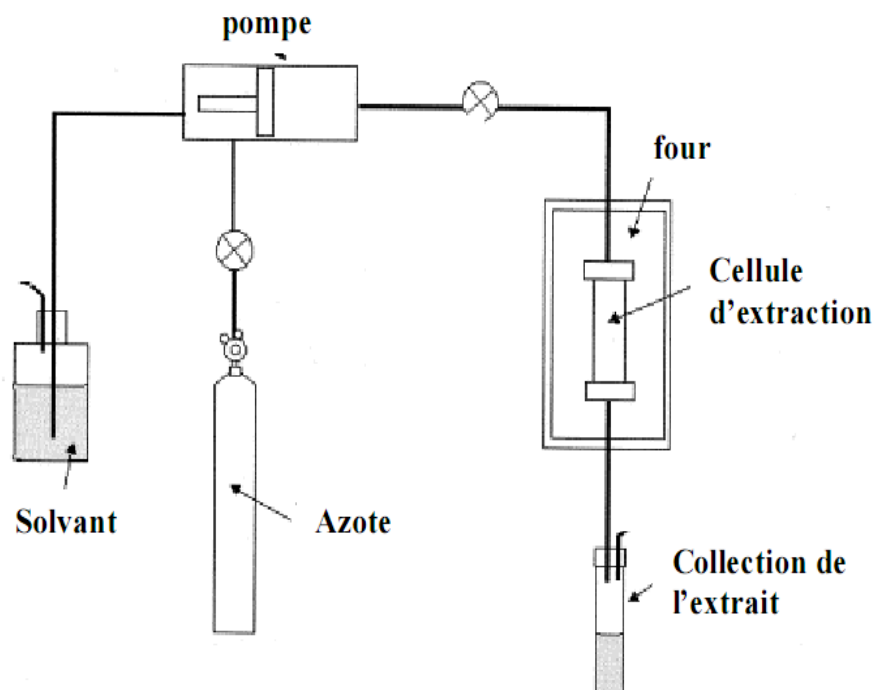


Fig. I.12. Schéma du système d'extraction accélérée au solvant [51].

Tableau I.4. Principales caractéristiques des différentes méthodes d'extraction.

Paramètre	Soxhlet	Ultrasons	MAE	SFE	ASE	Thermique
Durée de l'extraction(h)	6-24	0,5	0,25	0,5	0,25	0,25
Volume de solvant(ml)	100-300	5-100	30	10-20	30	0
Etape de Concentration	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non
Simplicité de la méthode/Etape d'optimisation	++/++	++/++	+/+	-/-	+/+	++/++
Reproductibilité	+	+	++	++	++	+
Coût	Bas	Bas	Moyen	Elevé	Très élevé	Moyen
EPA	3540	3550	3546	3561	3545	

VI.2. Concentration

En raison des faibles concentrations de HAPs dans les échantillons atmosphériques, il est très souvent nécessaire de concentrer l'extrait obtenu. La concentration de l'échantillon est généralement effectuée en deux étapes : une étape de pré-concentration à l'évaporateur rotatif pour concentrer l'échantillon d'un facteur 10 à 50 et atteindre un volume d'environ 5 à 10 mL, et une étape de concentration plus douce à température et à pression atmosphériques sous flux d'azote. Le volume final de l'échantillon obtenu est de l'ordre du millilitre. L'étape de concentration par évaporation du solvant peut s'accompagner de pertes de composés. Pour minimiser les pertes induites par l'étape d'évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, des appareillages permettent de travailler à pression et température contrôlés. Généralement, la température du bain-marie est de l'ordre de 40°C. La pression fixée dépendra du solvant utilisé.

VI.3.Purification

L'étape de purification permet d'éliminer une partie des composés coextraits (comme par exemple les alcanes) pouvant représenter une source potentielle de bruit de fond lors de l'analyse. La méthode couramment utilisée pour les HAPs est la purification sur cartouche dite **Solid Phase Extraction (SPE)**. La nature de la cartouche SPE est choisie pour retenir préférentiellement les composés à isoler. Pour les HAPs, différents matériaux ont été testés, et les plus efficaces sont les cartouches en silice type Phase Normale C₁₈. Différents solvants d'élution, d'affinité croissante pour les HAPs vont passer successivement au travers de la colonne. Les HAPs sont typiquement recueillis par du dichlorométhane ou du cyclohexane. Cette technique de purification est simple et efficace. Toutefois les cartouches disponibles sur le marché utilisent un support plastique pour contenir la silice. Celui ci peut être une source de contaminations provenant de sa dissolution partielle suite au passage des différents solvants. Il est donc conseillé de fabriquer soit même ces cartouches, en utilisant comme support un matériau plus inerte comme le verre ou le Téflon.

Références :

- [1] Le Treut H., Somerville R., Cubasch U., Ding Y., Mauritzen C., Mokssit A., Peterson T. A., Prather M. 2007. *Phy. Sci. Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [2] Brasseur G. P., Orlando J. J., Tyndall G. S. 1999. *Atmos. Chem. Global Change*. Oxford University Press ed.
- [3] Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N. 2000. *Chem. atmos*. Academic Press, ed.
- [4] Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P., Bernsten R., Betts R., Hahey D.W., Haywood J., Lean J., Lowe D. C., Myhre G., Nganga J., Prinn R., Raga G., Schulz M., Van Dorland R. 2007. *Phy. Sci. Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [5] Berico M., Luciani A., Formignani M. 1997. *Atmos. Environ.* 31 (21), 3659-3665.
- [6] NIST special publication. 2002. Document internet, <http://ois.nist.gov/pah>.
- [7] Baeck S. O., Field R. A., Goldstone M. E., Kirk P. W., Lester J. N.1991. *Water, Air, Soil Poll.* 60, 279-300.

- [8] Appel J., Bockhorn H., Wulkow M. 2001. *Chemosphere* 42, 635-645.
- [9] Mastral A. M., Callén S. 2000. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3051-3057.
- [10] Revuelta C. C., De la Fuente S. E., Rodriguez Vasquez J. A. 1999. *Environ. Technol.* 20, 61-68.
- [11] Lim L. H., Harrison R. M., Harrad S. 1999. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3538-3542.
- [12] Nielsen T. 1996. *Atmos. Environ.* 30, 3481-3490.
- [13] Caricchia A. M., Chiavarini S., Cremisini C., Morabito R., Perini A. M., Pezza M. 1995. *Environ. Poll.* 87, 345-356.
- [14] Cecinato A., Mabilia R., Marino F. 2000. *Atmos. Environ.* 34, 5061-5066.
- [15] Menichini E., Monfredi F., Merli F. 1999. *Atmos. Environ.* 33, 3739-3750.
- [16] Kakimoto H., Kitamura M., Matsumoto Y., Sakai S., Kanoh F., Murahashi T., Akutsu K., Kizu R., Hayakawa K. 2000. *J. Health Science.* 46, 5-15.
- [17] Junker M., Kasper M., Rösli M., Camenzind M., Künzli N., Monn Ch., Theis G., Braun-Fahrländer Ch. 2000. *Atmos. Environ.* 34, 3171-3181.
- [18] Lee R. G. M., Jones K. C. 1999. *Environ. Sci. Technol.* 33, 705-712.
- [19] Jones K. C., de Voogt P. 1999. *Environ. Poll.* 100, 209-221.
- [20] Wild S. R., Jones K. C. 1995. *Environ. Poll.* 88, 91-108.
- [21] Ferreira M. M. C. 2001. *Chemosphere.* 44, 125-146.
- [22] Allen J. O. 1997. Atmospheric Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated PAH. Thèse de Doctorat, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- [23] Dabestani R., Ivanov N. 1999. *Photochem. Photobiol.* 70, 10-34.
- [24] Shiu W-S.Y., Mackay D. 1997. *J. Chem. Eng. Data*, 42, 27-30.
- [25] Grova N., Feidt C., Crepineau C., Laurent C., Lafargue P.E., Hachimi A., Rychen, G. 2002. *J. Agric. Food Chem.* 50, 4640-4642.
- [26] Kazerouni N., Sinha R., Hsu C. H., Greenberg A., Rothman N. 2001. *Food Chem. Toxicol.* 39, 423-436.
- [27] White P. A. 2002. *Mutation Res. Genetic Toxicol. Environm. Mutagenesis*, 515, 85-98.
- [28] Denissenko M. F., Pao A., Tang M., Pfeifer G. P. 1996. *Science*, 274, 430-432.
- [29] IARC. 2002. [http.iarc.fr](http://iarc.fr). Site internet.
- [30] Dabestani R., Ivanov N. 1999. *Photochem. Photobiol.* 70,10-34.
- [31] Décret exécutif n° 06-02 du 7 Janvier 2006 définissant les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique.

- [32] Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 Mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe.
- [33] Gundel L. A., Mahanama K. R. R., Daisey J. M. 1995. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1607-1614.
- [34] Hawthorne S. B., Poppendieck D. G., Grabanski, C. B. Loehr R. C. 2001. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4577-4583.
- [35] Pineiro-Iglesias M., Lopez-Mahia P., Vasquez-Blanco E., Muniategui-Lorenzo S., Fernandez-Fernandez E. 2000. *Fresenius J. Anal. Chem.* 367, 29-34.
- [36] Collin F. 2000. Détermination des signatures granulométriques et chimiques de particules prélevées à l'échappement de moteurs diesel et en atmosphère urbaine. Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Paris.
- [37] Brussol C. 1999. Etude de la photodégradation troposphérique de quelques HAP en phases gazeuse et particulaire. Thèse de Doctorat, Université Paris VII, Paris.
- [38] Dachs J., Eisenreich S. J. 2000. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3690-3697.
- [39] Kavouras I. G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E. G., Oyola P. 1999. *Atmos. Environ.* 33, 4977-4986.
- [40] Buehler S. S., Basu I., Hites R.A. 2001. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2417- 2422.
- [41] Cortes D. R., Basu I., Sweet C. W., Hites R. A. 2000. *Environ. Sci. Technol.* 34, 356-360.
- [42] Shimmo M., Adler H., Hyötyläinen T., Hartonen K., Kulmala M., Riekkola M. L. 2002. *Atmos. Environ.* 36, 2985-2995.
- [43] Fernandez P., Grimalt J. O., Vilanova R. M. 2002. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1162-1168.
- [44] Sun F., Littlejohn D., Gibson M. D. 1998. *Anal. Chim. Acta.* 364, 1-11.
- [45] Hawthorne S. B., Steven B., Miller D. J., David J. 1994. *Anal. Chem.* 66, 4005-4012.
- [46] Heemken O. P., Theobald N., Wenclawiak B. W. 1997. *Anal. Chem.* 69, 2171-2180.
- [47] Dean J. R., Xiong G. 2000. *Trends Anal. Chem.* 19, 553-564.
- [48] Pineiro I. M., Lopez M. P., Vasquez-B. E., Muniategui L. S., Fernandez F. E. 2000. *Fresenius J. Anal. Chem.* 367, 29-34.
- [49] Camel V. 2000. *Trends Anal. Chem.* 19, 229-248.
- [50] Schantz M. M., Nichols J. J., Wise S.A. 1997. *Anal. Chem.* 69, 4210-4219.
- [51] Björklung E., Nilsson T., Bowadt S. 2000. *Trends Anal. Chem.* 19, 434-445.

CHAPITRE II :
PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II :
PARTIE EXPERIMENTALE

Partie Expérimentale

Introduction :

Dans ce chapitre, seront détaillées les différentes techniques expérimentales utilisées pour la mesure et l'analyse de la Matière Organique Particulaire (MOP). Le protocole analytique est classique et comprend 3 étapes principales :

- L'échantillonnage,
- L'extraction,
- L'analyse,

I. Echantillonnage

I.A. Echantillonnage Actif

Compte tenu des très faibles concentrations des composés étudiés dans l'atmosphère (de l'ordre du ng m^{-3} pour les HAPs), un soin particulier est apporté au nettoyage du matériel utilisé (filtre, porte filtre, verrerie, seringues) pour éviter toute sorte de contamination.

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé des filtres en fibre de verre (type Watman GB/F cat No 1821 047), les filtres sont stockés dans des boîtes de pétri spécifiques, emballées par un film en aluminium. Les filtres sont conservés dans le congélateur à -20°C dans l'attente de l'étape d'extraction.

I.A.1. Description des sites d'échantillonnage :

L'étude a été réalisée au niveau de quatre sites :

- Un site de proximité de type station trafic (site sous influence directe des émissions automobiles) situé au niveau de la cité universitaire de Bab- Ezzouar (CUB-1) 15 Km au sud-est d'Alger centre. Ce site est considéré comme étant un site urbain à forte densité de population résidente (45000 hab/Km^2). Cette cité compte plus de 3000 résidents et une superficie de 10 hectares, elle est caractérisée par son trafic intense et station de bus. Les prélèvements sont effectués à 10 m de la route communale

et 150 m de la route nationale et à 4 mètres de hauteur. La position géographique de CUB-1 est à $36^{\circ} 43' 09''$ Nord $03^{\circ} 10' 52''$ Est et à 80 m d'altitude. Finalement, les travaux de tramway sont à environ 20 m du site d'échantillonnage.

- Un site situé à 100 m de la décharge municipale de Oued Smar, l'échantillonnage est effectué à 2 m au dessus du sol.
- Deux sites péri-urbains, situés à Dély Ibrahim et à Gué de Constantine.

Les sites de prélèvements situés à Oued Smar et à Bab-Ezzouar sont montrés dans la Fig. II.1.

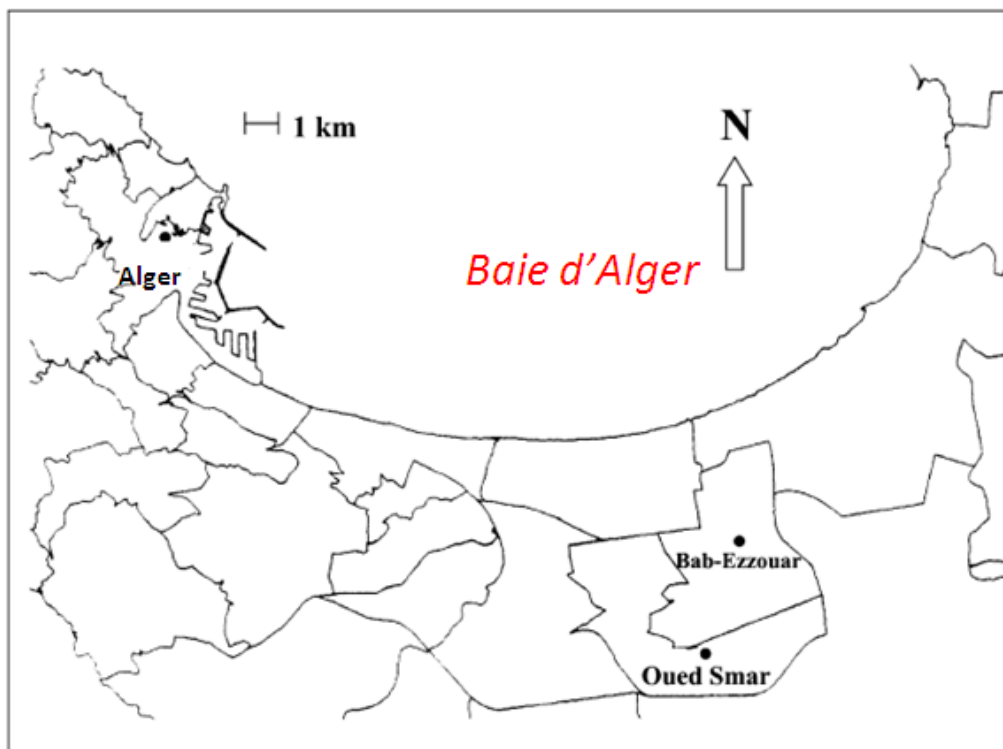


Fig. II.1. Localisation des sites de mesure dans l'agglomération d'Alger.

I. A.2. Prélèvement des aérosols :

L'échantillonnage a été réalisé durant 24h pendant 3 mois en utilisant deux types de pompes de prélèvement.

- L'échantillonnage avec un débit moyen (MVS) :

- Une pompe à volume moyen (MVS) de type Air Cadet modèle 7059-62 (Cole parmer instrument vernon Hills, Illinois USA), avec un débit moyen de 14,8 L/min, dotée d'un porte filtre qui va collecter toutes les particules en suspension (Total Suspend Particule (TSP)) sur des filtres en fibre de verre circulaire de 47mm de diamètre.
- Une pompe à volume moyen (MVS) modèle DDA-PLOB-PD avec un débit de 39L/min, équipée d'un s'électeur de taille PM10, qui ne laisse passer que les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10µm, et qui seront collectées sur des filtres en fibre de verre circulaire de 47 mm de diamètre. Le dispositif est relié à un compteur de gaz afin de mesurer le volume d'air échantillonné.
- L'échantillonnage avec un haut débit (HVS) :
- Le HVS-PM₁₀ (model TE-6070V, Tisch Environnemental Inc., Ohio, Les Etats Unis) a été utilisé. Ce dispositif illustré en Fig. II.2 est composé essentiellement de deux parties :
- ✓ Le High Volume Sampler (HVS) qui représente le corps de l'échantillonneur ; il se compose principalement :
 - D'une turbine d'aspiration d'air.
 - Des étages de sélection qui servent de porte filtres et qui permettent le tri par impaction des particules selon leur taille.
 - D'un contrôleur électronique de débit, le MFC (Mass Flow Controller), qui permet de maintenir constant le débit d'aspiration d'air. En cas de colmatage du média filtrant, le MFC agit sur la puissance du moteur par ajustage électronique du voltage.
- ✓ La tête sélective PM-10 qui constitue la zone où le fractionnement à 10 µm se fait par impaction directe. Cette impaction repose sur l'effet aérodynamique induit par la présence de 9 buses circulaires placées au-dessus d'une surface lisse d'impaction. Les particules inférieures au seuil de coupure de 10µm sont entraînées par le flux de l'air dans les buses et sont collectées sur le filtre. Tandis que les particules plus grosses

s'écartant du flux et impactent sur la surface plane d'impaction en raison de leur inertie plus élevée.

Le débit de prélèvement est fixé à $1 \text{ m}^3 / \text{mn}$. La durée de prélèvement est de 24 heures. Les particules sont collectées sur des filtres membranes en fibre de verre de type whatman de dimension $20 \times 25 \text{ cm}$.

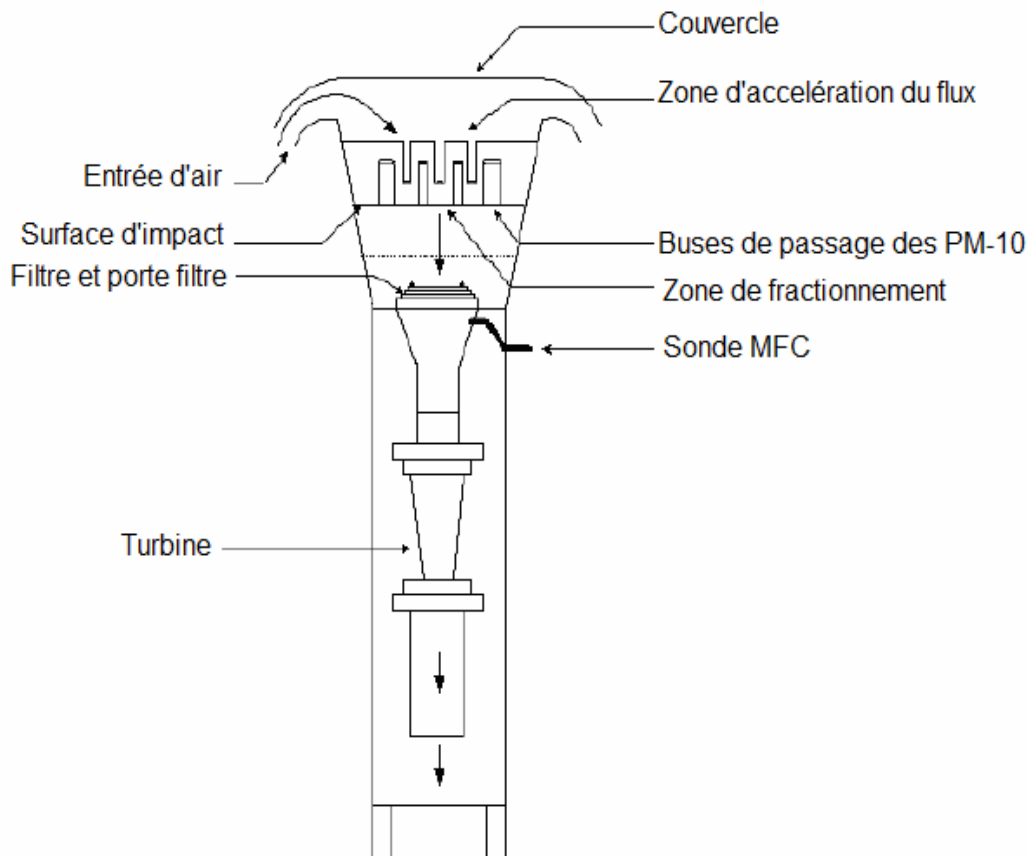


Fig. II.2. Schéma du principe de collecte des PM_{10} par l'échantillonneur

I.B. Echantillonnage Passif :

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

Dès 1995, les cartouches Radiello basées sur la diffusion radiale, ont été introduites par la Fondazione Salvatore Maugeri de Padova, Italie. Elles sont utilisées pour l'échantillonnage de polluants organiques comme par exemple le benzène –toluène– Ethylbenzène-xylènes (BTEXs) et inorganiques [1].

Les badges communément appelés OVM (Organic Vapor Monitor) ont été introduits dès 1993 par 3 M (Neuss, Germany). L'OVM est constitué d'une membrane perméable et d'un bloc de charbon actif. Il permet l'échantillonnage simultané d'une multitude de gaz et de vapeurs organiques présents dans l'atmosphère [2].

En 2000 les premières cartouches ANALYST furent construites par Allegrini et al. pour l'échantillonnage des composés organiques volatils [3-5]. Elles seront adaptées plus tard pour les NO_x, l'ozone [6] et les HAPs [7-9].

Dans notre étude, nous avons utilisé les cartouches ANALYST II, tubes cylindriques d'environ 2 cm de longueur, imprégnés de 400 mg d'une phase absorbante spécifique (Carbopack C 30 mesh), comme le montre la Fig.II.3.

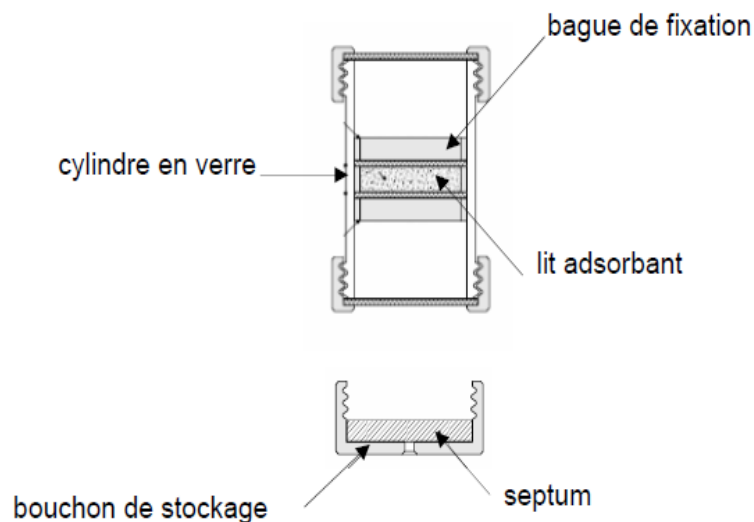


Fig. II.3. Schéma d'un échantillonneur passif Analyst II pour la mesure des HAPs.

I.B.1. Principe de fonctionnement :

L'échantillonnage passif consiste à exposer à l'air libre les cartouches ANALYST II pendant une durée de temps allant de deux à six mois. Les cartouches sont fixées à une

hauteur du sol d'environ 3 mètres. Par simple diffusion axiale (Fig. II.4) de l'air les HAPs vont être piégés par l'échantillonneur [10].

Après une exposition de quelques jours à quelques semaines selon le polluant surveillé, les tubes sont récoltés et analysés dans le laboratoire, afin de déterminer la concentration moyenne en polluant durant la période d'exposition [6].

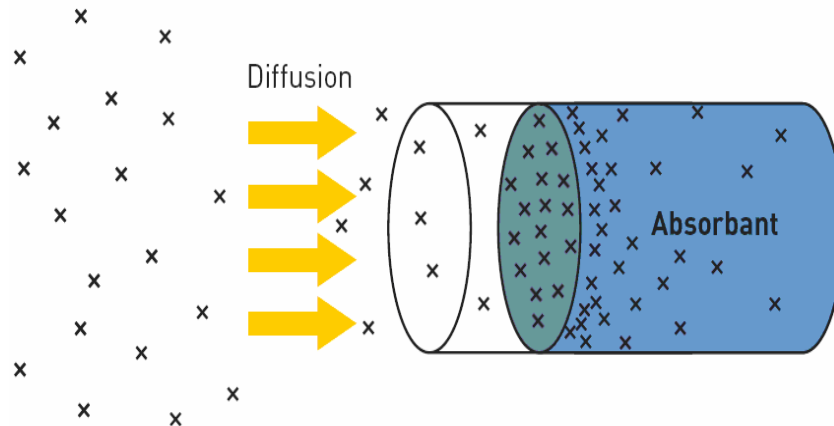


Fig. II.4. Schéma de diffusion axiale de l'air à travers la cartouche Analyst II.

La capacité de la cartouche Analyst II à collecter les HAPs gazeux a été étudiée par comparaison avec l'échantillonnage actif, en utilisant une cartouche contenant 400 mg de Carbo-pack C (30 mesh). Le débit optimum a été évalué à 18,5 mL/min [7].

I.B.2. Description des sites d'échantillonnage :

L'échantillonnage a été réalisé dans deux sites à l'intérieur d'une résidence universitaire CUB1 :

- Site 1 : dans une chambre de 30 m³ (3x4x2.5) contenant une seule fenêtre et une seule porte. La fréquence du tabagisme est environ vingt cigarettes par jour.
- Site 2 : dans une salle de 200 m³ (10x5x4), contenant 4 fenêtres et 2 portes. Celui-ci est considéré comme peu pollué en raison de ventilation satisfaisante.

Les tubes passifs ont été placés au milieu de la chambre et de la salle, environ 2,5 m au-dessus du sol. Le prélèvement a été suivi tout au long de la période allant de Janvier 2010 à Juin 2010 avec un débit de 18 L/min.

II. Mesures des particules en suspension dans l'air par gravimétrie :

La détermination des masses des particules piégées au niveau de filtre se fait par pesée différentielle des filtres rééquilibrés. Pour cela, les filtres sont séchés à un niveau d'humidité constant pendant 48 heures avant et après le prélèvement et leur masse est déterminée avec une microbalance. La différence de masse correspond à la quantité de poussière collectée.

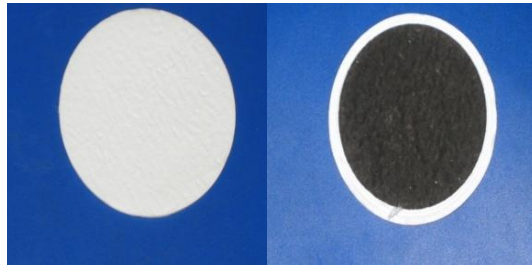


Fig. II.5. Filtre en verre avant et après le piégeage des particules.

Le matériau pour le filtre est fonction du problème posé. Les filtres à base de fibre de verre ou de quartz sont bien adaptés pour la mesure des masses de particules par gravimétrie. Pour la détermination de constituants particulaires comme les métaux lourds, les filtres à fibre de verre ne présentant pas de matière liante en terme de blancs sont préconisés et sont par conséquent utilisés dans ce travail.

La Fig. II. 6 montre le schéma général comportant l'étape d'échantillonnage et analyse par gravimétrie.

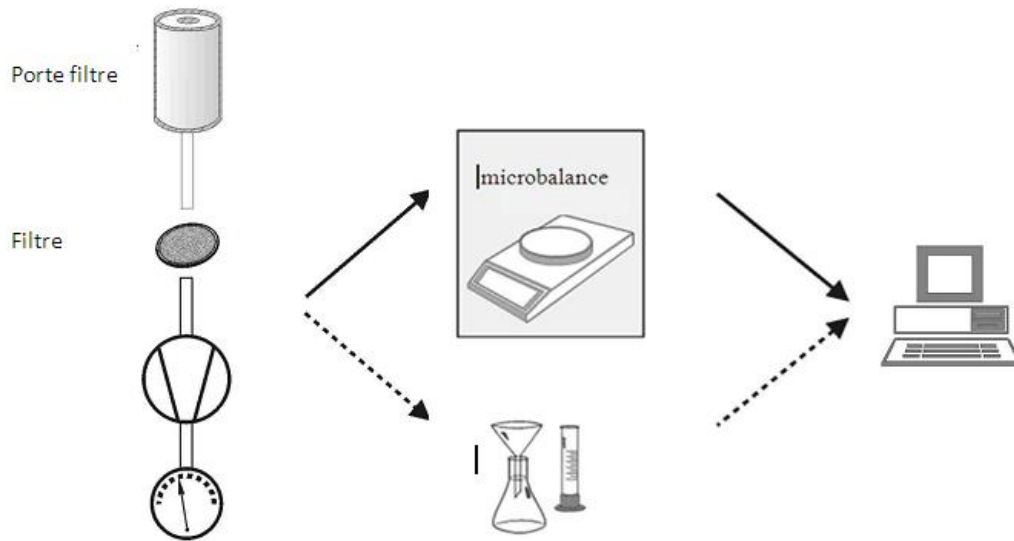


Fig. II.6. Mesure des poussières en suspension

III. Extraction

III.1. Extraction de la Matière Organique Particulaire (MOP) collectée par voie dynamique

L'extraction des différents filtres échantillonnés est effectuée en continu durant 16 heures avec le mélange Dichlorométhane-Acétone (DCM-ACE, 4 :1 v/v, 125 mL) en utilisant un microsoxhlet. Avant l'extraction, 10 μL de solution de toluène contenant des concentrations connues des étalons internes suivants (Tableau II.2): naphthalène-d8, acénaphthène-d10, phénanthrène-d10, chrysène-d12 et pérylène-d12 est mélangé avec les aérosols contenus dans le filtre à échantillon [15].

Le produit d'extraction est concentré dans le rota-vapeur jusqu'à l'obtention d'un volume moyen de 1 mL. Ce volume est ensuite concentré à température ambiante en utilisant un faible jet d'azote jusqu'à l'obtention d'un volume de 250 μL [17]. L'extrait est élué à travers une colonne de type Brockman I (Aldrich Chimica, Milan, Italie), de diamètre interne égal à 1 cm et de 20 cm de longueur. La colonne est remplie d'oxyde d'aluminium neutre (Al_2O_3) partiellement désactivé au laboratoire avec 1,5% d'eau ultra pure pour séparer les composés polaires des espèces aliphatiques apolaires et les HAPs. Deux fractions sont alors collectées en éluant l'extrait respectivement avec l'iso-octane et le mélange

Dichlorométhane DCM et Acétone ACE. La procédure pré-analytique utilisée est récapitulée dans l'organigramme suivant :

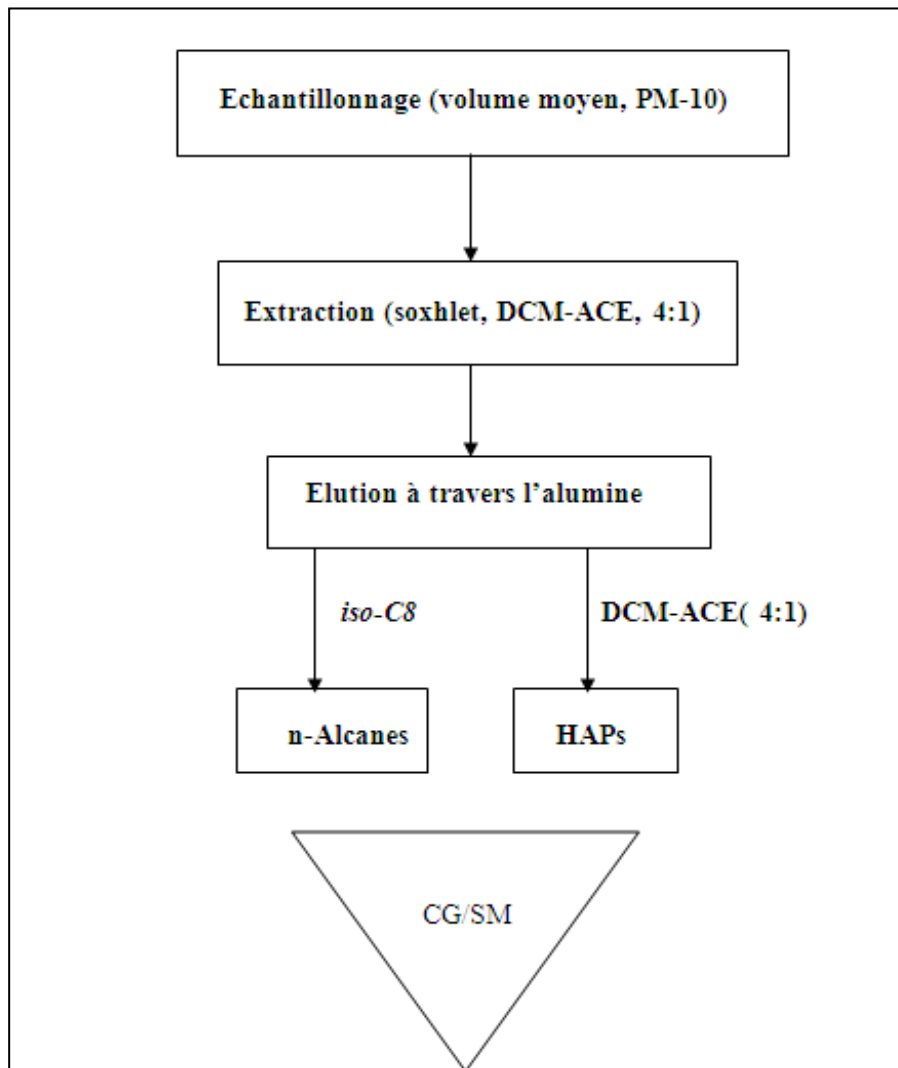


Fig. II.7. Organigramme de la procédure pré-analytique

III.2. Extraction des HAPs adsorbés sur les tubes passifs :

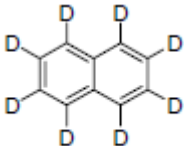
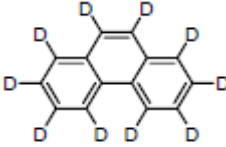
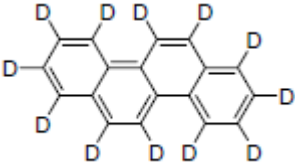
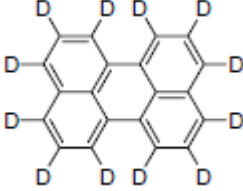
Les composés organiques non polaires ou moyennement polaires peuvent être récupérés des cartouches par ajout d'un solvant approprié afin de réaliser l'équilibre solide-liquide. Les méthodes à reflux ou de sonification sont à exclure du fait de la fragilité de l'adsorbent ainsi que de la quantité importante de solvant à utiliser [9].

Notre étude concerne les HAPs formés de deux à quatre cycles : en particulier le Naphtalène et ses dérivés méthylés, le Fluorène, le Phénanthrène, le Fluoranthène, le Pyrène, le Chrysène, le Benzo(a)Anthracène Les plus légers existent principalement dans la phase vapeur et les

autres sont partagés entre la phase gazeuse et particulaire. La plupart d'entre eux sont persistants dans l'atmosphère.

L'extraction des HAPs collectés dans les cartouches se fait par une simple désorption au toluène. On ajoute 100 μL d'un mélange d'étalons internes suivant (Tableau II.2) : naphthalène-d8, acénaphthène-d10, phénanthrène-d10, chrysène-d12 et pérylène-d12, ensuite 1 mL de toluène. On agite alors pendant 30 min, pour obtenir un meilleur rendement d'extraction et on laisse la cartouche au congélateur pendant 24h.

Tableau II.1: Etalons interne utilisés, leurs formules brutes et leurs formules développées.

Composé	Formule brute	Formule développée	Masse Molaire
Naphtalène- d8	C_{10}D_8		136
Acénaphthène- d10	$\text{C}_{12}\text{D}_{10}$		164
Phenanthrène- d10	$\text{C}_{14}\text{D}_{10}$		188
Chrysène- d12	$\text{C}_{18}\text{D}_{12}$		240
Pérylène- d12	$\text{C}_{20}\text{D}_{12}$		264

IV. Analyse

IV.1. Analyse de la Matière Organique Particulaire (MOP)

IV.1.1. Principe et conditions opératoires (GC/MS) :

Les deux extraits (n-alcanes et HAPs) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la détection et l'identification des composés ainsi séparés sont réalisées par spectrométrie de masse (SM). La spectrométrie de masse permet de recueillir des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes. Couplée à une chromatographie en phase gazeuse, elle permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nano grammes de mélange). Il s'agit d'un outil d'identification très puissant dès lors que l'on ne connaît pas la composition de l'échantillon injecté. Il est, à ce titre, très couramment utilisé pour des échantillons environnementaux. Les n-alcanes sont analysés en mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current) alors que les HAPs sont caractérisés en mode de sélection d'ion (SIM, Selected Ion Mass). Les analyses sont effectuées selon les paramètres analytiques représentées sur la Fig. II.9 [17].

IV.1.2. Le principe de la spectrométrie de masse :

Un composé organique introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique à 70 eV (énergie standard d'ionisation), l'énergie d'ionisation moyenne d'un composé organique étant de l'ordre de 10-15 eV. Les ions obtenus sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. L'ion moléculaire, s'il est détecté, permet la détermination de la masse moléculaire du composé. Les ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire conduisent à la formation d'ions fragments caractéristiques, puisque ces cassures ne se font pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés. L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la molécule. L'ionisation par impact électronique est le seul procédé qui conduit à des spectres reproductibles. Cette reproductibilité permet l'utilisation de banques de spectres (spectrothèque) et donc l'identification des composés constitutifs d'un échantillon.

IV.1.3. Les paramètres analytiques, CG/SM :

- Chromatographie gazeuse marque (Agilent HP 6890) en présence d'un injecteur automatique autosampler (ALS HP 7683 B) : Volume injecté : 1 μ L
 - ✓ Colonne capillaire : en silice fondue (HP5-MS (5 % phenyl et 95% methyl polysiloxane ; 30m x 0,32mm DI x 0,25 μ m.)
 - ✓ Gaz vecteur He ; débit de sortie de colonne : 0,5 mL/min
 - ✓ Mode d'injection : splitless (sans division)
 - ✓ Température de l'injecteur : 250°C
- Programmation de température du four :

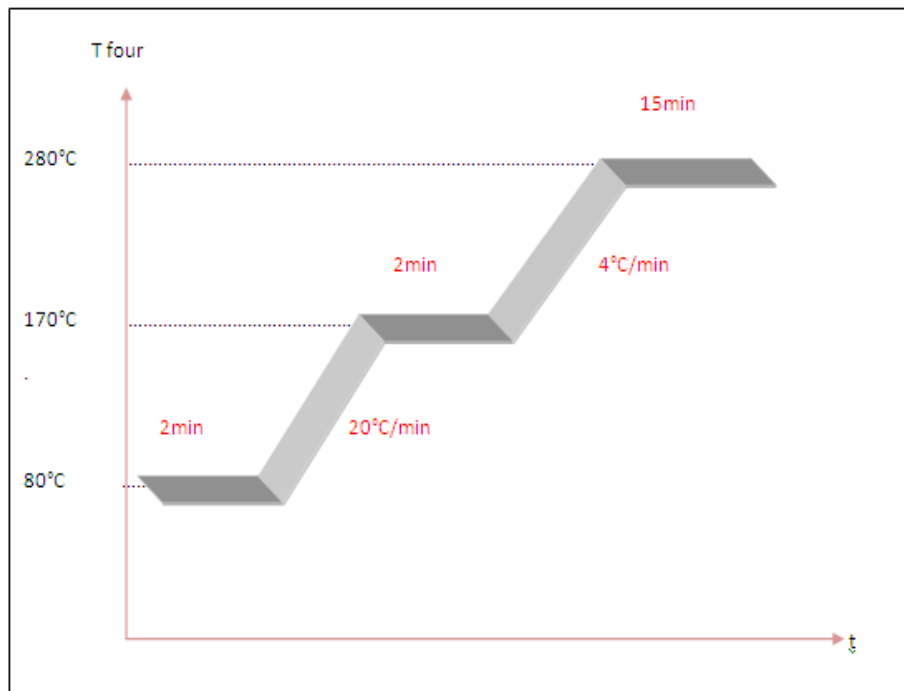


Fig. II.8. Programmation de température du CG/SM.

- Spectromètre de masse quadripolaire (MSD HP 5973) en mode impact électronique.
 - ✓ Energie d'ionisation : 70 ev.
 - ✓ Température de la source : 280 °C.
 - ✓ Balayage : 40-550 uma.

- Logiciel d'acquisition et de traitement MSD ChemStation (Agilent).

IV.1.4. 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 ($m/z = M+1$). Tous les étalons internes ont été identifiés à partir de leurs ions moléculaires. La Fig.II.9 montre les spectres de masse de l'héxadécane et la Fig. II.10 illustre les mécanismes de fragmentation de l'héxadécane (comme exemple de la famille des *n*-alcanes). Les *n*-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...).

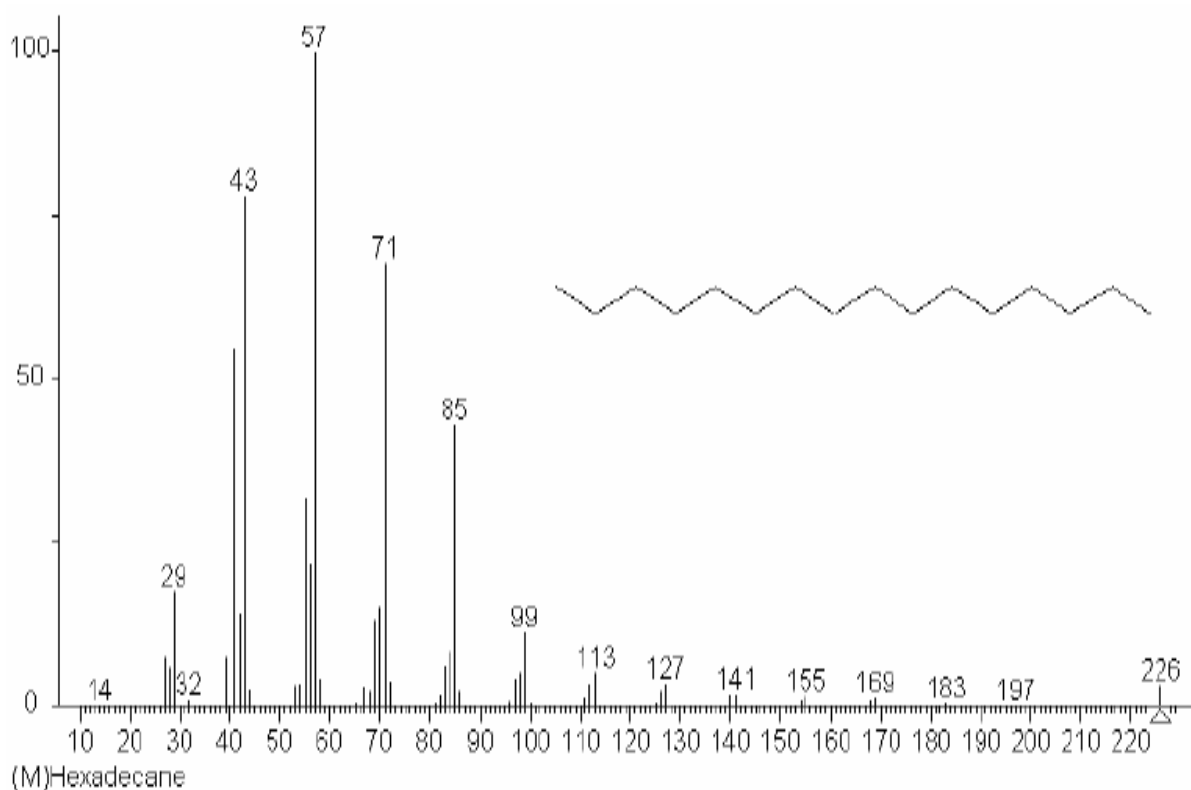


Fig. II.9. Spectre de masse de l' hexadécane.

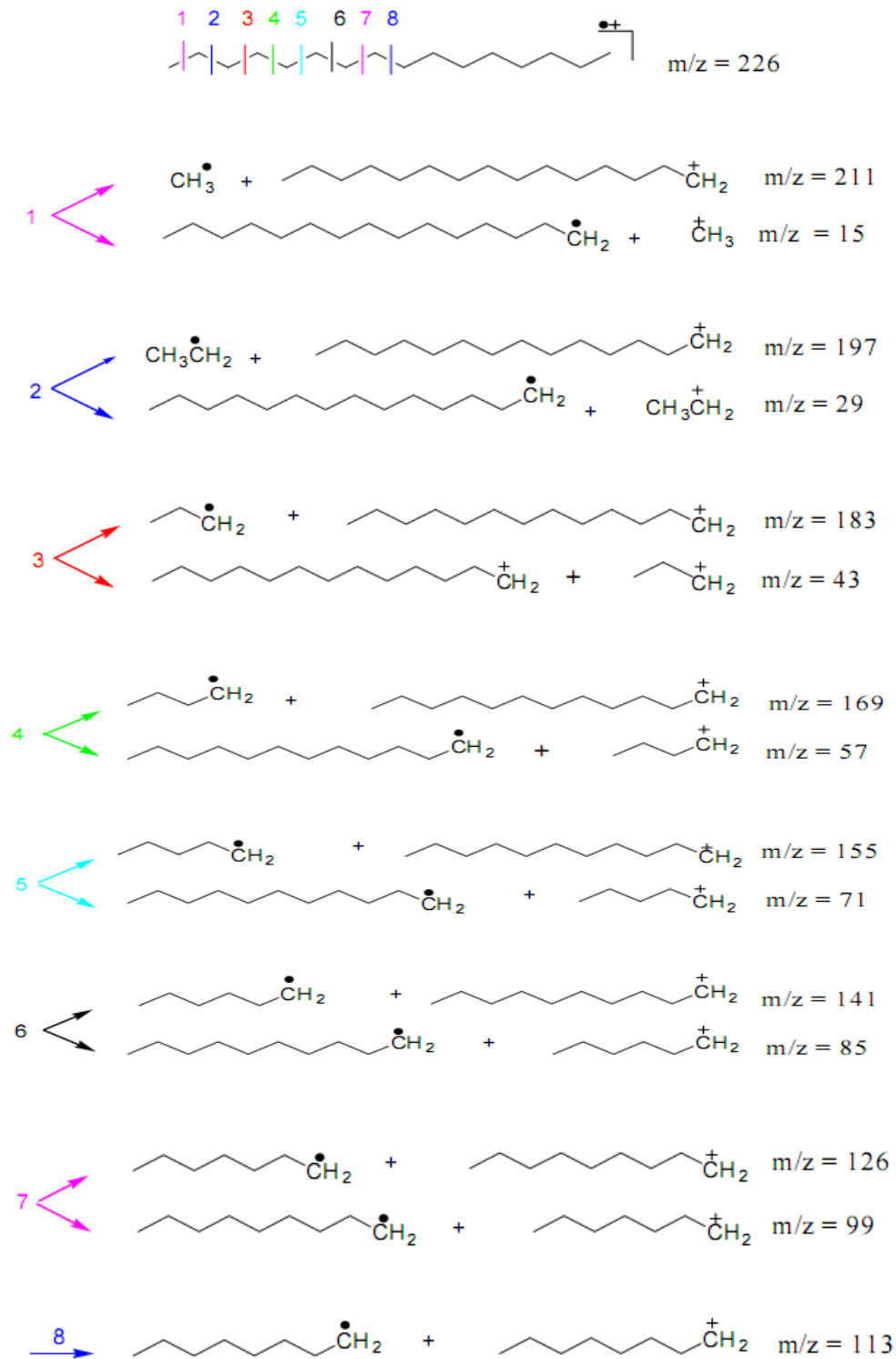


Fig. II.10. Quelques mécanismes de fragmentation de l'hexadecane.

Les Tableaux II.2 et II.3 récapitulent les temps de rétention des composés identifiés durant cette étude.

Tableau II.2. Temps de rétention des *n*-alcane identifiés.

Composés	Symbole	Formule	tr (min)
Hexa décane	C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄	8.62
Heptadécane	C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	9.94
Octadécane	C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	11.51
Nonadécane	C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	13.69
Eicosane	C ₂₀	C ₂₀ H ₄₂	15.20
Héniacosane	C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	17.18
Docosane	C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆	19.19
Tricosane	C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	21.18
Tétracosane	C ₂₄	C ₂₄ H ₅₀	23.14
Pentacosane	C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	25.05
Héxacosane	C ₂₆	C ₂₆ H ₅₄	26.90
Heptacosane	C ₂₇	C ₂₇ H ₅₆	28.70
Octacosane	C ₂₈	C ₂₈ H ₅₈	30.44
Nonacosane	C ₂₉	C ₂₉ H ₆₀	32.13
Triacontène	C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂	33.77
Hentriacontane	C ₃₁	C ₃₁ H ₆₄	35.36
Dotriacontane	C ₃₂	C ₃₂ H ₆₆	36.94
Tritriacontane	C ₃₃	C ₃₃ H ₆₈	38.79

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

Composés	Symbole	Formule	Ions caractéristiques	tr (min)
Naphtalène- deutéré	NAP-d8	C ₁₀ D ₈	136, 134, 138	5.28
Acénaphtylène	ACY	C ₁₂ H ₈	152, 151, 153	7.41
Acénaphène- deutéré	ACE-d10	C ₁₂ D ₁₀	164, 162, 166	7.66
Acénaphène	ACE	C ₁₂ H ₁₀	154, 153, 155	7.73
Fluorène	FL	C ₁₃ H ₁₀	166, 165, 167	8.77
Phénanthrène- deutéré	PHE-d10	C ₁₄ D ₁₀	188, 186, 189	11.51
Phénanthrène	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178, 177, 179	11.57

Tableau II.4 (Suite)

Composés	Symbole	Formule	Ions caractéristiques	tr (min)
Anthracène	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178, 177, 179	11.73
Méthyl-phénanthrène/anthracène(Σ)	Me-PHE/ANT	C ₁₅ H ₁₂	192, 177, 193	13-16
Fluoranthène	FLU	C ₁₆ H ₁₀	202, 201, 203	16.61
Pyrène	PY	C ₁₆ H ₁₀	202, 201, 203	17.60
Méthyl Fluoranthène/Pyrène(Σ)	Me-FLU/ PY	C ₁₇ H ₁₂	216, 201, 217	18-20.2
Benzo(c)Phenanthrène	BcPHE	C ₁₈ H ₁₀	226, 225, 227	22.94
Benzo(a)Anthracène	BaANT	C ₁₈ H ₁₂	228, 227, 229	24.08
Chrysène- deutéré	CHR-d12	C ₁₈ D ₁₂	240, 238, 242	24.18
Chrysène	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228, 227, 229	24.27
Benzo(b)Fluoranthène	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	29.71
Benzo(k+j)Fluoranthéne	BkjF	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	29.85
Benzo(e)Pyrène	BePY	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	31.02
Benzo(a)Pyrène	BaPY	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	31.25
Perylène- deutéré	Pery-d12	C ₂₀ D ₁₂	264, 262, 266	31.58
Perylène	Pery	C ₂₀ H ₁₂	252, 251, 253	31.66
Indéno(1,2,3,cd)Fluoranthène	IcdF	C ₂₂ H ₁₂	276, 275,277	35.91
Indéno(1,2,3,cd)Pyrène	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276, 275,277	36.31
Dibenzo(a,h)anthracène	DahANT	C ₂₂ H ₁₄	278, 277, 279	36.58
Benzo(g+h+i)Perylène	BghiPery	C ₂₂ H ₁₂	276, 275, 277	37.35
Dibenzo(a,l)pyrène	DBalPY	C ₂₄ H ₁₄	302, 301, 303	44.58
Dibenzo(a,e)pyrène	DBaePY	C ₂₄ H ₁₄	302, 301, 303	44.82
Coronéne	CO	C ₂₄ H ₁₂	300, 299, 301	46.54
Dibenzo(a,i)pyrène	DBaiPY	C ₂₄ H ₁₄	302, 301, 303	47.11
Dibenzo(a,h)pyrène	DBahPY	C ₂₄ H ₁₄	302, 301, 303	47.30

Tous les étalons sont fournis par SUPELCO Analytical (Bellefonte, PA 16823-0048 USA).

Les Fig. II.11, 12,13 et 14 montrent les chromatogrammes des *n*-alcanes obtenus en analysant les échantillons d'aérosol en mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current) à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine en hiver 2010 par CG/SM. L'ensemble de ces chromatogrammes révèlent la présence d'un mélange complexe non résolu (« UCM », Unresolved Complex Mixture) caractéristique de l'émission véhiculaire et à la combustion des corps pétroliers.

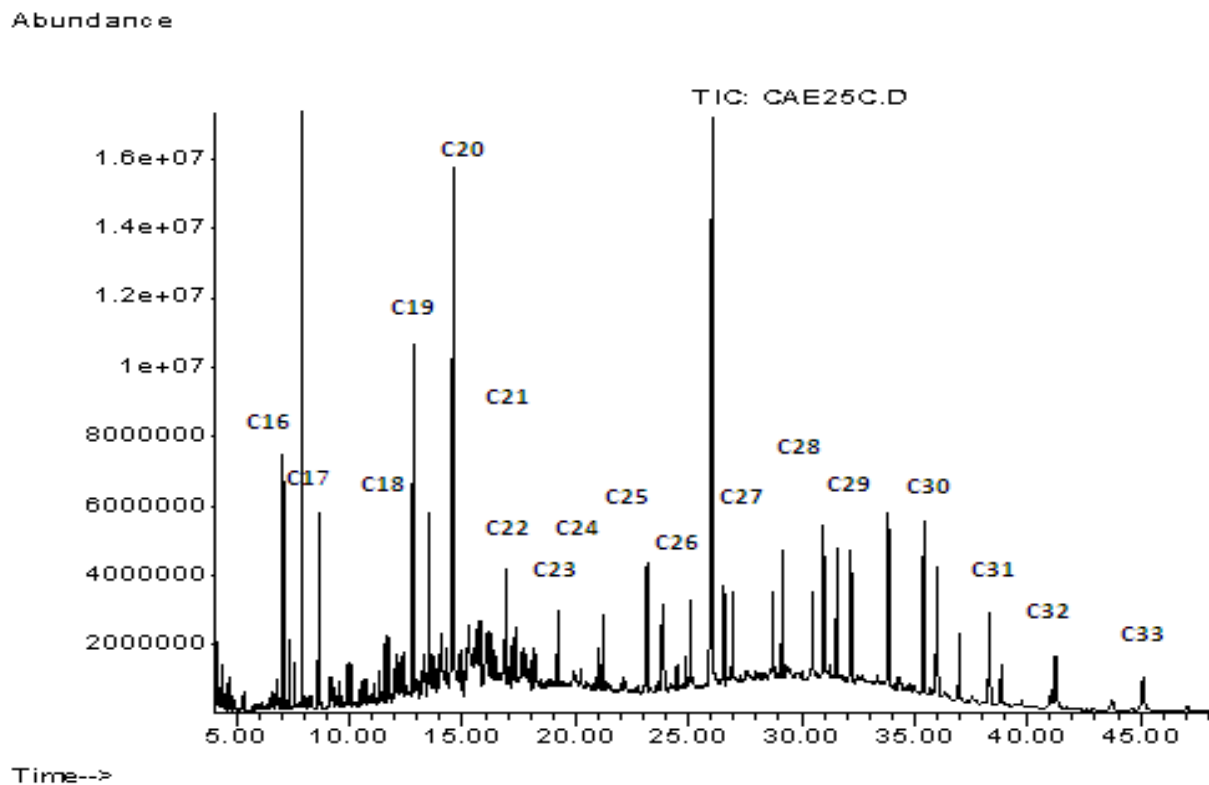


Fig. II.11. Chromatogramme des *n*-alcanes particuliers présents dans l'atmosphère de CUB1 (Hiver 2010).

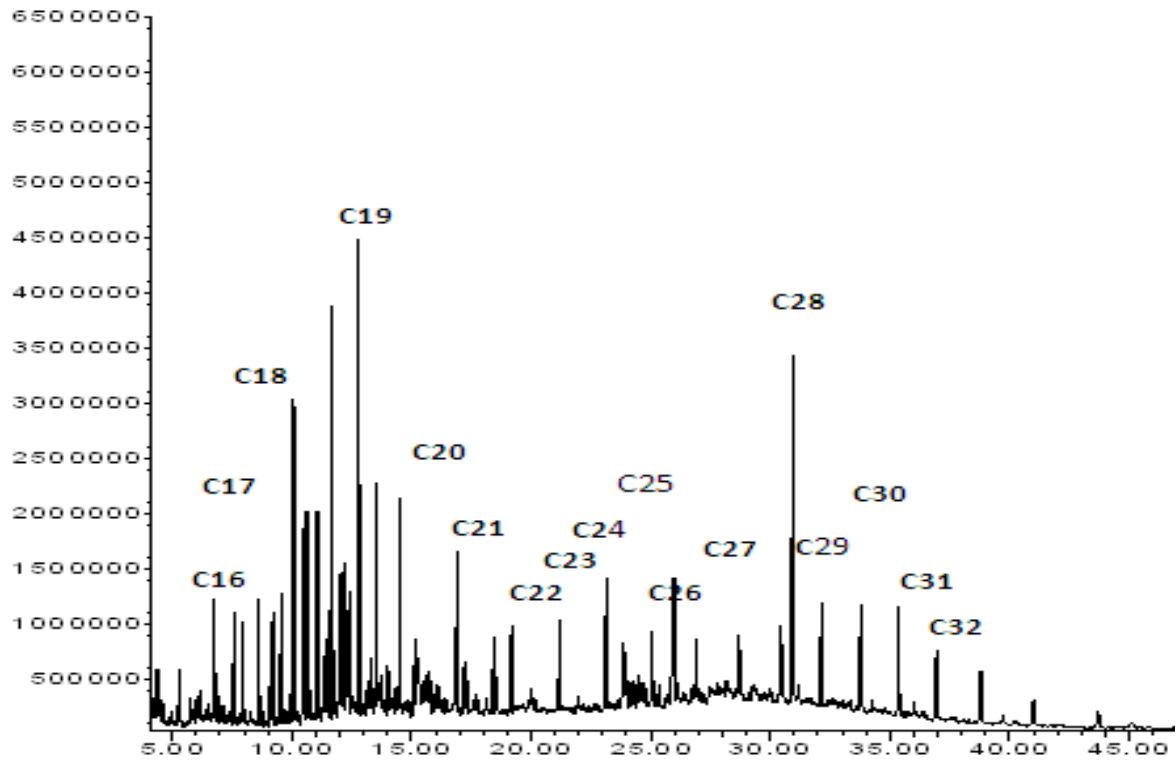


Fig. II.12. Chromatogramme des *n*-alcanes particuliers présents dans l'atmosphère de Oued Smar (Hiver 2010)

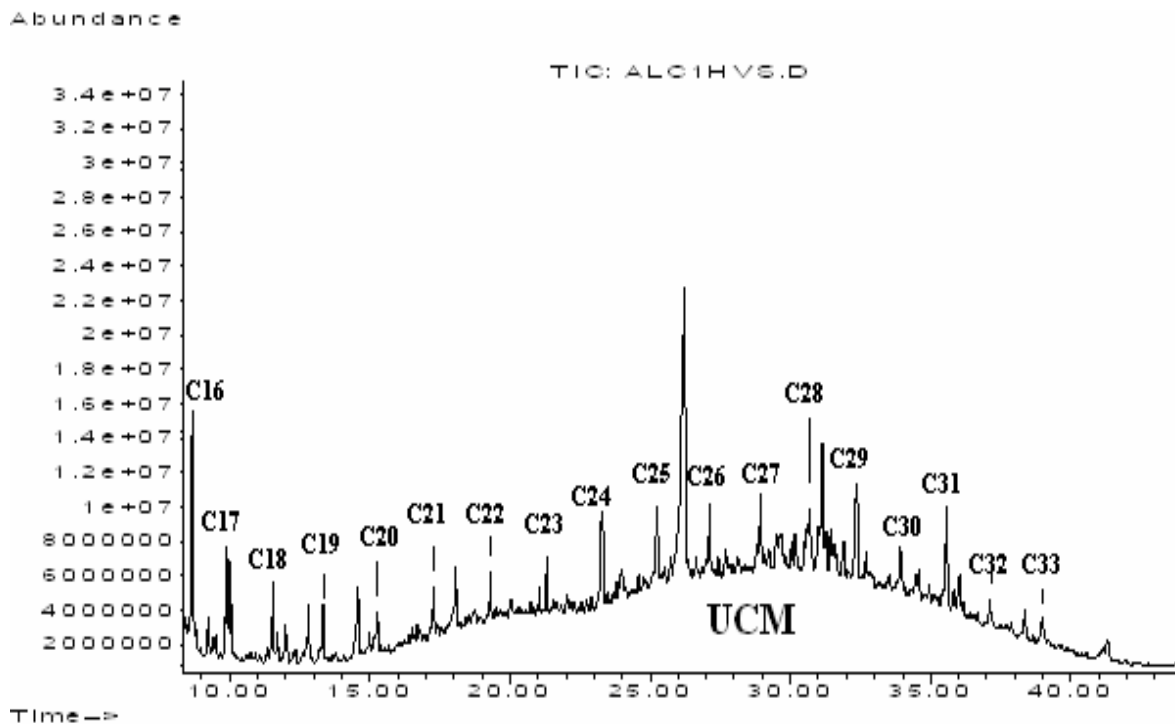


Fig. II.13. Chromatogramme des *n*-alcanes particuliers présents dans l'atmosphère de Dély Ibrahim (Mars 2010)

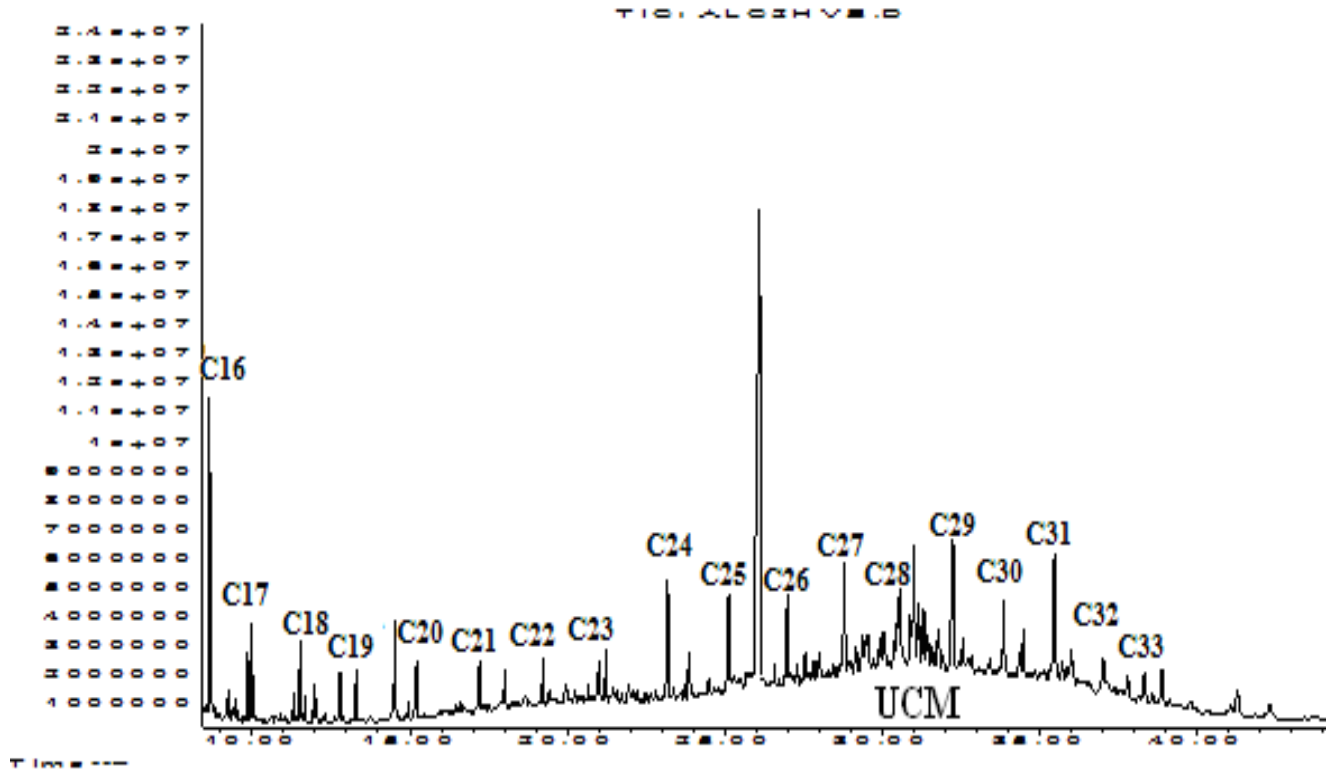


Fig. II.14. Chromatogramme des *n*-alcanes particuliers présents dans l'atmosphère de Gue de Constantine (Mars 2010).

Les Fig. II.15 et 16 montrent les pics chromatographiques correspondants aux HAPs obtenus en analysant les échantillons d'aérosol en mode de sélection d'ion (SIM, Selected Ion Mass) à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine en hiver 2010 par CG/SM.

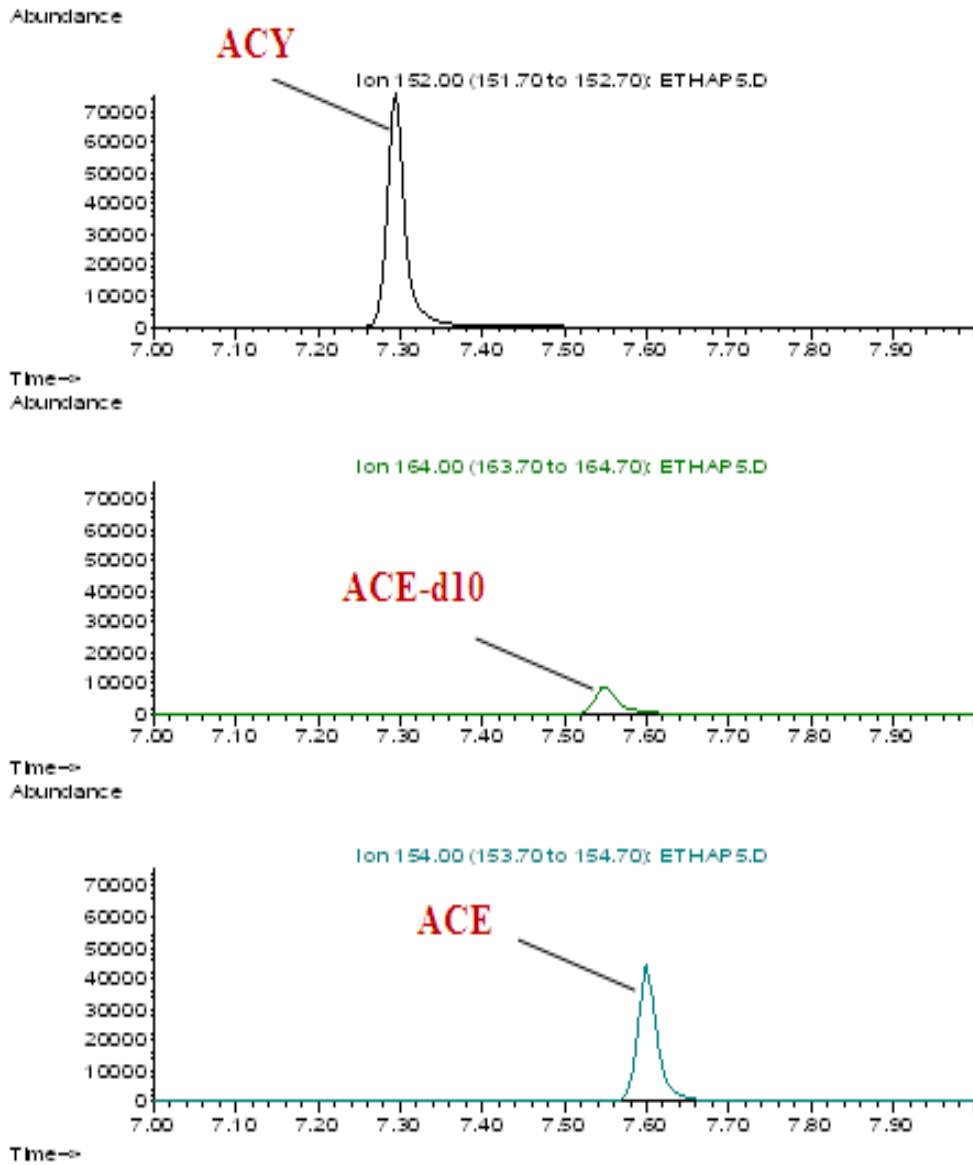


Fig. II.15. Chromatogramme en sélection d'ion de l'étalon interne (Acenaphtène-d10) et de l'étalon externe (Acenaphtylène).

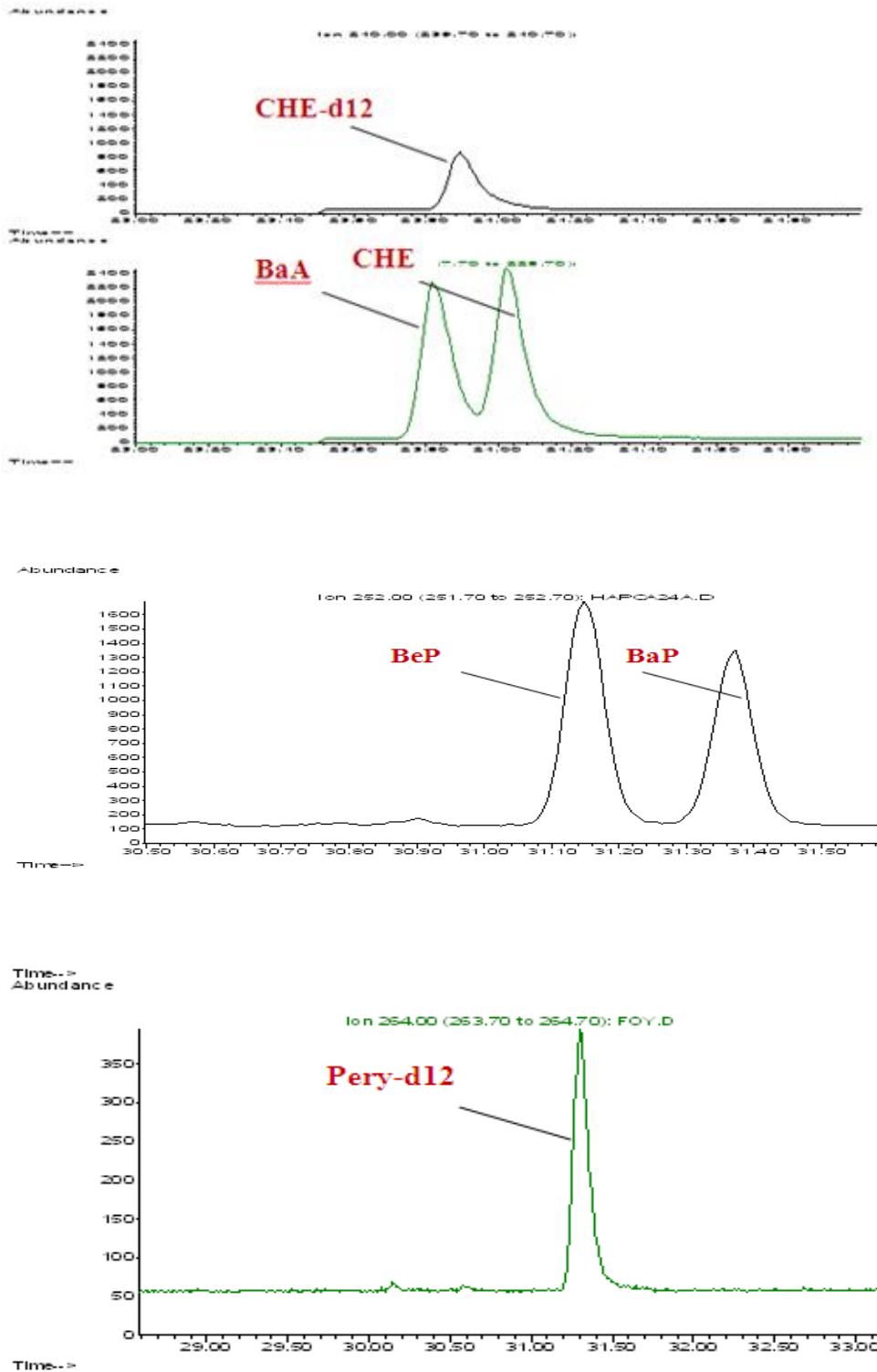


Fig. II.16. Chromatogramme en sélection d'ion d'étalons internes (Chrysène-d12, Perylène-d12) et des HAPs présents dans les échantillons d'aérosol (Benzo(a)Anthracène, Chrysène, Benzo(e)pyrène, Benzo(a)pyrène).

IV.2. Analyse les HAPs adsorbés sur les tubes passifs

L'analyse qualitative et quantitative des HAPs est effectuée par CG/SM en mode de sélection d'ions (SIM, Selected Ion Mass), la séparation des différents composés est achevée à l'aide d'une colonne capillaire HP5-MS (5 % phenyl et 95% methyl polysiloxane). L'équipement et la programmation de température utilisées dans cette partie sont identiques à celles employées dans l'échantillonnage actif.

IV.2.1 Analyse qualitative :

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

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus.

Tableau II.4. Temps de rétention (tr) des HAPs identifiés.

Composés	Tr	Site 1	Site 2
Naphtalène	5.36	+	+
Me-Naphtalène	6.3-8	+	+
Acénaphtylène	7.43	+	+
Acénaphtène	7.79	+	-
Fluorène	8.78	+	+
Phénanthrène	11.52	+	+
Anthracène	11.69	+	-
Me-PHE/ANT	13-17	-	-
Fluoranthène	16.54	+	-
Pyrène	17.54	+	-
Benzo(a)Anthracène	24.00	+	+
Chrysène	24.12	+	+
Benzo(b)Fluoranthène	29.68	-	+
Benzo(k+j)Fluoranthène	29.75	-	+
Benzo(e)Pyrène	31.02	-	+
Benzo(a)Pyrène	31.15	-	+
Idéno(1,2,3,cd)Flurantène	35.91	-	+
Idéno(1,2,3,cd)Pyrène	36.22	-	+
Dibenzo(a,h)Anthracène	36.47	-	+
Benzo(ghi)Perylène	37.25	-	+

(+): présent ; (-) : absent

IV.2.2. Analyse quantitative :

L'analyse quantitative des HAPs est réalisée par étalonnage interne et externe en utilisant une solution mère de 16 HAPs pour les étalons externes et 5 HAPs deutérés pour les étalons internes (US-EPA 610 référence Supelco Inc.,USA).

Les pics chromatographiques des HAPs les plus abondants présents dans le site 2 ainsi que l'étalon interne voisin (Naphtalène-d8) sont représentés dans le Fig. II.17.

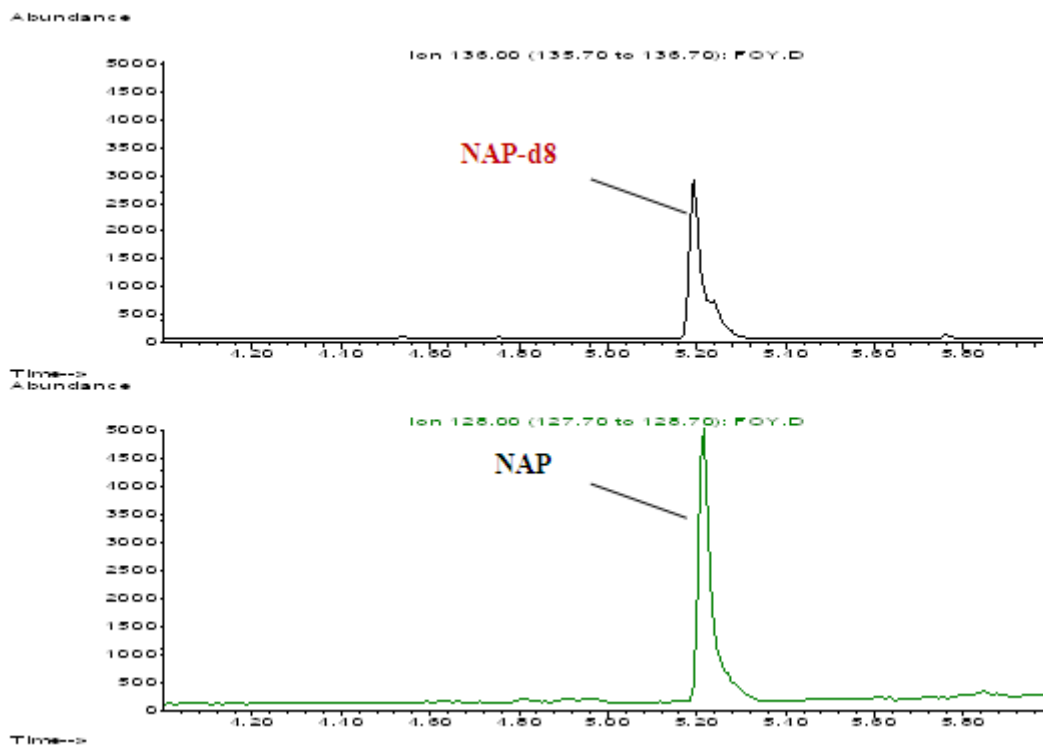


Fig. II.17. Chromatogramme en sélection d'ion de Naphtalène et de Naphtalène-d8 (étalon interne).

Références

- [1] Cocheo V., Boaretto C., Sacco P. 1996. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 57: 897-904.
- [2] Mannino D. M., Schreiber J., Aldous K., Ashley D., Moolenaar R., Almaguer D. 1995. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 67: 59-64.
- [3] Bertoni G., Tappa R., Allegrini I. 2000. *Annal. Chim.* 90, 249-263.
- [4] Muller J. F., Hawker D. H., Connell D. W., Komp P., McLachlan M. S. 2000. *Atmos. Environ.* 34, 3525-3534.
- [5] Kingston J. K., Greenwood R., Mills G. A., Morrison G. M., Persson L. B. 2002. *J. Environ. Monit.* 2, 487-495.
- [6] Bertoni G., Tappa R., Allegrini I. 2001. *Chromatographia* 54, 653-657.
- [7] Bertoni G., Tappa R., Cecinato A. 2001. *Chromatographia Suppl.* 53, 312-316.
- [8] Bertoni G., Cecinato A., Mabilia R., Tappa R. 2002. *Chromatographia* 56, 361-365
- [9] Kozdron Z. B., Namiesnik J., Przyjazny A. 1995. *Indoor. Built. Environ.* 5, 189-203.
- [10] Namiesnik J., Zabiegała B., Kot Wasik A., Partyka M., Wasik A. 2005. *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 279-301.
- [11] Peltonen K., Kuljukka T. 1995. *J. Chromatogr. A*, 710, 93-108.
- [12] Eatough D. J., Lane D.A. 1999. *Gordon Breach Sci.* Amsterdam. 233-285.
- [13] Kavouras I. G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E. G., Oyola P. 1999. *Atmos. Environ.* 33, 4977-4986.
- [14] Risse U., Flammenkamp E., Kettrup A. 1994. *Fresenius J. Anal. Chem.* 350, 454-460.
- [15] Yassaa N. 2001. Caractérisation et quantification des composés organiques volatils et particulaires d'origine biogénique et anthropogénique dans l'atmosphère : qualité de l'air de différents sites algériens, Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB-Alger, 2001.
- [16] Asami K. 2009. Etude comparative de différentes méthodes de piégeage et d'extraction de composés organiques particulaires (aérosols) dans quelques sites caractéristiques urbains et sub/urbains de l'Algérois, Mémoire de Magistère, USTHB-Alger, 2009.
- [17] Ladji R. 2009. Analyse qualitative et quantitative des composés organiques volatils, semi-volatils et particulaires dans l'air, Thèse de Doctorat, USTHB-Alger, 2009.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

Partie I : Variation temporelle des particules (PM 10 et TSP) en suspension dans l'atmosphère algéroise

Dans cette partie d'étude nous constatons que les concentrations de matières particulaires présentent des variations sur les échelles temporelles suivantes : quotidiennes (journalières), hebdomadaires (jour de la semaine) et saisonnières. Ces évolutions sont en corrélations directes avec la variabilité des émissions et les variations des paramètres géophysiques et climatiques [1].

I. Teneurs en PM10 et TSP dans une zone résidentielle, cas de la Cité Universitaire de Bab-Ezzouar (CUB1)

I.1. Teneurs journalières de PM10 et TSP

La variation journalière des concentrations en PM10 obtenues à CUB1 pour la saison d'hiver (Décembre, Janvier) est représentée dans la Figure. III.1. Nous remarquons que les concentrations en PM10 varient de $8,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à $48,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Parmi les jours de semaine, les Dimanches se caractérisent par une forte concentration ($48,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en PM10 par rapport aux autres jours de semaine. Les concentrations les plus faibles sont observées les Jeudis et Vendredis avec par exemple, $9,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $8,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement. Ce résultat est expliqué par la variation de la densité du trafic routier qui influe de façon importante sur les concentrations en PM10 mais également par l'évolution des conditions météorologiques [2].

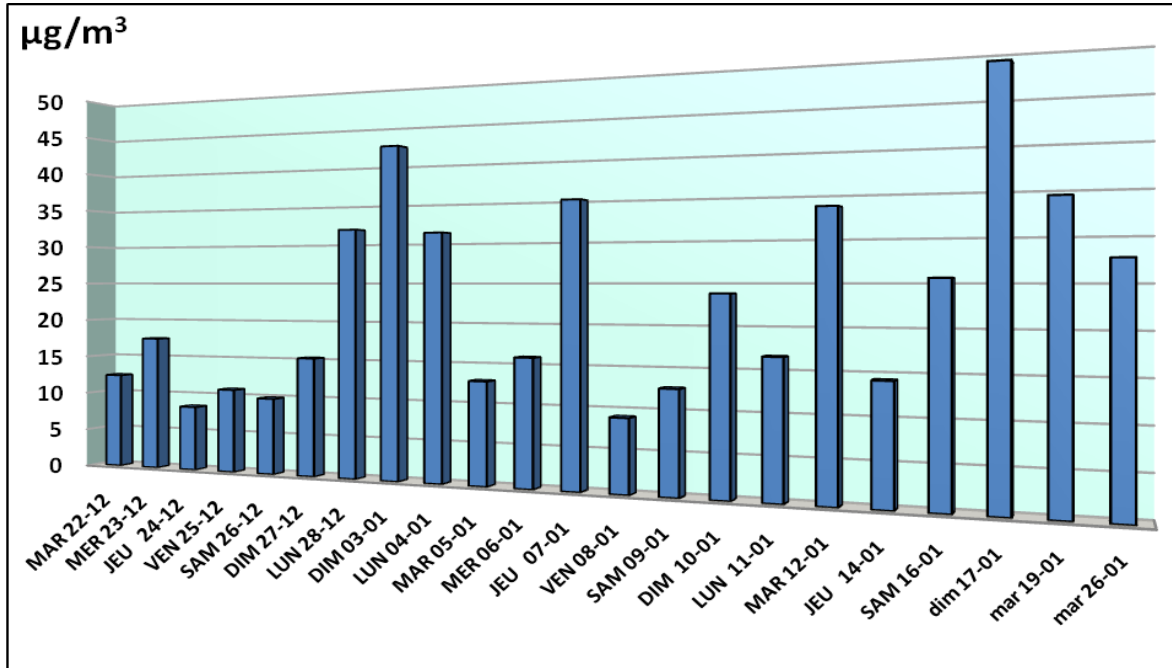


Fig. III.1. Variation journalière des teneurs des PM10 mesurées à CUB1.

La Figure.III.2 montre l'évolution des concentrations journalières en particules totales (Total Suspended Particles, TSP) à CUB1 durant le mois du Janvier. Nous constatons que les concentrations en TSP varient entre 90,6 µg/m³ et 427,57 µg/m³, les concentrations de TSP maximales et minimales sont observées respectivement le Mardi (427,57 µg/m³) et le Jeudi (88,54 µg/m³). Comme il s'agit des particules totales qui comprennent également les PM10, cette évolution est régie essentiellement par la variation des conditions météorologiques. Durant les journées ensoleillées, le soleil chauffe le sol entrainant l'émission des polluants.

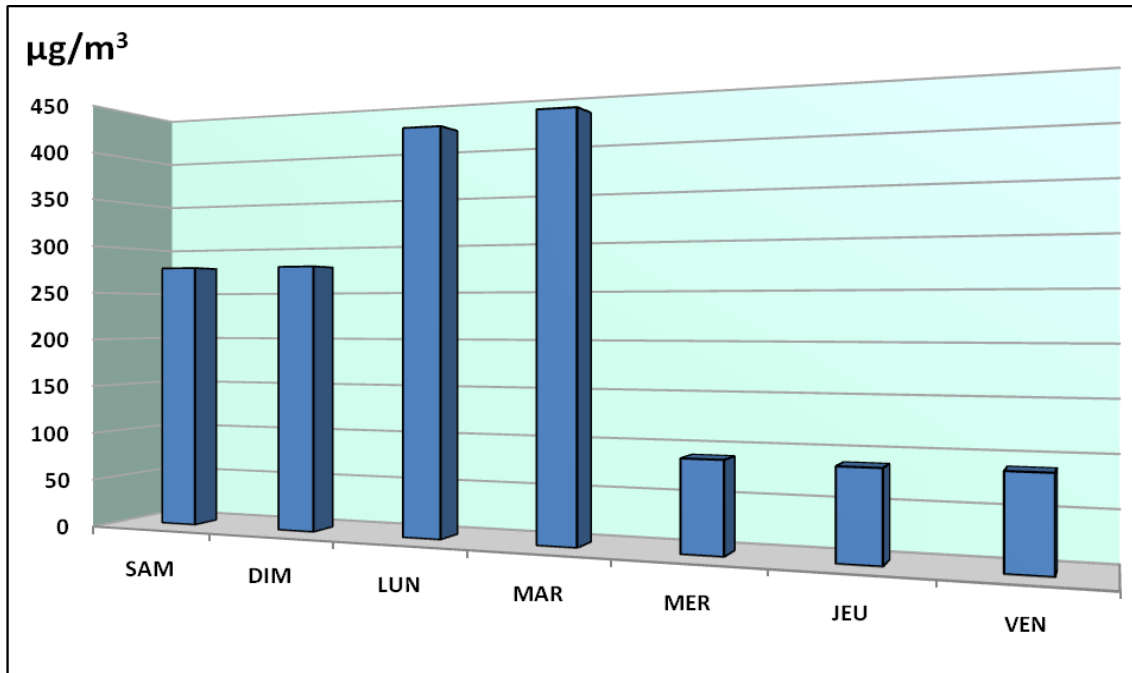


Fig. III.2. Teneurs atmosphériques en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des TSP mesurées à CUB1.

1.2. Variations diurne et nocturne des teneurs des PM10 et TSP à CUB1 :

Les prélèvements des PM10 et TSP ont été effectués dans les trois intervalles du temps suivantes : la matinée (5h:00-13h:00), l'après midi (13h:00-21h:00) et la nuit (21h:00-5h:00), afin d'étudier l'effet de la variabilité du trafic routier et des conditions atmosphériques climatiques sur l'évolution des concentrations en PM10 et TSP.

Selon les résultats reportés dans la Figure.III.3 et le Tableau III.1 pour les particules du type PM10, nous remarquons que pendant que la concentration matinale (entre 5h - 13h) dépasse les $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, celles de l'après-midi (13h-21h) et de la nuit (21h-5h) avoisine les $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tableau III.1. Variations diurne et nocturne des concentrations de PM10 à CUB1.

Période d'échantillonnage (PM10 en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5 ^h :00-13 ^h 00 (matin)	13 ^h :00-21 ^h :00 (après-midi)	21 ^h :00-5 ^h :00 (nuit)
Lun 18 Janvier 2010	62,35	37,59	38,06

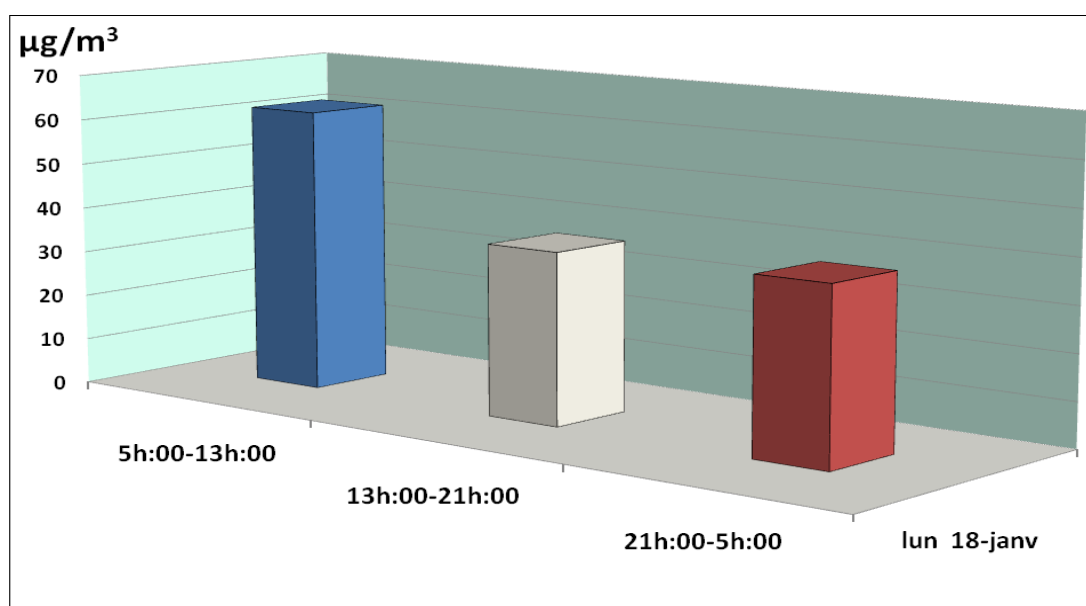
**Fig. III.3.** Variations diurne et nocturne des concentrations de PM10 à CUB1.

Tableau III.2 rapporte les variations diurne et nocturne des concentrations des particules totales. Il montre que les concentrations varient entre $140,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $812,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et que les niveaux les plus élevés sont atteints en début de journée et l'après-midi coïncidant ainsi respectivement avec les horaires du commencement et de l'arrêt du travail. Les teneurs les plus basses sont mesurées durant la nuit, deux fois plus faibles que le matin. Cette évolution montre à quel point la pollution est liée au trafic routier.

Tableau III.2. Teneurs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) journalières de TSP (le matin, l'après-midi et la nuit) à CUB1.

Période d'échantillonnage (TSP)	5h :00-13h00 (matin)	13h:00-21h:00 (après-midi)	21h:00-5h :00 (nuit)	MOY
DIM	451,34	332,24	226,49	336,7
LUN	257,43	339,78	140,49	245,9
MAR	231,96	451,33	205,33	296,2
MER	812,83	367,9	241,68	474,14
MOY	438,4	372,8	203,5	338,23

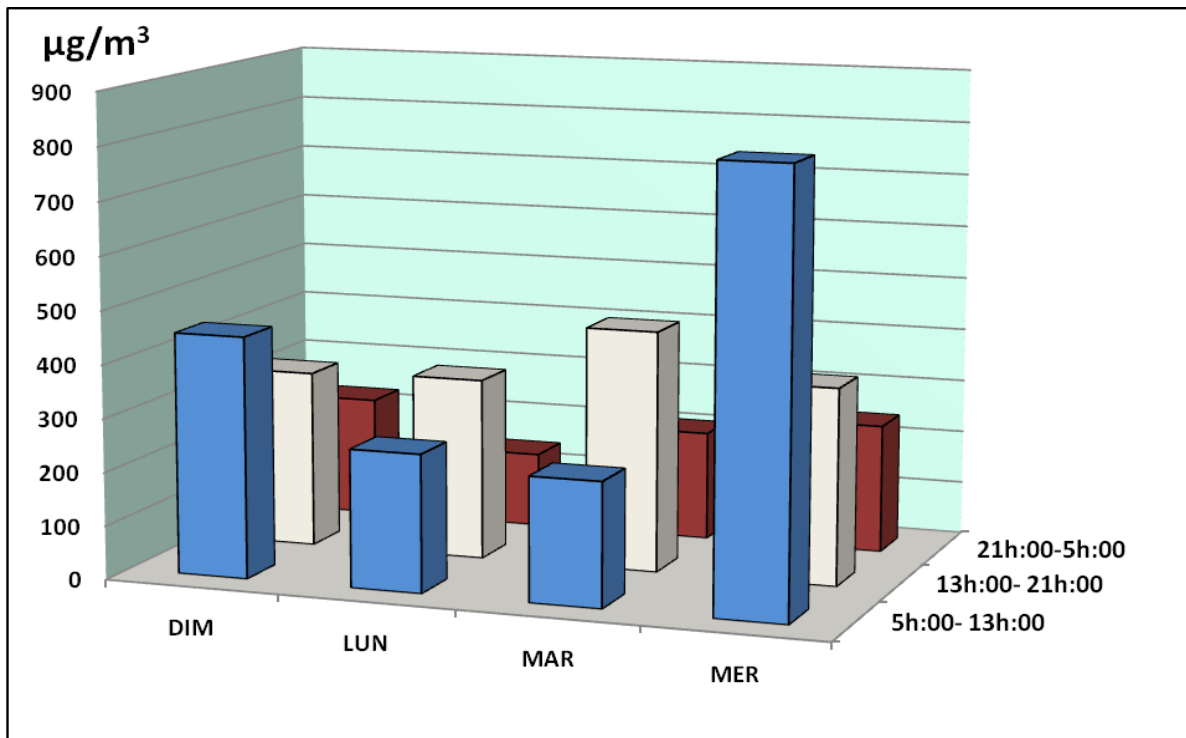


Fig. III.4. Teneurs journalières de TSP (le matin, l'après-midi et la nuit) à CUB1.

II. Comparaison des teneurs journalières en PM10 et TSP dans une zone résidentielle (CUB1) et une zone industrielle (Oued Smar)

Une étude comparative des niveaux des PM10 et TSP a été réalisée dans un site résidentiel à CUB1 et dans une zone industrielle à Oued Smar durant les mois de Février et Mars 2010.

De la Fig. III. 5 et le Tableau III. 3 qui montrent les variations journalières des teneurs en PM10 à CUB1 et Oued Smar en fonction des jours de semaine, il ressort que les concentrations de PM10 varient entre 9,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 42,34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec des moyennes de 25,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à CUB1 et de 17,74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Oued Smar.

Les concentrations de PM10 indiquent une baisse moyenne en week-end de 37% à CUB1 et 5% à Oued Smar. Cette baisse pourrait être attribuée à :

- La baisse d'activité humaine en fin de semaine, sans distinction entre trafic routier et activité industrielle.
- Le site de CUB1 est en effet très influencé par le trafic routier, alors que le site de Oued Smar n'est pas soumis de manière directe au trafic.

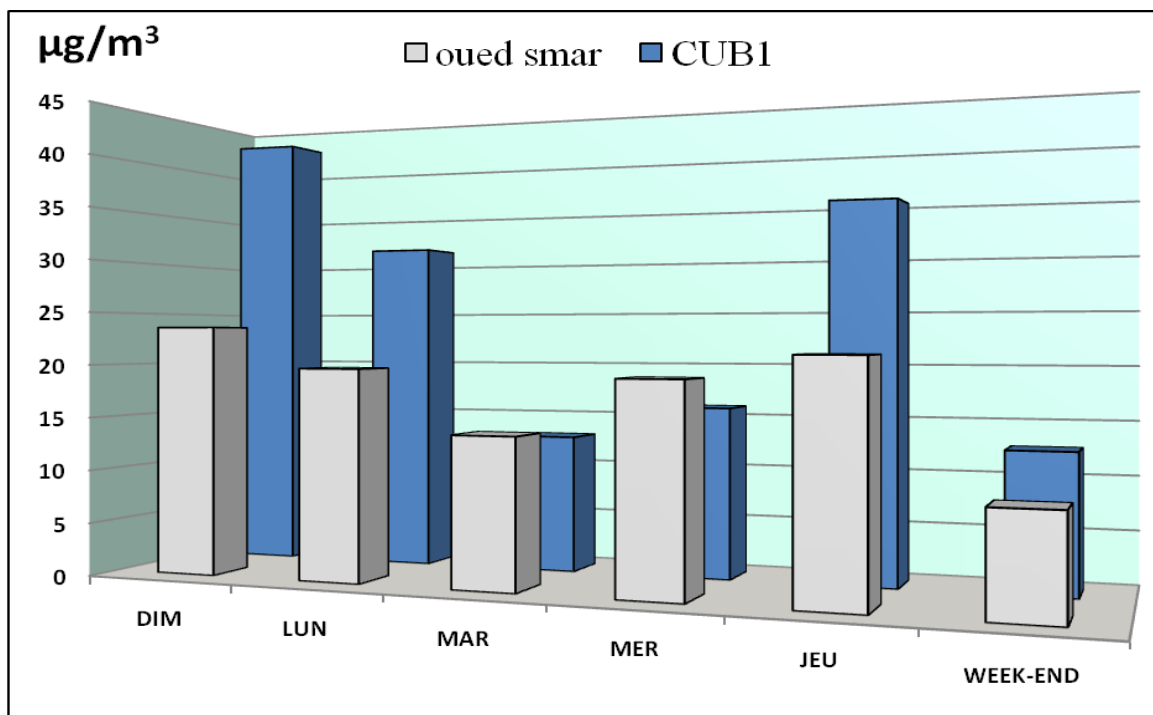


Fig. III. 5. Teneurs journalières en PM10 à CUB1 et à Oued Smar.

Les teneurs journalières des particules totales en suspension dans l'air mesurées dans les deux sites varient entre $88,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $427,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec des moyennes de $259,9$ à CUB1 et $141,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à Oued Smar.

Les variations des concentrations journalières en TSP à CUB1 et à Oued Smar illustrée dans la Fig. III.6 montrent que la concentration totale des TSP mesurée à CUB1 est deux fois plus grande que celle enregistrée à Oued Smar. Cette prédominance pourrait être expliquée par la forte densité du trafic routier à CUB1, ajouté à cela les travaux du tramway qui dégagent des quantités importantes de poussières vers l'atmosphère.

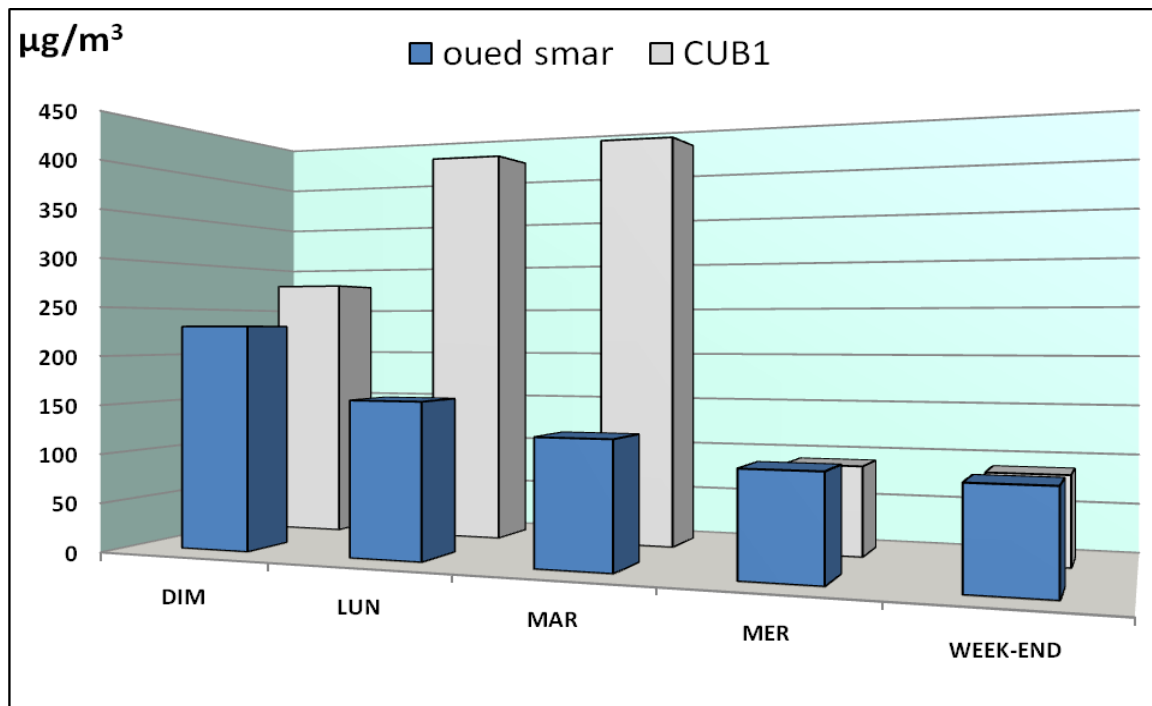


Fig. III. 6. Variations des teneurs journalières en TSP à CUB1 et à Oued Smar.

Tableau III. 3. Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en TSP et PM10 à CUB1 et à Oued Smar.

Jours de semaine	PM10 CUB1	PM10 Oued Smar	TSP CUB1	TSP Oued Smar
DIM	42,345	23,55	276,764	230,3
LUN	31,342	19,7	416,057	156,6
MAR	12,958	13,85	427,568	125
MER	15,984	19,04	90,6	101,6
JEU	35,06	21,16	nd	Nd
WEEK-END	12,7	9,14	88,545	96
MOY	25,06	17,74	259,9	141,9

III. 3. Comparaison avec d'autres villes du monde :

Une comparaison avec d'autres villes du monde montre qu'Alger accuse un taux moyen de pollution. Les concentrations en PM10 mesurées à Alger (CUB1 et Oued smar) sont comparables à celles enregistrées dans certaines villes européennes telles que Paris, Lyon et Marseille (22 à $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [6], mais inférieures à celles des villes de certains pays émergents connues pour leur forte pollution comme Pékin ($135,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et Le Caire (130 à $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [7].

Partie II : Analyse qualitative et quantitative des *n*-alcanes et HAPs dans l'atmosphère algéroise (site résidentiel CUB1)

I. Variations mensuelles des teneurs des *n*-alcanes et HAPs dans les PM10 à CUB1 :

Plus de 44 hydrocarbures (18 *n*-alcanes, 26 HAPs) contenus dans l'aérosol atmosphérique ont pu être identifiés et quantifiés à CUB1 durant la période du Décembre 2009 à Mars 2010.

I.1. *n*-Alcanes :

Dix-huit alcanes à chaîne linéaire allant de C₁₆ à C₃₃ ont pu être identifiés et quantifiés dans l'aérosol de CUB1. 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 anthropogénique. 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 [8]. L'activité bactérienne et phytoplanctonique joue également un rôle important dans les émissions d'alcanes linéaires dans l'atmosphère et essentiellement en milieu marin [9]. Les sources anthropiques sont liées aux combustions incomplètes du pétrole et essentiellement les émissions véhiculaires [8,10,11]. Les combustions des biomasses et de charbon sont également émettrices d'alcanes [12-14]. La distribution relative des *n*-alcanes entre les homologues de différents poids moléculaires fournit des informations intéressantes sur les sources qui contribuent le plus à leur présence dans l'air ambiant. Les *n*-alcanes biosynthétiques montrent une forte prédominance des alcanes à nombre impair de carbone. Les hydrocarbures aliphatiques normaux C₂₉, C₃₁, C₃₃, sont plus abondants dans les cires des plantes que leurs homologues C₂₈, C₃₀, et C₃₂ [15-17]. La distribution des *n*-alcanes montre le C₂₉ et le C₃₁ comme étant les homologues prédominants, représentant souvent jusqu'à 90 % de toutes les paraffines contenues dans les cires [18]. Par ailleurs, en définissant le rapport des concentrations des homologues impairs par rapport aux pairs comme étant l'indice de carbone de préférence (Carbon Preference Index, CPI). Le CPI, un outil de diagnostic utilisé pour identifier les sources naturelles et/ou anthropiques, est calculé selon la formule de l'équation (1).

$$\text{CPI} = \frac{\sum(\text{C}_{17}-\text{C}_{33})}{\sum(\text{C}_{16}-\text{C}_{32})} \dots \dots \dots (1)$$

Il est de l'ordre de 6-8 [10] pour une source typiquement végétale. En revanche, les alcanes identifiés pour les produits pétroliers ne montrent aucune parité particulière et CPI est proche de 1 [19].

Les concentrations totales des *n*-alcanes individuels à CUB1 varient de 106 ng/m³ au mois du Février à 204 ng/m³ au mois du Mars (moyennes mensuelles), les concentrations des *n*-alcanes en Janvier et en Mars étaient comparables (plus de 2 fois qu'en Décembre et Février). Ceci s'explique par la similitude des situations météorologiques observées durant les deux mois.

Les plus hauts niveaux ont été atteints par le *n*-C₁₆ en Février et en Mars (48,19 ng/m³ et 36,27 ng/m³, respectivement) et par le *n*-C₂₄ en Janvier (24,07 ng/m³). L'abondance du *n*-C₁₆ dans l'atmosphère montre l'apport important de la source anthropogénique générée essentiellement par les émissions véhiculaires. Les teneurs mensuelles des *n*-alcanes sont portées sur le Tableau III.4

Tableau III. 4. Teneurs moyennes mensuelles en *n*-alcanes (ng/m³), CUB1 (2009/2010).

Composés	Décembre	Janvier	Février	Mars	Hiver
n-C₁₆	4.04	12.12	48.19	36.27	25.16
n-C₁₇	1.02	2.37	9.07	8.27	5.18
n-C₁₈	6.95	13.57	11.29	14.23	11.51
n-C₁₉	1.49	4.08	5.96	8.33	4.96
n-C₂₀	8.05	12.30	8.54	14.55	10.86
n-C₂₁	4.55	7.17	4.71	10.53	6.74
n-C₂₂	6.04	15.03	4.99	10.30	9.09
n-C₂₃	4.72	16.68	3.34	6.46	7.80
n-C₂₄	7.00	24.07	3.89	8.47	10.86
n-C₂₅	5.53	16.39	1.51	3.63	6.77
n-C₂₆	6.42	14.58	1.60	3.71	6.58
n-C₂₇	6.98	13.59	0.66	4.95	6.54
n-C₂₈	7.55	9.96	0.79	7.13	6.36
n-C₂₉	8.59	10.86	0.86	7.72	7.01
n-C₃₀	8.20	6.67	0.48	7.01	5.59
n-C₃₁	9.04	9.68	0.09	20.29	9.78
n-C₃₂	6.29	4.83	n.d.	15.84	8.98
n-C₃₃	5.86	4.86	n.d.	15.84	8.85
Somme	107	200	106	204	153.85
CPI	0.74	0.8	0.83	0.86	0.81
WAN%	14.4%	17.8%	9.6%	13%	13.7%

n.d.: Non détecté.

Les niveaux des *n*-alcanes à CUB1 sont nettement plus élevés que ceux enregistrés précédemment à Alger centre en 1998 (14-92 ng/m³) [20]. Ils sont, toutefois, de même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la zone industrielles de Prato en Italie (37-205 ng/ m³) [21] et plus bas que ceux mesurés à New Delhi (Inde) (138-598 ng/ m³) [22] et à Qingdao (Chine) (53-371 ng/ m³) [23].

L'histogramme de la Fig.III.7 représente l'évolution mensuelle des teneurs moyennes des *n*-alcanes individuels.

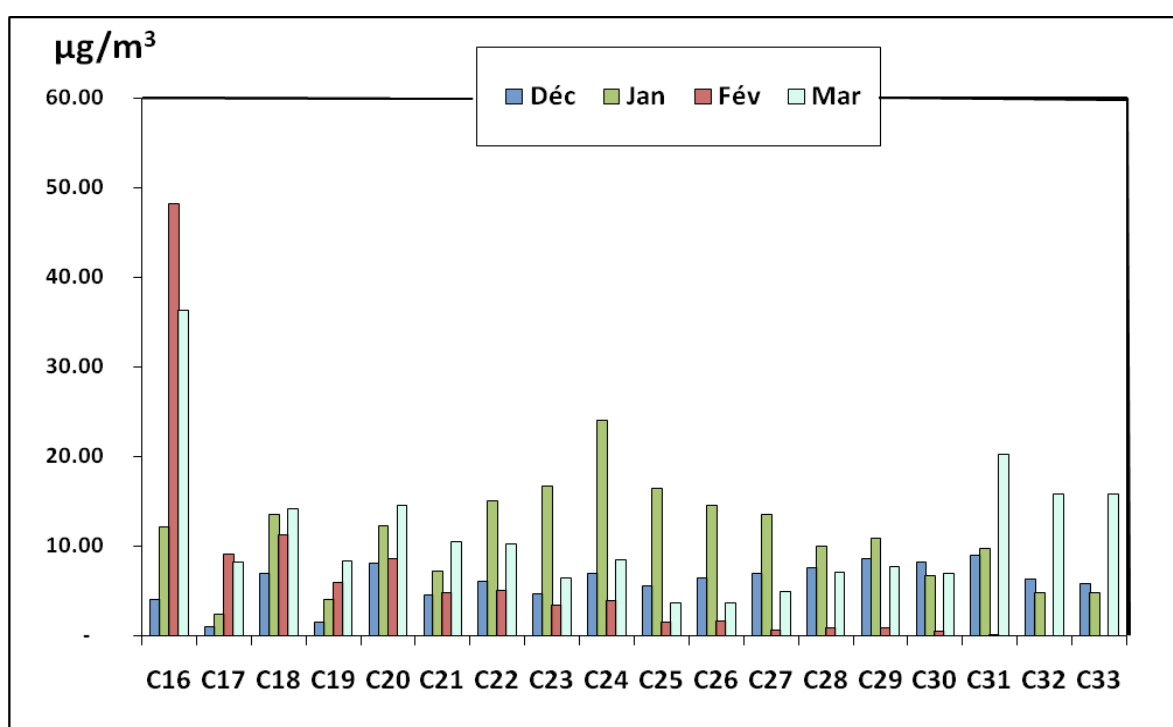


Fig. III. 7. Concentrations moyennes mensuelles (ng/m³) des n-alcanes à CUB1 (2009/2010)

Le calcul du CPI au cours de cette étude a donné des valeurs très proches de 1 ce qui confirme le caractère anthropogénique de la source d'émission.

Un autre outil permettant de quantifier l'apport de cires végétales à la concentration totale des *n*-alcanes a été utilisé lors de cette étude, il s'agit de la concentration de l'alcane biogénique (wax-C_n). Elle est représentée par l'équation (2) [24-26]. Les valeurs de wax C_n négatives sont considérées comme des valeurs nulles.

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

Selon la Fig.III. 8, une nette prépondérance de l'apport anthropique avec une valeur d'environ 86 % est clairement observée. La source biogénique contribue à la moyenne hivernale avec un apport d'environ 14 %. Le tétracosane ($n-C_{24}$) et le hentriacontane ($n-C_{31}$) sont les n -alcane majoritaires de la cire végétale et leurs contribution est alors estimée à 30~40 % pour chacun des deux composés.

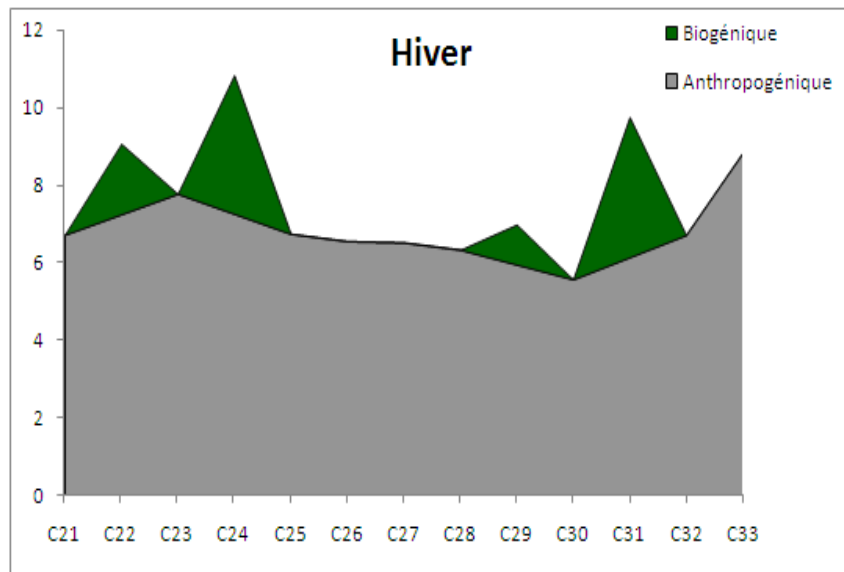


Fig. III. 8. Contributions des alcanes d'origine végétale à CUB1 pendant l'hiver (2009/2010).

I.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) :

Les HAPs constituent dans l'environnement, la classe de composés organiques particulaires la plus étudiée. Les HAPs présents dans l'atmosphère sont formés au cours de combustions incomplètes ou de pyrosynthèses de la matière organique. Ils sont donc issus majoritairement des combustions des dérivés du pétrole, du charbon et de gaz [27]. En effet, la prévalence de la contribution relative des émissions automobiles, du chauffage domestique et d'autres sources urbaines ont été reliées à différentes compositions de la fraction des HAPs [28,29].

Les concentrations moyennes de 26 HAPs individuels enregistrées durant les quatre mois Décembre-Mars 2009/2010 ainsi que les valeurs de quelques rapports diagnostiques sont

portés dans le Tableau III.5. Parmi les HAPs étudiés, les composés aromatiques les plus volatils tels que : le Phénanthrène(PHE), le Méthyl-Phénanthrène/anthracène, le Acenaphthène(ACE) et le Fluoréne(FL) sont les HAPs les plus abondants, bien que leurs teneurs dans l'air soient dans une certaine mesure, sous-estimées puisque les HAPs ayant 2 à 4 noyaux aromatiques possèdent une volatilité tellement élevée qu'ils s'accumulent dans la phase gazeuse plutôt que dans la phase particulaire sous les conditions ambiantes [30]. Par contre, les HAPs de haut poids moléculaire (l'Indéno [1,2,3-*cd*]pyrène, le Dibenzopyrène et le Coronène) sont présents en faibles concentrations.

Les concentrations moyennes totales des HAPs de l'aérosol de CUB1 sont comprises entre 67,22 ng/m³ pour le mois du Décembre et 87,22 ng/m³ pour le mois du Mars, avec une moyenne hivernale de 49,14 ng/m³.

Les teneurs en Benzo(a)pyrène varient entre 0,17 ng/m³ et 1,43 ng/m³ à CUB1. Il est important de noter que ce polluant est utilisé comme étant un représentant général des HAPs [21] et est considéré par l'organisation mondiale de la santé (OMS) comme étant un bon indicateur du pouvoir cancérigène des HAPs [31]. Pour ce site, les concentrations du Benzo[a]pyrène ont dépassé la valeur seuil fixée par l'OMS (1,0 ng m⁻³) [31] durant le mois du Janvier.

Le BaPE "Benzo[a]pyrene-equivalent carcinogenic power" (le pouvoir cancérigène équivalent au Benzo[a]pyrène) proposé par Cecinato et al. [32] est un indicateur de choix pour l'évaluation du pouvoir cancérigène des aérosols en tenant compte des HAPs les plus toxiques. Ce paramètre intervient comme une alternative aux indicateurs ne considérant que le Benzo[a]pyrène (BaP). En effet, durant le smog photochimique, le BaP se décompose facilement dans les parcelles d'air réactives sous l'action de la lumière et des agents oxydants, sa concentration ne reflète donc pas le profil des HAPs [32].

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

Le rapport BaPE varie de 0,28 à 2,55 ng/ m³ avec les maximales enregistrées en Janvier.

Tableau III.5. Concentrations (ng/m³) moyennes mensuelles des HAPs , CUB1 (2009/2010).

Composés	Décembre	Janvier	Février	Mars	Hiver
ACY	2.65	2.13	0.18	10.73	3.92
ACE	3.16	2.45	0.57	22.67	7.21
FL	7.55	4.06	1.35	8.85	5.45
PHE	7.23	2.21	0.73	7.23	4.35
ANT	2.10	1.14	0.11	0.82	1.04
Me-PHE/ANT	11.96	1.47	1.12	18.83	8.34
FLU	7.18	1.90	0.39	3.57	3.26
PYR	6.21	1.84	0.49	3.62	3.04
Me-FLU/ PYR	3.77	0.33	0.15	3.12	1.84
BcPHE	0.47	0.28	0.09	0.13	0.24
BaANT	1.15	0.98	0.15	0.23	0.63
CHR	1.95	1.52	0.39	0.69	1.14
BbFL	1.09	1.66	0.28	0.54	0.89
BkjF	0.87	1.37	0.20	0.40	0.71
BePY	0.80	0.85	0.23	0.41	0.57
BaPY	0.77	1.43	0.17	0.39	0.69
PERY	0.25	0.15	0.05	0.13	0.14
IcdF	2.82	0.41	0.10	0.29	0.90
IcdP	0.96	2.17	0.31	0.76	1.05
DahA	1.20	1.12	0.07	0.29	0.67
BghiP	1.62	3.34	0.55	1.74	1.81
DBalPY	0.21	0.19	0.04	0.22	0.17
DBaePY	0.18	0.15	0.04	0.22	0.15
CO	1.05	0.92	0.21	1.06	0.81
DBaiPY	0.10	0.08	0.02	0.14	0.09
DBahPY	0.14	0.13	0.03	0.17	0.12
ΣPAH	67.05	34.28	8.02	87.22	49.14
CPAH	29.30	16.01	3.25	18.83	16.85
CPAH/ΣPAH	0.44	0.47	0.41	0.22	0.34
PHE/(PHE+ANT)	0.77	0.66	0.87	0.90	0.81
BaPY/BghiPY	0.47	0.43	0.30	0.22	0.38
BaP/(BaP+BeP)	0.49	0.63	0.42	0.49	0.55
FLU/(FLU+PYR)	0.54	0.51	0.44	0.50	0.52
IcdP/(IcdP+BghiP)	0.37	0.39	0.36	0.30	0.37
BaPYE	1.77	2.55	0.28	0.70	1.32

Les niveaux des teneurs en HAPs atteints dans cette étude sont supérieurs à ceux enregistrés dans l'atmosphère de Prato, Italie (5,6-14 ng/ m³) [33]; toutefois, ils sont inférieurs à ceux mesurés à Thessaloniki en Grèce (30,8-137 ng/ m³) [34].

Pour mieux comprendre l'influence des sources d'émission, une étude des différents rapports entre les concentrations des HAPs a été effectuée comme le montre le Tableau III.6.

Tableau III.6. Rapports diagnostiques des sources d'émissions des HAPs.

Les rapports diagnostiques	Source d'émission	La valeur de ce rapport	La valeur de ce site(CUB1)	Réf.
PHE/(PHE+ANT)	Emissions pétrogéniques	Inferieur à 0.7		[32]
	Combustion des biomasses	Supérieure à 0.7	0,80±0,15	
BaPY/BghiPY	Emissions automobiles	0,3~0,44	0.38	[35]
	Combustion de charbon	0,9 ~6,6		
CHAPs/THAPs	Camions et engins utilisant le diesel	0,30		[35-36]
	Véhicules sans pot catalytique	0,41	0,41±0,07	
	Véhicules avec pot catalytique	0,51		
	Combustion de charbon	0,8-0,9		
IcdP/(IcdP+BghiP)	Moteurs à essence	0,18		[37-41]
	Moteurs á gasoil	0,37	0,36±0,06	
	Charbon	0,56		
	Combustion de bois	0,62		
BaP/(BaP+BeP)	Aérosol frais	~ 0,5	0,49±0,15	[42-44]
	Masse d'air âgée	~ 0		

CHAPs: la somme de 9 HAPs majoritaires non alkylés (CPAHs : [PHE], [ANT], [FA], [PY], [BaAN], [CHR], [BbFA], [BaPY] et [BghiP]).

THAPs: la concentration totale des HAPs.

Le Benzo(e)pyrène (BeP) est très stable contrairement au Benzo(a)pyrène (BaP) qui est l'un des polluants les plus réactifs en phase particulaire; il y a alors modification du

rapport $[BaP]/([BaP] + [BeP])$ en s'éloignant de la source d'émission. En effet, BaP est enclin à la décomposition induite par la lumière solaire ainsi que par les oxydants atmosphériques. Ainsi, ce rapport peut être pris comme indice de vieillissement des particules en suspension dans l'air.

En conclusion, la combinaison de ces différents rapports a relevé l'importance des émissions véhiculaires dans l'atmosphère de CUB1.

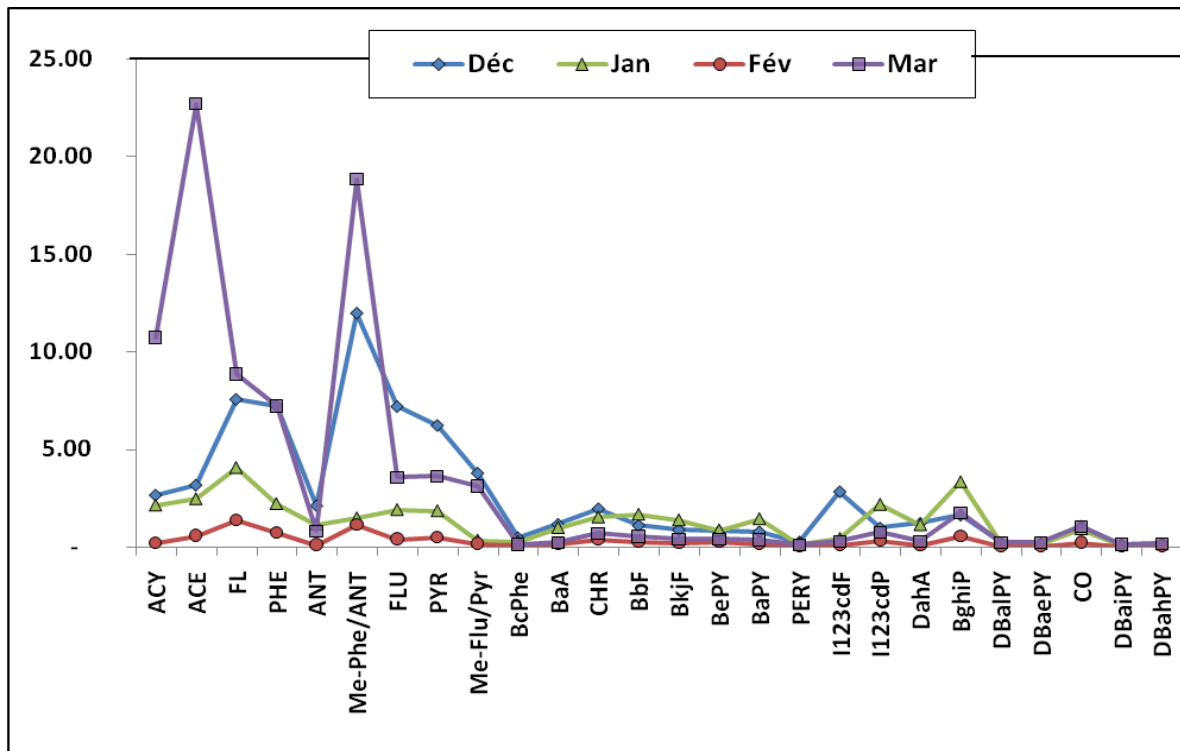


Fig. III.9. Teneurs mensuelles en HAPs à CUB1 (2009/2010).

II. Répartition des teneurs hivernales des *n*-alcanes et HAPs entre PM₁₀ et TSP

II.1. *n*-Alcanes :

Les concentrations de ces hydrocarbures dans les PM₁₀ et TSP enregistrées à CUB1 sont rapportées dans le Tableau III.7. Les teneurs totales en *n*-alcanes (somme des TSP et PM₁₀) ont été évaluées durant la période du Janvier 2010 à 1471,74 ng/ m³ dans les TSP et 198,81 ng/m³ dans les PM₁₀. Le tétracosane (C₂₄) est le plus abondant dans les deux fractions de particule, sa teneur a atteint 202,89 ng/m³ dans les TSP et 24,07 ng/m³ dans les PM₁₀.

Pour les deux types de particules, il est à constater que les *n*-alcanes à chaîne aliphatique allant de C₂₂ à C₂₉ sont les plus abondants. Les niveaux des *n*-alcanes sont continuellement plus importants dans les TSP que dans les PM₁₀. Ceci pourrait être expliqué par la prédominance des particules grosses provenant des processus de désintégration mécanique qui incluent les poussières énormes dégagées par les travaux de tramway proche du site d'échantillonnage en plus du soulèvement des poussières de la surface du sol provoqué par le vent [45].

Les valeurs du rapport TSP/PM₁₀ pour tous les échantillons se situent entre 5 et 8 indiquant la nature grossière des particules présentes dans l'aérosol atmosphérique de CUB1.

L'histogramme de la Figure III.10 montre la répartition des concentrations moyennes des *n*-alcanes individuels entre TSP et PM₁₀.

Tableau III.7. Teneurs (ng/m³) moyennes des *n*-alcanes dans les PM₁₀ et TSP à CUB1 (2009-2010).

Composés	TSP	PM10	TSP/PM10
n-C₁₆	82.25	12.12	6.79
n-C₁₇	14.56	2.37	6.13
n-C₁₈	69.51	13.57	5.12
n-C₁₉	28.02	4.08	6.87
n-C₂₀	62.43	12.30	5.08
n-C₂₁	64.46	7.17	6.48
n-C₂₂	83.60	15.03	5.56
n-C₂₃	114.14	16.68	6.84
n-C₂₄	202.89	24.07	8.43
n-C₂₅	104.15	16.39	6.35
n-C₂₆	105.11	14.58	7.21
n-C₂₇	87.82	13.59	6.46
n-C₂₈	69.41	9.96	6.97
n-C₂₉	92.92	10.86	8.55
n-C₃₀	58.78	6.67	8.81
n-C₃₁	84.08	9.68	8.68
n-C₃₂	42.45	4.83	8.79
n-C₃₃	40.16	4.86	8.26
Total	1471.74	198.81	6.99
CPI	0.87	0.80	/
WAN%	17%	17%	/

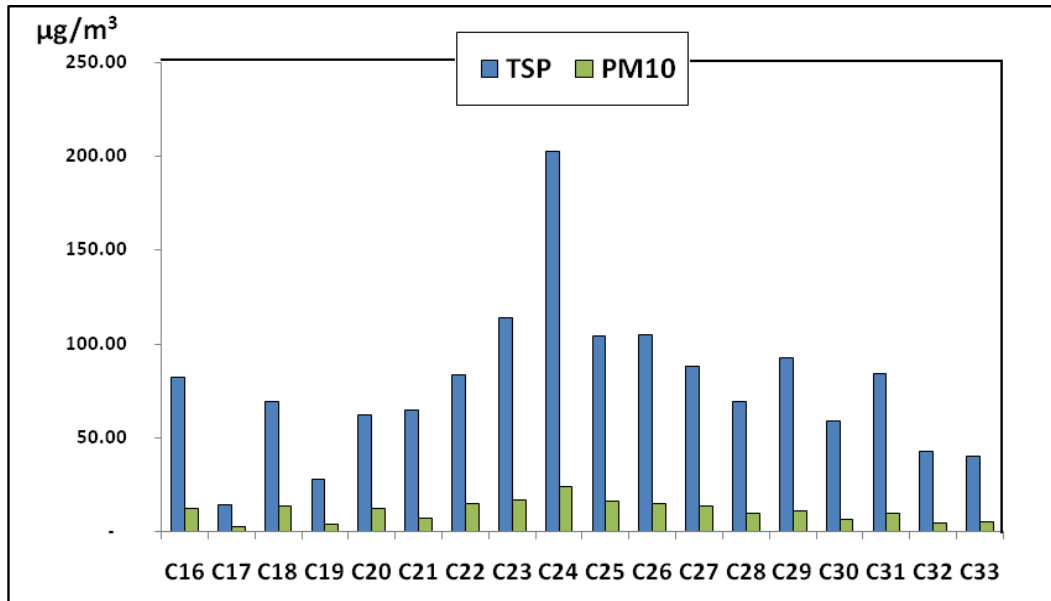
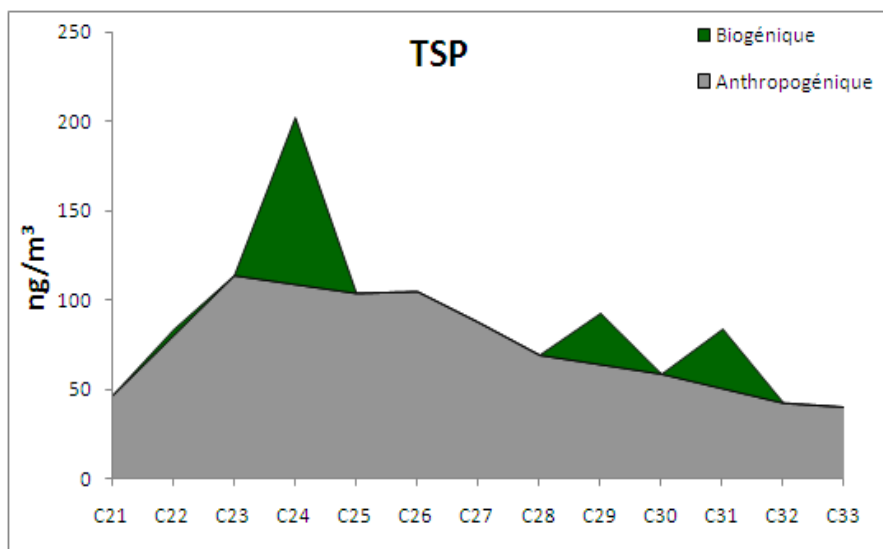


Fig. III. 10. Répartition des concentrations (ng/m^3) moyennes des *n*-alcane en janvier 2010 entre TSP et PM10.

Les concentrations moyennes des *n*-alcane provenant des cires végétales sont illustrées dans la Fig.III.11. Une nette prépondérance de l'apport anthropique peut être décelée. En effet, la source biogénique contribue aux moyennes mensuelles de 17% à la fois dans les TSP et PM10. Le hentriacontane (*n*-C₃₁), le tétracosane (*n*-C₂₄) et le nonacosane (*n*-C₂₉) sont les *n*-alcane majoritaires de la cire végétale et leurs contributions sont estimées à 30~45% dans les TSP et 25~40% dans les PM10.

(a)



(b)

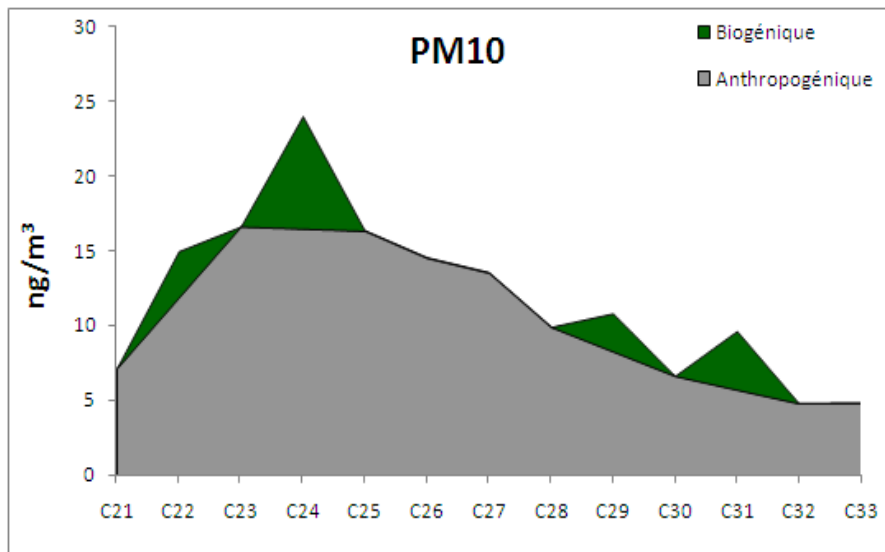


Fig. III. 11. Contributions des alcanes d'origine végétale dans les TSP (a) et PM10 (b), CUB1, Janvier 2010.

La combinaison du CPI et du WAX pour les PM10 et TSP confirme que les hydrocarbures contenus dans les deux tailles de particules sont émis par la même source. Ce résultat est en accord avec l'importante du trafic routier et les travaux de construction au niveau de ce site.

III.2. HAPs:

Le Tableau III.8 regroupe les teneurs en HAPs individuels enregistrées à CUB1 pour les deux classes granulométriques étudiées. Les HAPs sont plus riches dans les particules TSP avec environ 75 % dans l'atmosphère de CUB1 (plus de 3 fois que PM10).

Il est intéressant de noter que les mêmes profils de distribution des HAPs sont observés dans les deux types de particules (Fig. III.12). Par exemple, le Fluorène (26,74 ng/m³ dans TSP et 4,06 ng m⁻³ dans PM10), l'Acénaphthène (21,17 ng/m³ dans TSP et 2,45 ng/m³ dans PM10), sont les principaux HAPs à la fois dans les TSP et PM10 et le Méthyl-Fluoranthène/ Méthyl-Pyrène (0,44 ng/m³ dans TSP et 0,33 ng/m³ dans PM10) et le Pérylène (0,15 ng/m³ dans TSP et non détecté dans PM10) sont les HAPs minoritaires aussi bien dans les TSP que dans les PM10.

Le ratio [FA]/ ([FA] + [PY]) autour de 0,5 pour les deux classes, est comparable à celui de l'émission des tuyaux d'échappement surtout de vieux véhicules automobiles, chose

raisonnable car la plupart des véhicules en Algérie sont non équipés de pots catalytiques. Ceci est confirmé par le rapport CPAH/ Σ PAH proche de 0,3 ng/m³ qui caractérise l'émission véhiculaire non équipée de catalyseur.

Le ratio [BaPY]/([BaPY]+[BePY]) autour de 0,68 dans les TSP et 0,63 dans les PM10, semble indiquer que de nouvelles émissions des HAPs venaient chaque fois compenser les pertes par décomposition photochimique.

Le rapport du ([BaP]/[BghiP]) est autour de 0,92 et 0,42 dans les TSP et PM10, respectivement. Pendant que la valeur calculée dans les PM10 est représentative des émissions automobiles celle des TSP indique qu'une autre source supplémentaire autre que le trafic automobile contribue à l'enrichissement de ces polluants dans les particules grosses.

Le rapport ([PHE]/ ([PHE] + [ANT])) est dans l'ordre de 0,7±0,15 ce qui signifie que ces HAPs sont essentiellement émis par la combustion des combustibles fossiles.

Tableau III. 8. Teneurs (ng/m³) moyennes en HAPs individuels ainsi que les rapports diagnostiques dans les PM10 et TSP, CUB1, Janvier 2010.

Composés	TSP	PM10
ACY	13.52	2.13
ACE	21.17	2.45
FL	26.74	4.06
PHE	5.54	2.21
ANT	2.17	1.14
Me-PHE/ANT	7.61	1.47
FLU	4.40	1.90
PYR	4.46	1.84
Me-FLU/ PYR	0.44	0.33
BcPHE	0.62	0.28
BaA	1.72	0.98
CHR	2.16	1.52
BbF	2.41	1.66
BkjF	1.35	1.37
BePY	0.76	0.85
BaPY	1.61	1.43
PERY	n.d.	0.15
IcdF	n.d.	0.41
IcdP	1.58	2.17
DahA	1.17	1.12
BghiP	1.75	3.34
CO	n.d.	0.92

DBaiPY	1.52	0.55
Σ PAH	102.72	34.27
CPAH	27.58	17.38
CPAH/ Σ PAH	0.27	0.24
PHE/(PHE+ANT)	0.72	0.66
BaPY/BghiPY	0.92	0.42
BaP/(BaP+BeP)	0.68	0.63
FLU/(FLU+PYR)	0.50	0.51
IcdP/(IcdP+BghiP)	0.48	0.39

Les teneurs du Benzo[*a*]pyrène, qui est souvent considéré comme un bon indicateur du pouvoir cancérigène global des HAPs [46], ont atteint 1,61 ng/m³ dans les TSP et 1,43 ng/m³, dans les PM10. A titre comparatif, ces valeurs de concentrations dans les deux classes granulométriques sont supérieures à la valeur guide fixée par le Ministère Italien de l'Environnement (1,0 ng/m³) [47]. Elles sont comparables à celles mesurées à Florence (Italie), 0,25-3,50 ng/m³; à Bangkok (Taiwan), 0,18-2,44 ng/m³ et à Düsseldorf (Allemagne), 0,66-3,15 ng/m³ [48].

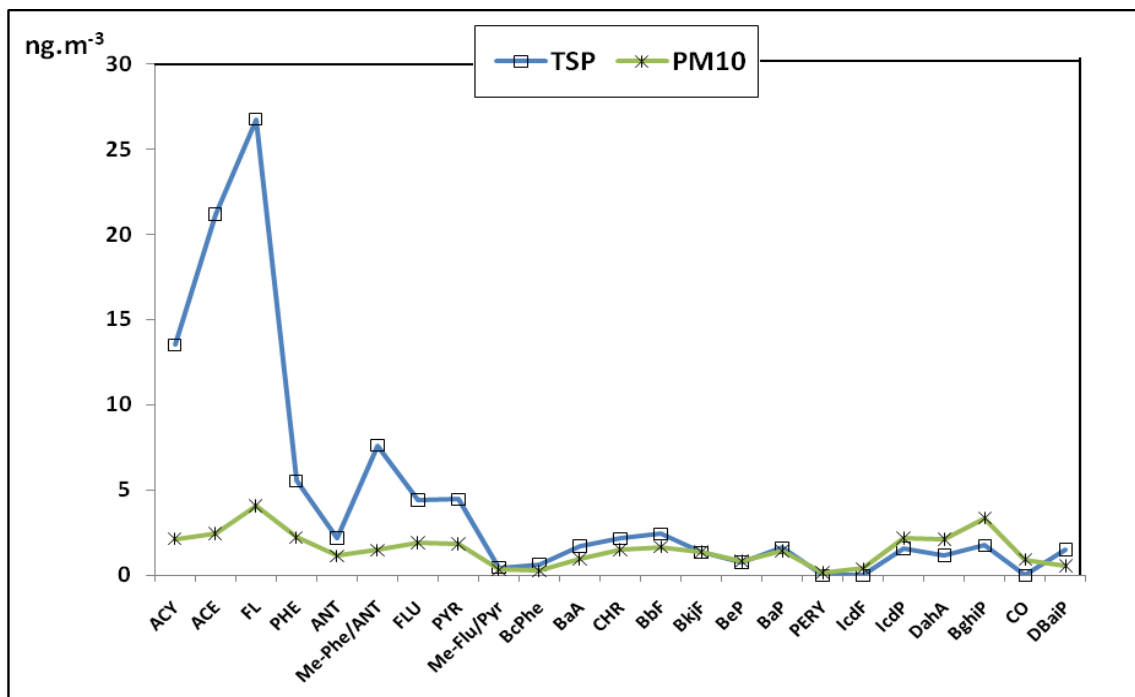


Fig. III.12. Concentrations (ng/m³) moyennes des HAPs individuels dans les PM10 et TSP, CUB1, Janvier 2010.

III. Variations diurne et nocturne des teneurs en *n*-alcanes et HAPs dans les PM10 et TSP à CUB1

III.1. *n*-Alcanes :

Les variations diurnes et nocturnes des *n*-alcanes enregistrées à CUB1 dans les TSP et PM10 sont rapportées dans le Tableau.III.9. Les concentrations totales des *n*-alcanes individuels varient entre 1,15 ng/m³ et 72,51 ng/m³ dans les PM10 et entre 3,74 ng/m³ et 285,25 ng/m³ dans les TSP. Il est à noter que le C₃₁ s'est avéré l'alcane le plus abondant et le C₁₇ l'alcane le moins important dans les deux classes de particules. La pollution est plus importante le matin suivie de l'après midi. Cette évolution horaire des teneurs des *n*-alcanes peut être clairement expliquée par les variations de la densité du trafic routier lié en grande partie aux activités économiques et sociales (les heures de travail et de la circulation des bus du transport public et des étudiants en particulier). Il est important de noter que les travaux de Tramway d'Alger au niveau de CUB1 contraignaient les véhicules à circuler au rythme du ralenti ce qui induit une forte émission des polluants par les tuyaux d'échappements.

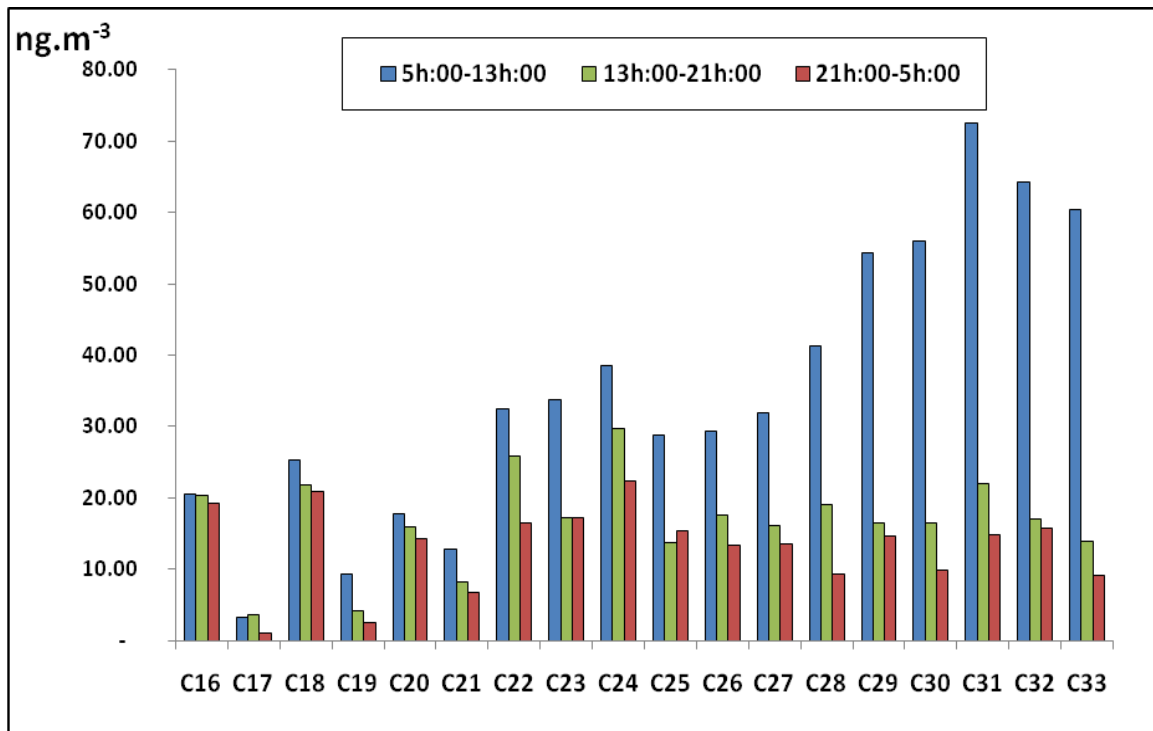
Comme il a été mentionné dans la section précédente, les polluants sont plus enrichis dans les particules grosses (TSP) que dans les particules moyennes (PM10) et ce, durant le jour et la nuit.

Tableau III. 9. Teneurs diurne et nocturne des *n*-alcanes (ng/m³) dans les TSP et PM10 à CUB1.

Composés	PM10			TSP		
	05h:00-13h:00	13h:00-21h:00	21h:00-05h:00	05h:00-13h:00	13h:00-21h:00	21h:00-05h:00
C ₁₆	20.50	20.28	19.23	46.19	18.61	9.17
C ₁₇	3.36	3.58	1.15	9.91	7.75	3.74
C ₁₈	25.29	21.80	20.88	54.93	43.51	15.18
C ₁₉	9.29	4.30	2.64	16.55	11.54	5.21
C ₂₀	17.81	15.92	14.34	44.52	35.91	16.53
C ₂₁	12.86	8.27	6.80	33.28	15.07	13.39
C ₂₂	32.47	25.91	16.50	59.21	49.04	28.64
C ₂₃	33.70	17.21	17.30	65.11	43.35	30.19

C₂₄	38.46	29.80	22.47	92.53	52.64	32.10
C₂₅	28.85	13.77	15.35	85.39	38.14	24.39
C₂₆	29.34	17.66	13.46	99.75	29.32	21.75
C₂₇	31.91	16.13	13.50	116.05	24.50	21.39
C₂₈	41.21	19.00	9.33	109.94	24.22	16.95
C₂₉	54.28	16.59	14.71	191.85	35.79	21.11
C₃₀	55.93	16.47	9.84	161.20	35.20	17.18
C₃₁	72.51	22.01	14.79	285.25	54.70	47.01
C₃₂	64.24	17.00	15.78	129.77	29.58	9.58
C₃₃	60.31	13.87	9.21	112.69	n.d.	25.28
Somme	632.32	299.58	237.27	1714.13	548.88	358.78
CPI	0.81	0.62	0.70	1.07	0.77	1.05
WAN%	9.5%	20%	19%	16.6%	21%	19%

(a)



(b)

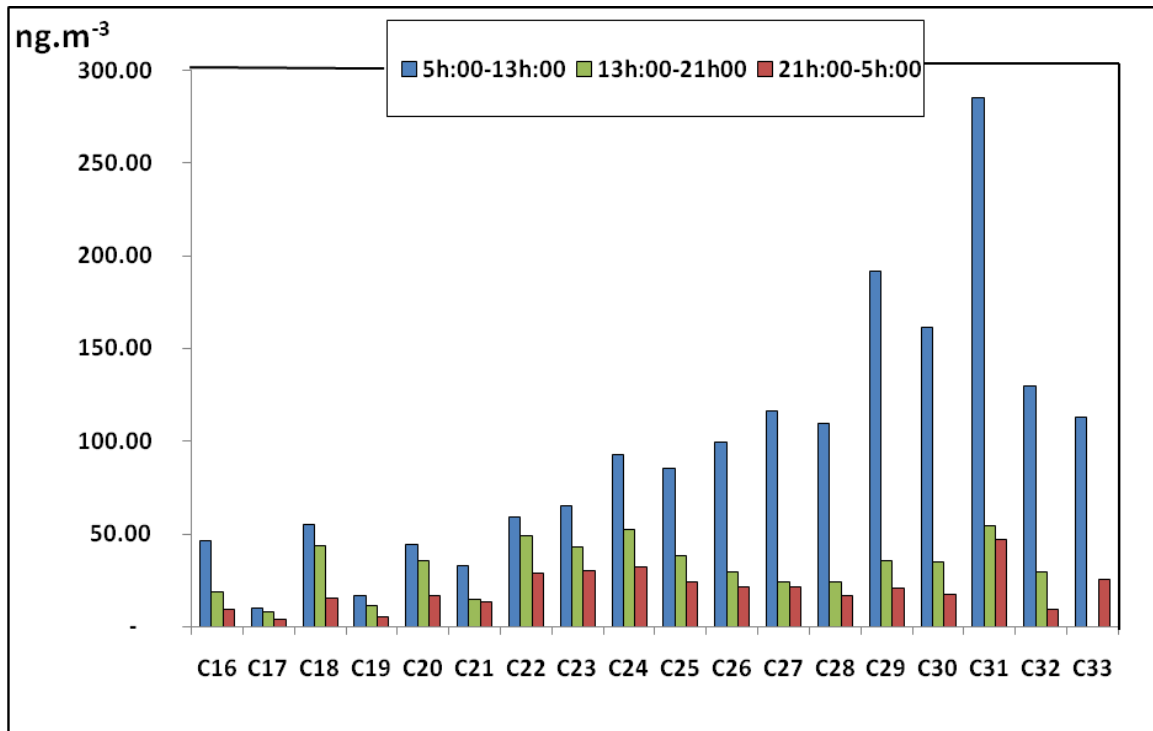


Fig. III.13. Concentrations moyennes diurne et nocturne (ng/m^3) des *n*-alcanes dans les PM10 (a) et TSP (b), CUB1, Janvier 2010.

La valeur du CPI est proche de 1 dans les deux classes granulométriques des particules indiquant que le trafic routier est la source la plus importante quelque soit la taille de particule.

III.2. HAPs:

Le Tableau III.10 récapitule les concentrations des HAPs individuels enregistrées à CUB1 (le matin, l'après midi et la nuit) ainsi que les rapports diagnostiques. Les concentrations totales des HAPs varient de 33,29 à 65,86 ng/m^3 dans les PM10 avec une moyenne de 54,39 ng/m^3 et de 43,01 à 92,48 ng/m^3 dans les TSP avec une moyenne de 68,23 ng/m^3 . Les particules grosses sont plus riches en HAPs que les PM10 (Fig. III.14). Les niveaux des HAPs sont plus importants le matin et la nuit et plus faibles l'après midi. Cette prédominance est liée à la forte densité du trafic routier le matin et la chute de la hauteur de la couche du mélange la nuit. Il est intéressant de rappeler que l'inversion de température est

très fréquente durant la nuit ce qui empêche la dispersion des polluants, en les accumulant dans les basses couches de l'atmosphère. Autrement dit, la présence d'une inversion thermique diminue le volume disponible pour mélanger les émissions locales, ce qui augmente les concentrations des polluants émis.

Les teneurs du Benzo(a)pyrène varient entre 0,62 et 2,65 ng/ m³ dans les PM10 et entre 1,00 et 2,37 ng m⁻³ dans les TSP. Malheureusement pour la population de ce site, les concentrations du Benzo[a]pyrène sont supérieures à la valeur seuil fixée par l'OMS (1,0 ng m⁻³) [31]. Elles sont légèrement supérieures à celles mesurées à Mexico 0,68-1,73 ng/m³ en Mars 2003 [49].

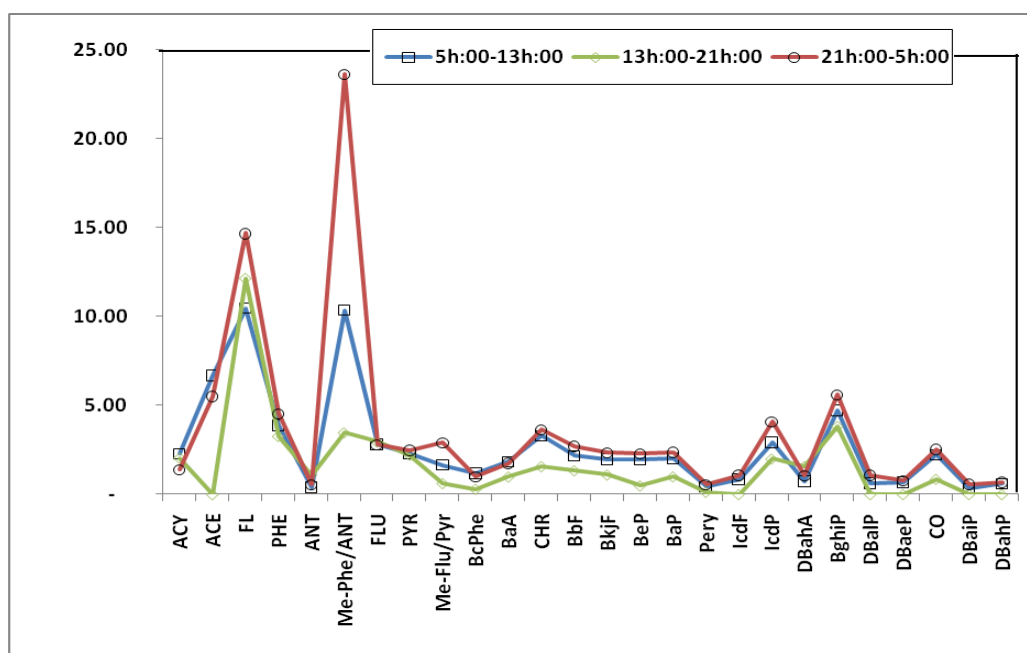
Tableau.III. 10. Teneurs (ng/m³) diurne et nocturne des HAPs dans les PM10 et TSP à CUB1.

Composés	PM10			TSP		
	5h:00-13h:00	13h:00-21h:00	21h:00-5h:00	5h:00-13h:00	13h:00-21h:00	21h:00-5h:00
ACY	0.71	2.41	1.28	2.27	2.05	1.39
ACE	4.48	1.14	nd	6.66	nd	5.51
FL	7.48	11.97	4.97	10.44	12.15	14.67
Phe	6.86	1.88	8.59	3.88	3.27	4.54
Ant	0.35	0.14	1.71	0.39	1.09	0.55
Me-Phe/Ant	7.39	2.76	4.41	10.35	3.47	23.61
Flu	2.89	3.05	4.62	2.80	2.96	2.78
Pyr	2.08	0.98	3.95	2.29	2.21	2.48
Me-Flu/ Pyr	1.09	0.48	3.41	1.65	0.62	2.89
BcPhe	1.01	0.27	0.96	1.18	0.30	0.89
BaA	1.93	0.29	1.46	1.83	0.99	1.75
Chr	3.56	0.79	2.79	3.29	1.57	3.62
BbF	2.82	0.61	2.07	2.16	1.34	2.69
BkjF	2.56	0.56	2.07	1.96	1.10	2.34
BeP	2.56	0.61	2.13	1.97	0.49	2.29
BaP	2.31	0.62	2.65	2.02	1.00	2.37
Pery	0.44	0.17	0.55	0.43	0.13	0.55
IcdF	1.09	0.31	0.93	0.85	nd	1.07
IcdP	3.4	1.04	3.63	2.92	2.00	4.09
DahA	0.98	0.14	0.64	0.73	1.57	1.04
BghiP	5.91	2.23	6.26	4.72	3.83	5.61

DBalPY	0.49	0.12	0.64	0.62	Nd	1.07
DBaePY	0.46	0.12	0.69	0.68	Nd	0.77
CO	2.33	0.89	2.73	2.21	0.86	2.54
DBaiPY	0.27	Nd	0.33	0.33	Nd	0.57
DBahPY	0.41	Nd	0.55	0.59	Nd	0.68
ΣPAH	65.86	33.29	64.02	69.21	43.01	92.48
PAH%	40%	20%	40%	34%	21%	45%
CPAH	28.45	10.53	34.10	23.18	18.02	26.04
CPAH/ΣPAH	0.22	0.19	0.25	0.19	0.22	0.17
PHE/(PHE+ANT)	0.95	0.93	0.83	0.91	0.75	0.89
BaPY/BghiPY	0.39	0.28	0.42	0.43	0.26	0.42
BaP/(BaP+BeP)	0.47	0.50	0.55	0.51	0.67	0.51
FLU/(FLU+PYR)	0.58	0.76	0.54	0.55	0.57	0.53
IcdP/(IcdP+BghiP)	0.37	0.32	0.37	0.38	0.34	0.42

Les valeurs des rapports CPAH/ΣPAH et [IcdP]/([IcdP] + [BghiP]) 0,2±0,05 et 0,32~0,42 respectivement reflètent l'émission véhiculaire à moteurs diesel. Le rapport PHE/(PHE+ANT) supérieur à 0,7 indique que ces HAPs sont essentiellement émis par la combustion des combustibles fossiles. L'importance des émissions automobiles est confirmée par la valeur du rapport BaPY/BghiPY qui est comprise dans le domaine de 0,26~0,43. Le rapport de BaP/(BaP+BeP) proche de 0,55±0,15 montre que les HAPs sont fraîchement émis vers l'atmosphère.

(a)



(b)

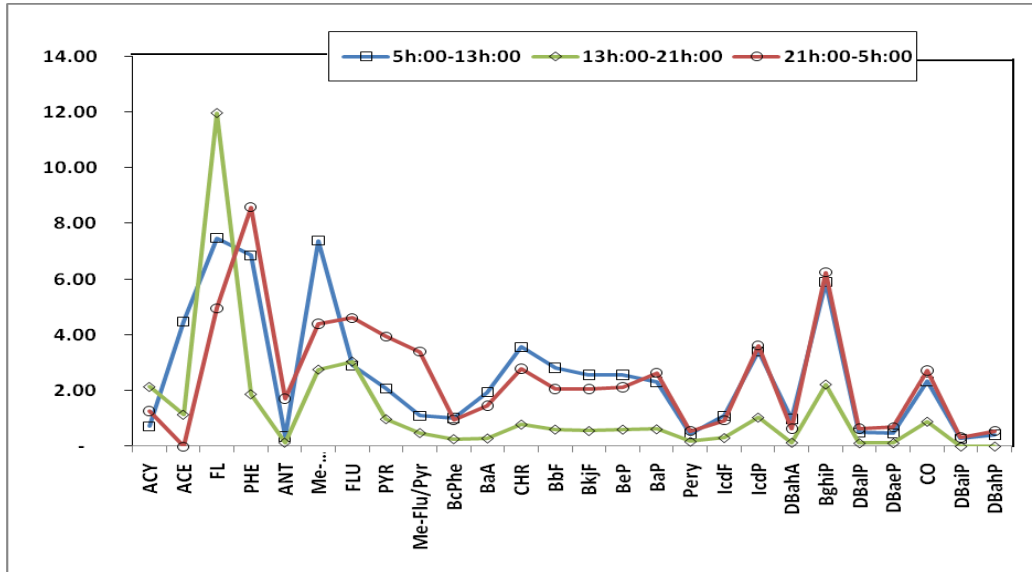


Fig. III.14. Concentrations diurne et nocturne des HAPs individuels à CUB1 dans les TSP (a) et PM10 (b).

Les niveaux atteints dans cette présente étude sont supérieurs à ceux enregistrés dans l'atmosphère de Mexico ($6.4-15.7 \text{ ng m}^{-3}$) [49], dans le Sud d'Italie ($3.06-22.0 \text{ ng m}^{-3}$) [50] et à Athènes ($0.65-8.54 \text{ ng m}^{-3}$) [51].

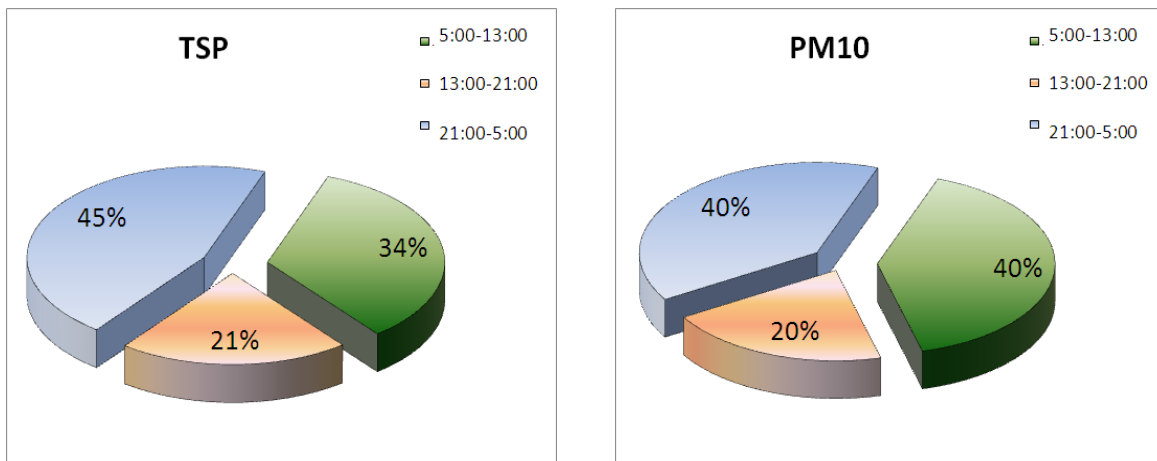


Fig. III.15 : Profils des secteurs des concentrations totales des HAPs dans les TSP et PM10 à CUB1.

IV. Teneurs en HAPs gazeux dans l'air à l'intérieur des locaux de CUB1

Du Tableau III.11 il ressort que les concentrations des HAPs dans l'air à l'intérieur des locaux de CUB1 sont supérieures à celles dans l'air ambiant à l'extérieur de CUB1 (voir les sections précédentes). Parmi les HAPs étudiés, le Me-Naphtalène et le Naphtalène sont les plus abondants avec 369,86 et 265,08 ng/m³, respectivement.

Le poids moléculaire du pyrène est la ligne de démarcation pour les HAPs avec une plus grande ou plus petite distribution dans la phase vapeur ou particulaire. Le pyrène est en général également réparti entre les deux phases [52].

Tableau III.11. Teneurs (ng/m³) des HAPs dans l'air à l'intérieur des locaux de CUB1.

Composé	Site 1	Site 2
Naphtalène	265.08	172.71
Me-Naphtalène	369.86	11.84
Acénaphtylène	16.04	3.88
Acénaphène	267.91	Nd
Fluoréne	145.25	8.12
Phénanthrène	128.53	19.14
Anthracène	105.63	n.d.
Me-PHE/ANT	n.d.	n.d.
Fluoranthène	4.73	n.d.
Pyrène	2.86	n.d.
Benzo(a)Anthracène	10.49	15.71
Chrysène	21.77	16.94
Benzo(b) Fluoranthène	nd	15.92
Benzo(k+j) Fluoranthène	nd	10.14
Benzo(e)Pyrène	nd	5.04
Benzo(a)Pyrène	nd	8.85
Idéno(1,2,3,cd)Flurantène	nd	29.07
Idéno(1,2,3,cd)Pyrène	nd	12.08
Dibenzo(a,h)Anthracène	nd	28.39
Benzo(ghi)Peryléne	nd	23.07
Total	1338.17	380.88

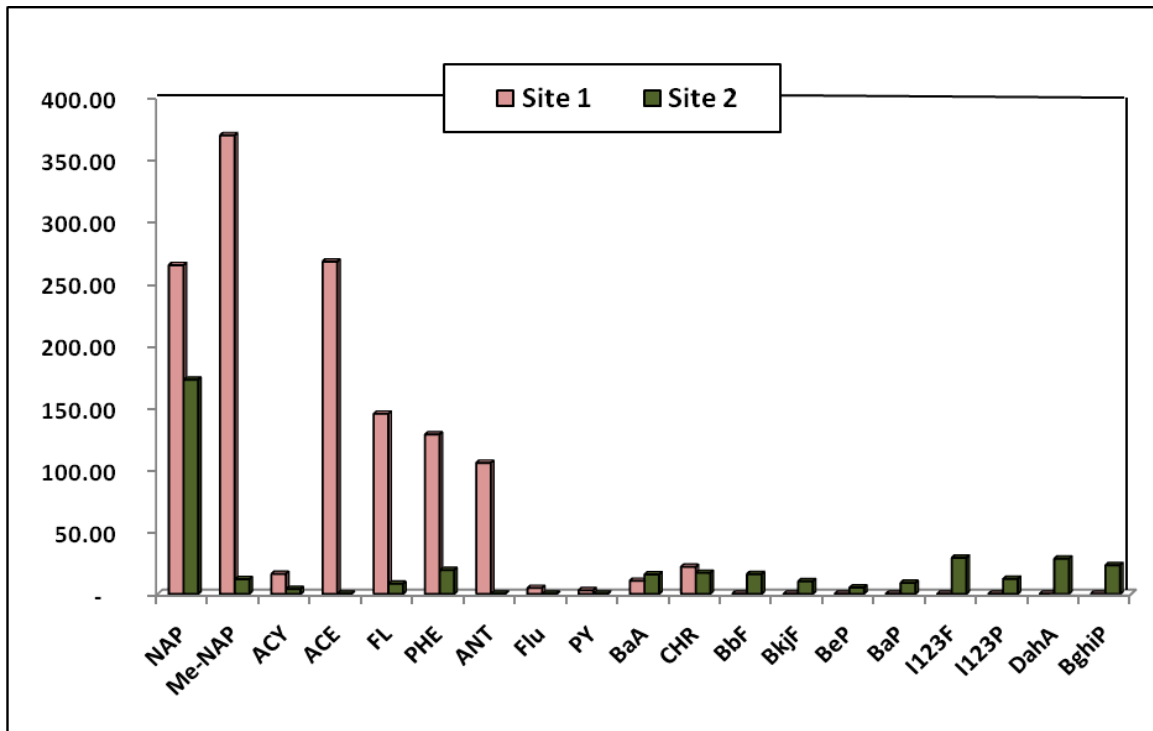


Figure III.16. Profils des concentrations cumulées des HAPs gazeux collectés à l’intérieur des locaux de CUB1.

Les valeurs des rapports diagnostiques des HAPs reportées dans le Tableau III.12 sont proches de celles trouvées dans les fumées des cigarettes [53-55]. Ceci représente une indication importante sur la forte consommation du tabac dans certaines chambres de CUB1.

Tableau III.12 : Certains rapports diagnostiques des HAPs.

	Kavouras et al. (1998) [54]	Rustemeier et al. (2002) [55]	Rogge et al. (1994) [53]	Ce travail
CHAPs/THAPs	0.7	-	0.21	0.20
Flu/Flu + Pyr	0.34	0.54	0.49	0.62
BaA/(BaA+Chr)	0.19	0.41	0.29	0.32
BeP/BeP + BaP	0.64	-	-	0.36
IcdP/IcdP + BghiP	0.34	0.60	-	0.34

En raison de la cancérogénicité forte et directe du BaP, plusieurs études se sont intéressées pour déterminer ses concentrations [56,57]. La concentration en BaP dans l'air à l'intérieur d'une maison d'un fumeur lourd est estimée à environ 10 fois plus élevée que dans celle d'un non-fumeur [58].

Dans cette étude, la concentration moyenne du BaP est très préoccupante (8.85 ng/m^3) dans le site 2 mais il n'a pas été détecté dans le site 1. Généralement la concentration du BaP dans les milieux renfermés est beaucoup plus forte que dans l'air ambiant [59].

Les concentrations en BaP dans l'air à l'intérieur de CUB1 sont beaucoup plus importantes que celles enregistrées dans l'air ambiant à l'extérieur de ce même site. Elles sont plus élevées que celles rapportées à Shizuoka où la moyenne était de $1,6 \text{ ng/m}^3$ [60] et de même ordre de grandeur que celles enregistrées à Hangzhou (Chine), $13,6 \text{ ng/m}^3$ [52].

Partie III : Teneurs des *n*-alcanes et HAPs dans une zone résidentielle (CUB1), une zone industrielle (Oued Smar), et dans deux sites périurbains (Dély Ibrahim et Gue de Constantine)

L'analyse effectuée sur plus de 20 échantillons d'aérosols PM10 collectés dans un site résidentiel à CUB1, dans une zone industrielle à Oued Smar et dans deux sites périurbains à Gue de Constantine et Dély Ibrahim a permis l'identification et la quantification de 44 composés organiques (18 *n*-alcanes, 24 HAPs, et 2 HAPs méthyles) durant la période Février-Mars 2010 [61]. Le Tableau III.13 récapitule les teneurs totales enregistrées dans les quatre sites (la concentration totale est définie comme étant la somme de tous les composés organiques identifiés pour chaque famille). La teneur totale en masse allant de 42.17 ng/m³ à 165.72 ng/m³, est la somme des composés organiques quantifiés appartenant aux fractions étudiées. Ainsi, les profils de distribution des concentrations totales des aérosols organiques dans l'atmosphère de CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine sont représentés dans la Fig. III.17.

Tableau III. 13. Teneurs moyennes journalières (ng/m³) des *n*-alcanes, HAPs et leurs dérivés méthyles totaux enregistrées à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine, Février-Mars 2010.

Classes de composés	CUB1	Oued Smar	Dély Ibrahim	Gue de Constantine
n-Alcanes	137.35	147.84	72.15	38.03
HAPs	21.80	14.68	7.90	3.62
HAPs méthyles	6.57	2.73	4.36	0.52
Total	165.72	165.25	84.41	42.17

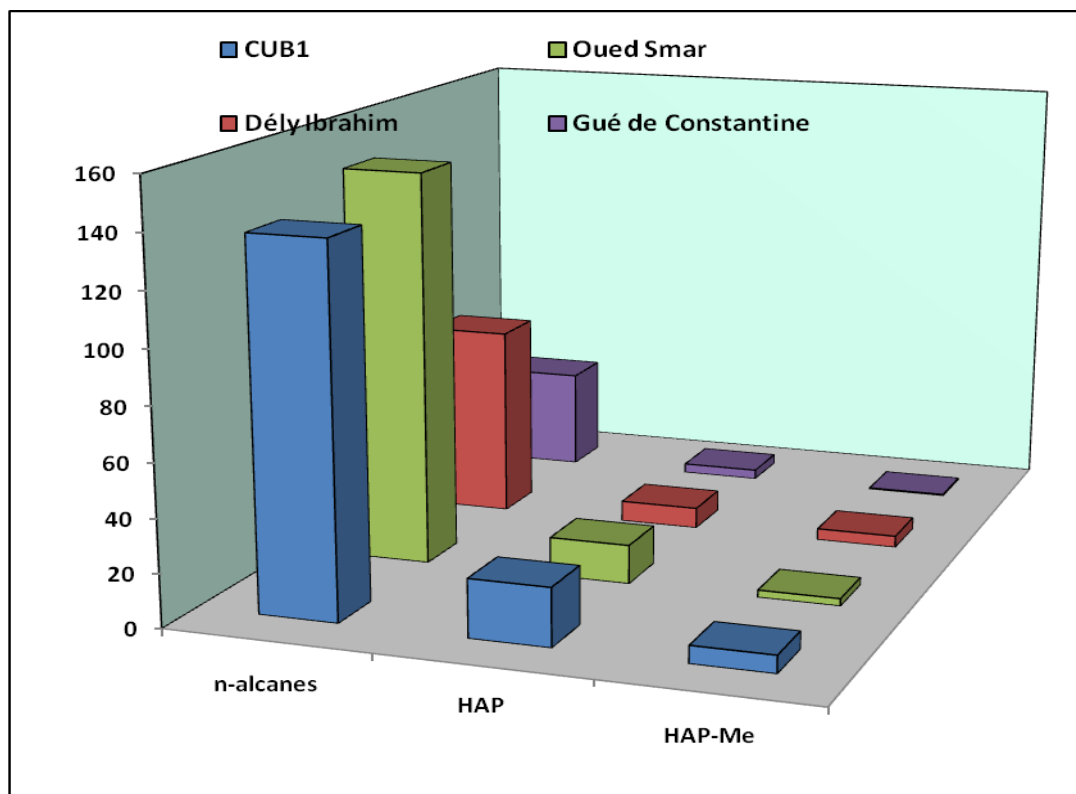


Fig. III.17. Distribution des concentrations totales des aérosols organiques dans l'atmosphère de CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine.

I. *n-Alcanes* :

Les concentrations moyennes journalières des *n*-alcanes individuels mesurées dans l'atmosphère ambiante de CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine sont présentées dans le Tableau III.14. En raison de la volatilité importantes dans les conditions ambiantes du (C₁₄~C₁₅), et de la limite de quantification (LQ) élevé du (C₃₄~C₃₆), la quantification a été limitée aux homologues C₁₆~C₃₆

Tableau III.14. Teneurs moyennes journalières des *n*-alcane (ng/m³) dans les PM10, à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine

PM10	CUB1	Oued Smar	Dély Ibrahim	Gue de Constantine
C ₁₆	21.11	36.54	8.09	3.75
C ₁₇	4.59	8.71	2.91	1.23
C ₁₈	11.23	10.21	3.25	1.34
C ₁₉	4.75	7.03	1.67	0.87
C ₂₀	9.76	9.46	2.14	1.25
C ₂₁	5.70	6.85	2.30	1.08
C ₂₂	8.11	8.39	2.53	0.88
C ₂₃	6.88	6.80	2.88	0.96
C ₂₄	9.52	8.64	4.41	1.68
C ₂₅	5.68	5.94	5.49	2.56
C ₂₆	5.42	5.50	3.91	2.37
C ₂₇	5.36	4.35	5.84	3.41
C ₂₈	5.00	7.50	5.14	2.81
C ₂₉	5.86	9.53	6.91	4.34
C ₃₀	4.05	4.34	2.22	1.40
C ₃₁	9.19	3.76	7.75	4.94
C ₃₂	7.73	2.52	2.00	1.35
C ₃₃	7.44	1.79	2.73	1.84
Somme	137.35	147.84	72.15	38.03
CPI	0.79	0.94	1.40	1.48

Dix-huit alcanes à chaîne linéaire allant de C₁₆ à C₃₂ contenus dans l'aérosol atmosphérique de CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine ont pu être identifiés et quantifiés. Les teneurs moyennes des alcanes individuels sont rapportées dans le Tableau III.14.

Les concentrations totales de ces polluants variaient de 4,05 à 21,11 ng/m³ à CUB1, de 1,79 à 36,54 ng/m³ à Oued Smar, de 1,67 à 8,09 ng/m³ à Dély Ibrahim et de 0,87 à 4,94 ng/m³ à Gue de Constantine. On enregistre une nette augmentation des concentrations à CUB1 et Oued Smar (plus de 2 fois que Dély Ibrahim et 3 fois que Gue de Constantine), la diminution d'une source majoritaire dans les deux derniers sites pourrait justifier cette différence.

L'histogramme représenté dans la Fig.III.18 montre que les mêmes profils de distribution des hydrocarbures aliphatiques dans les quatre sites d'échantillonnage ont été obtenus ce qui

implique que ces polluants sont introduits dans l'atmosphère par les mêmes sources d'émission.

Les plus hauts niveaux ont été atteints par les n -C₁₆ à CUB1, Oued Smar et Dély Ibrahim, alors qu'à Gue de Constantine le composé prédominant était le n -C₃₁. Parmi les n -alcanes, les concentrations atmosphériques maximales étaient dans tous les cas en faveur de paraffines ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à C₂₅, ce qui implique que les sources pétrogéniques sont les sources essentielles de la présence des hydrocarbures dans l'atmosphère, alors que la contribution des plantes (qui devrait conduire à la prédominance des alcanes lourds (C₂₇-C₃₃) est minoritaire.

Il est à noter que les émissions du trafic automobile à CUB1 durant les jours de semaine sont à l'origine de cette pollution. A Oued Smar, les n -alcanes pourraient provenir du trafic automobile, des émissions industrielles et de la combustion à ciel ouvert d'une grande variété de déchets (ménagers, industriels, hospitaliers,...).

En comparant les concentrations totales des n -alcanes mesurées à Oued Smar au cours de cette étude (Σ n -C₁₆ à n -C₃₁, 147,84 ng/m³ en hiver) à celles enregistrées dans le même site pendant l'hiver 1999 (Σ n -C₁₆ à n -C₃₁, 401 ng/m³) [64-66], et l'hiver 2003 (Σ n -C₁₆ à n -C₃₁, 6130.2 ng/m³) [67,68], une diminution drastique de pollution est observée. Ceci reflète l'intégration et l'application des mesures de dépollution engagée par les autorités en plus de la réduction considérable des déchets dans cette décharge qui est en voie d'extinction.

Les valeurs du CPI calculées dans tous les sites sont proches de 1 (0.79 à CUB1, 0.94 à Oued Smar, 1.4 à Dély Ibrahim et 1.5 à Gue de Constantine) en accord avec l'origine anthropogénique de ces polluants.

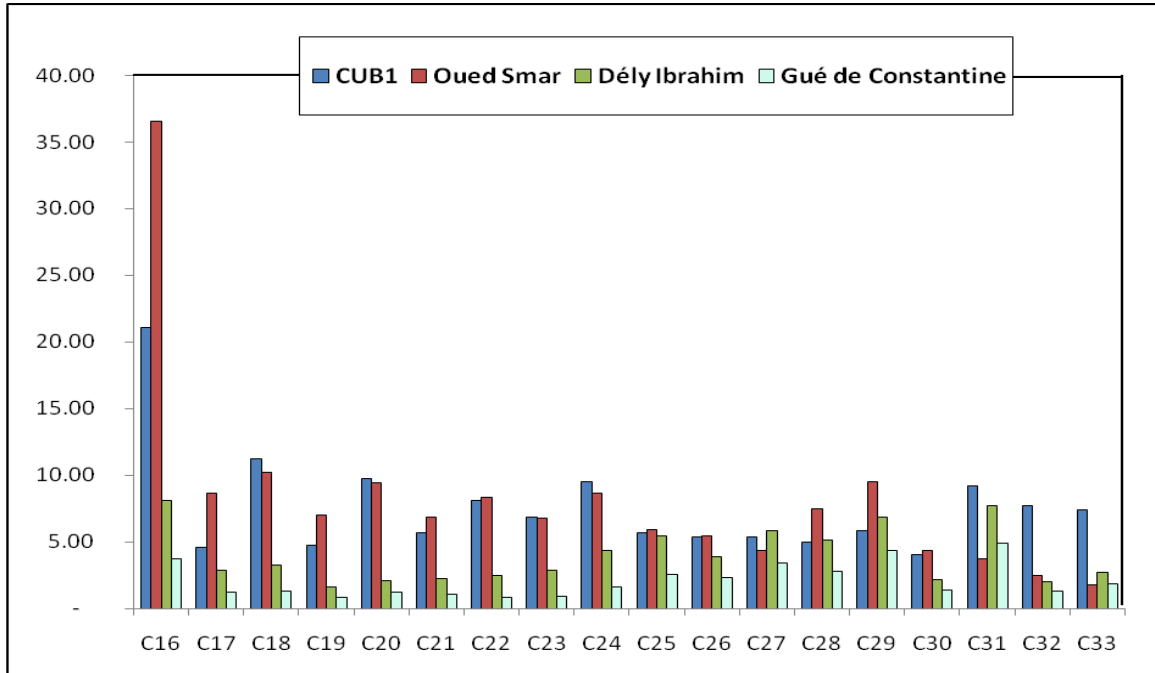
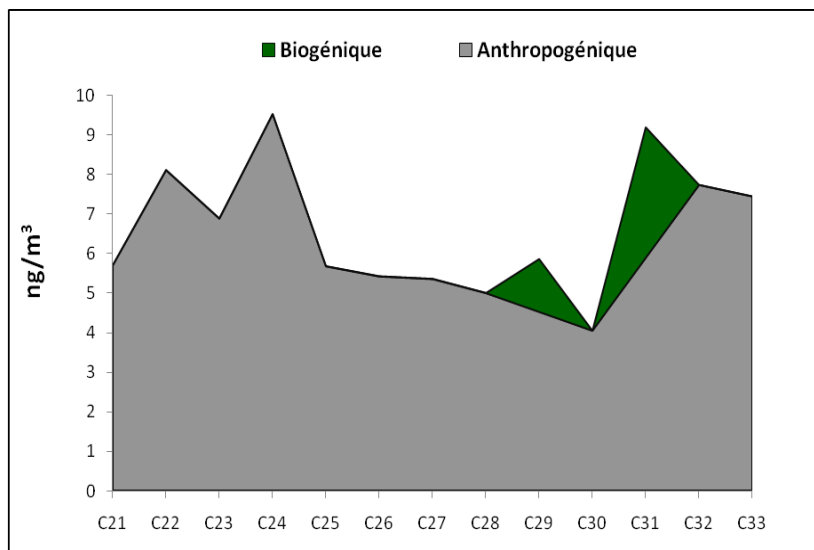


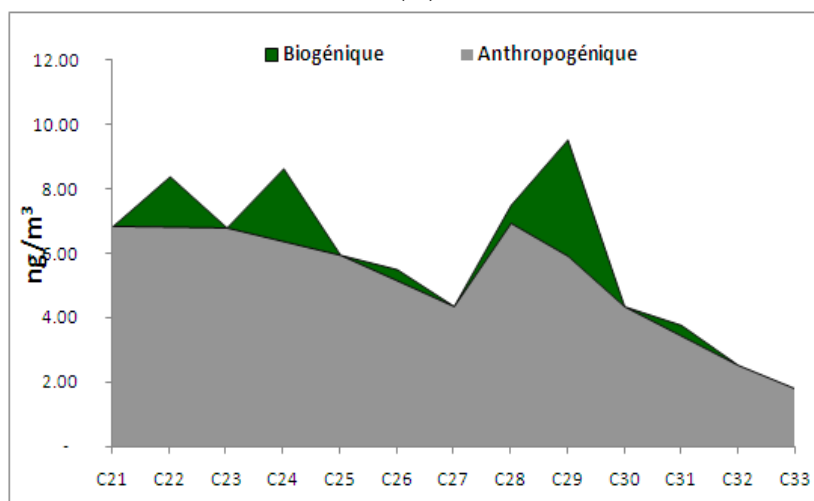
Fig. III.18. Concentrations moyennes journalières (ng/m³) des *n*-alcanes à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine.

Fig. III.19 montre que l'apport anthropique est prépondérant et contribue en moyenne à environ 89% à CUB1, 91% à Oued Smar, 82% à Dély Ibrahim et 79% à Gue de Constantine.

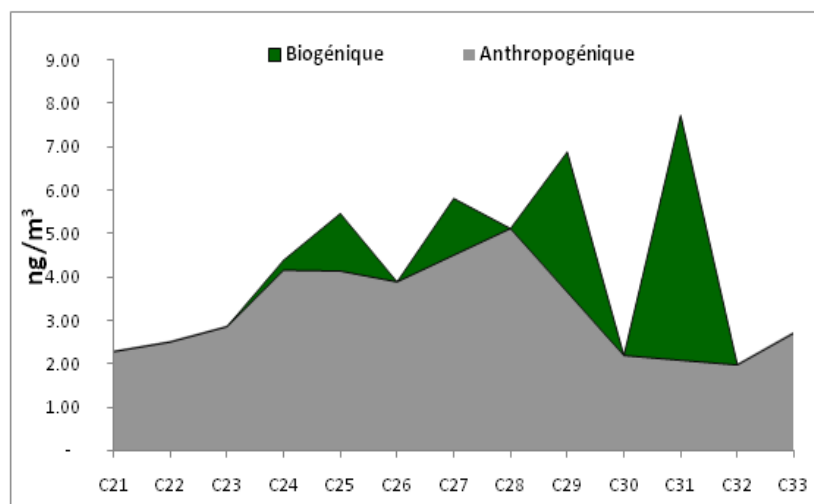
(a)



(b)



(c)



(d)

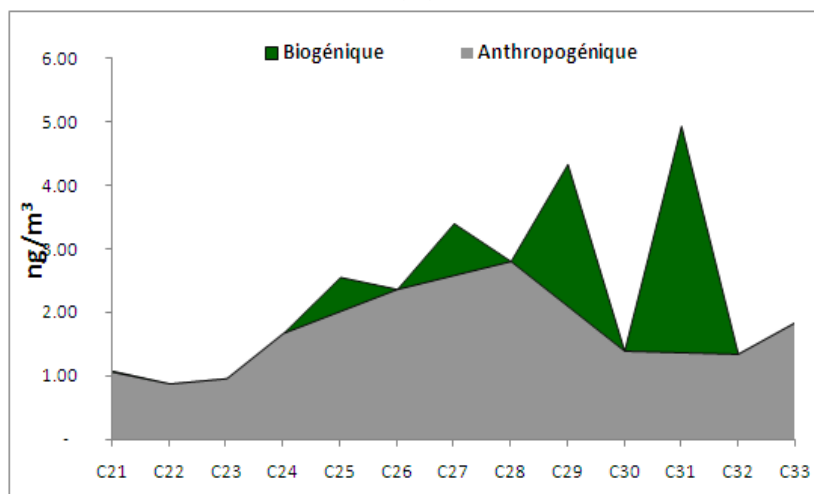


Figure III.19. Contributions des alcanes d'origine végétale CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine.

Nous avons également utilisé un autre rapport supplémentaire afin de déterminer la nature des sources principales des n -alcanes. Le rapport de prédominance impair-pair (OEP : odd to even predominance) a été calculé pour chaque n -alcane suivant l'équation 1 [69]. Ainsi, une courbe des valeurs des OEP en fonction du nombre de carbone de chaque n -alcane a été tracée. Celle-ci est appelée Courbe OEP (Fig.III.20) [69].

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

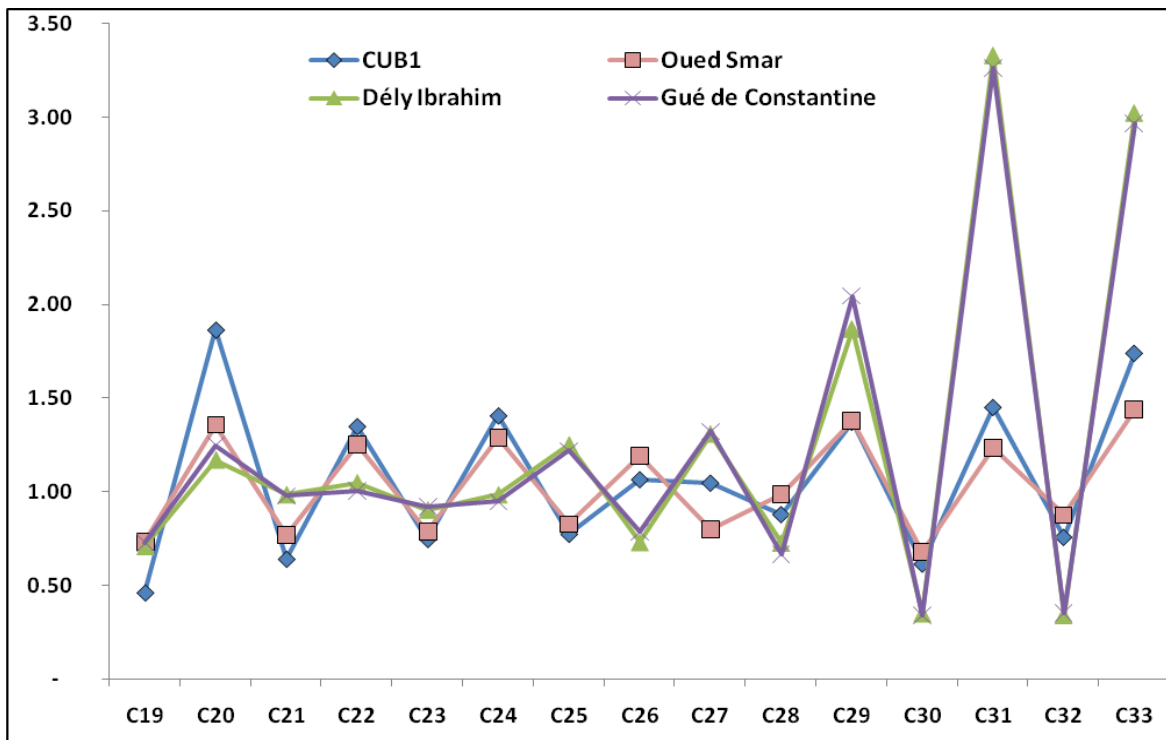


Fig. III.20. Courbe OEP des n -alcanes (moyenne journalière).

La forme de la courbe OEP nous permet de déterminer la source des n -alcanes [69,70]. La moyenne journalière des n -alcanes dans chaque site a été utilisée pour calculer les valeurs des OEP et pour tracer la courbe OEP. Les profils des courbes OEP obtenues au cours de cette étude, sont comparables à celles des zones urbaines de Santiago au Chili [69] et ceux de l'île de Crète (Grèce) [70] et ont ainsi confirmé la prédominance des sources anthropogènes.

I.2. HAPs :

Le Tableau III.15 rapporte les concentrations des HAPs individuels ainsi que les HAPs méthylés enregistrées à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine (Février-Mars 2010) ainsi que les rapports diagnostiques utilisés dans cette étude pour identifier les différentes sources d'émissions. Les concentrations moyennes des HAPs mesurées dans les quatre sites sont présentées dans la Fig. III.21.

Tableau III.15. Teneurs (ng/m^3) moyennes des HAPs à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine.

PM10	CUB1	Oued Smar	Dély Ibrahim	Gue de Constantine
ACY	3.30	0.55	0.17	0.42
ACE	0.57	1.33	0.07	0.86
FL	3.91	2.03	0.17	0.51
PHE	2.72	1.66	0.57	0.21
ANT	0.54	0.33	0.09	0.03
Me-PHE/ANT	5.64	2.37	4.17	0.45
FLU	1.56	0.71	0.32	0.13
PYR	1.61	0.83	0.37	0.15
Me-FLU/ PYR	0.94	0.37	0.20	0.07
BcPHE	0.15	0.22	0.08	0.01
BaA	0.38	0.40	0.13	0.01
CHR	0.75	0.80	0.23	0.05
BbF	0.69	0.51	0.40	0.08
BkjF	0.54	0.54	0.30	0.07
BePY	0.43	0.49	0.33	0.08
BaPY	0.54	0.53	0.46	0.04
PERY	0.09	0.10	0.07	0.04
IcdF	0.22	0.22	0.23	0.06
IcdP	0.89	0.73	0.81	0.19
DahA	0.39	0.26	0.21	0.03
BghiP	1.54	1.17	1.45	0.37
DBalPY	0.12	0.23	0.22	0.04
DBaePY	0.11	0.19	0.18	0.03
CO	0.60	0.80	0.79	0.18
DBaiPY	0.06	0.10	0.09	0.01
DBahPY	0.09	0.17	0.17	0.02

ΣPAH	28.09	17.42	12.26	4.14
CPAH	10.34	6.95	4.02	1.07
CPAH/ΣPAH	0.36	0.40	0.33	0.26
PHE/(PHE+ANT)	0.83	0.83	0.86	0.87
BeP/(BaP+BeP)	0.44	0.48	0.41	0.69
FLU/(FLU+PYR)	0.49	0.46	0.47	0.46
IcdP/(IcdP+BghiP)	0.36	0.38	0.36	0.34
BaA / (BaA + CHR)	0.34	0.33	0.37	0.22

Les concentrations totales des HAPs ont atteint 28,09 ng/m³ à CUB1, 17,42 ng/m³ à Oued Smar, 12,26 ng/m³ à Dély Ibrahim et 4,14 ng/m³ à Gue de Constantine, le Me-PHE/ANT est l'HAP le plus abondant dans l'atmosphère de CUB1, Oued Smar et Dély Ibrahim alors que l'Acénaphène (0,86 ng/m³) est l'HAP prédominant à Gue de Constantine. Il en ressort que le site de CUB1 est 7 fois plus pollué que celui de Gue de Constantine et 2 fois plus pollué que celui de Dély Ibrahim.

Pour déterminer les sources majoritaires de ces polluants dans les quatre sites étudiés, nous avons procédé au calcul des rapports entre les concentrations des HAPs. Les rapports : [PHE / (PHE + ANT)], [FLU / (FLU + PYR)], [BaA / (BaA + CHR)], [BeP / (BeP + BaP)], [ICDP / (ICDP + BghiP)], et [CPAH / TPAH] sont les plus utilisés dans la littérature. Les valeurs de ces rapports calculées dans cette étude sont rapportées dans le Tableau III.15. La combinaison de ces ratios confirme la nature anthropogénique de la source d'émissions de ces polluants.

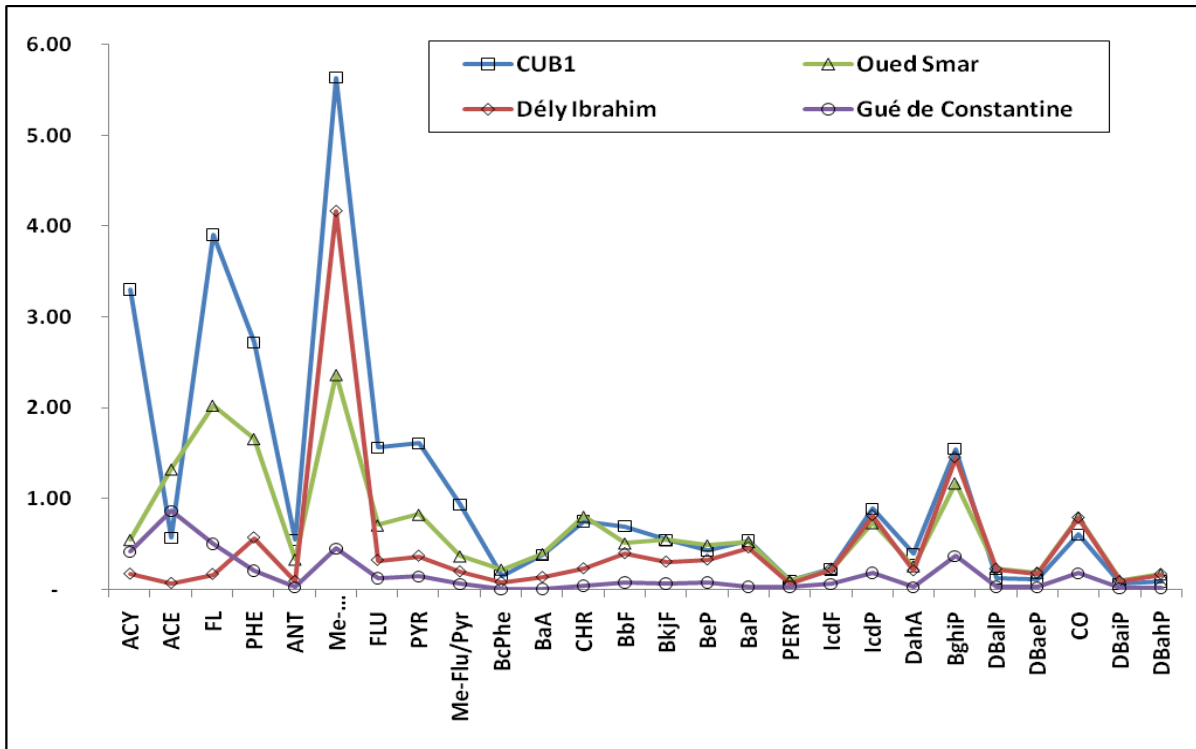


Fig. III.21. Concentrations moyennes des HAPs individuels à CUB1, Oued Smar, Dély Ibrahim et Gue de Constantine (Février-Mars 2010).

Au même titre que les *n*-alcanes, les concentrations des HAPs déterminés à Oued Smar en hiver 2010 sont inférieures à celles enregistrées dans le même site pendant l’hiver 1999 (136.5 ng/m^3) [64-66] et l’hiver 2003 (37 ng/m^3) [71,72].

Les HAPs à CUB1 sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans certaines villes italiennes telles que Rome (total de HAPs: $21,5 \text{ ng/m}^3$ en 1990 et 19 ng/m^3 en 1995) et Naples (total HAPs: $35,5 \text{ ng/m}^3$ en 1990 et $41,5 \text{ ng/m}^3$ en 1993) [71,72] ainsi que dans d’autres villes européennes [73,74].

Références :

- [1] Khedidji S., Ladjji R., Yassaa N. 2010. Variation journalière des particules (PM10 et TSP) en suspension dans l'atmosphère algéroise. Congrès International sur les Matériaux et l'Environnement. 05-07 Octobre 2010, Alger
- [2] Ozer P., Bodart C., Tychon B. 2005. N° 308,
- [3] Rööslü M., Braun-Fahrlander C., Kunzli N., Oglesby L., Theis G., Camenzind M., Mathys P., Staehelin J. 2000. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 50, 1115-1124.
- [4] Masclat P. 2005. Pollution atmosphérique : causes, conséquences, solutions, perspectives. Edition Ellipes. 137, 29-30.
- [5] Elichegaray C. 2008. La pollution de l'air : sources, effets, prévention. Edition Dunod. 1-40.
- [6] Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, Bilan de la qualité de l'air 2006. rapport du 7 mars 2007, France (2007).
- [7] Gertler A.W., M. Abu-Allaban., D.H. Lowenthal. 2006. The mobile source contribution to observed PM-10, PM-2,5 and VOCs in The greater Cairo area, 15e Colloque international " Transport et pollution de l'air", proceedings N°107, Vol. 1, Inrets Ed., Arcueil, France, p. 263-269.
- [8] Rogge W.F., Hidemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. 1993. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2700-2711.
- [9] P. Ciccioli, A. Cecinato, R. Cabella, E. Brancaleoni, M. Montagnoli et I. Allegrini. 1994. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 55, 47-59
- [10] Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R., Simoneit B.R.T. 1999. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1578-1587.
- [11] Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R., Simoneit B.R.T. 2002. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1169-1180.
- [12] Oros D.R., Simoneit B.R.T. 2001. *Appl. Geochem.* 16, 1513-1544
- [13] Oros D.R., Simoneit B.R.T. 2001. *Appl. Geochem.*, 16, 1545-1565.
- [14] Oros D.R., Simoneit B.R.T. 2000. *Fue.* 79, 515-536.
- [15] Douglas A.G., Eglinton G. 1966. The distribution of alkanes. Dans: Comparative Phytochemistry. Edité par T. Swain, Academic Press, London. 57-77.
- [16] Matsumoto. G., Hanya T. 1980. *Atmos. Environ.*, 14, 1409-1419.
- [17] Simoneit B.R.T. 1989. *J. Atmos. Chem.* 8, 251-275.

- [18] P.E. Kolattukudy. 1970. *Lipids* 5, 259-275.
- [19] Cecinato A., Marino F., Di Filippo P., Lepore L., Possanzini M. 1999. *J. Chromatogr. A.* 846, 255–264
- [20] Yassaa N., Meklati B. Y., Cecinato A., Marino F. 2001. *Environ. Sci. Technol.* 35, 306-311.
- [21] Cincinelli A., Mandorlo S., Dickhut R. M., Lepri L. 2003. *Atmos. Environ.* 37, 3125–3133.
- [22] Sharma D. N., Sawant A.A., Uma R., Cocker D. R. 2003. *Atmos. Environ.* 37, 4317–4323.
- [23] Guo Z. G., Sheng L. F., Feng J. L., Fang M. 2003. *Chin. Atmos. Environ.* 37, 1825–1834.
- [24] Simoneit B. R. T. 1989. *J. Atmos. Chem.* 8, 251-275.
- [25] Kavouras I. G., Stratigakis N., Stephanou E. G. 1998. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1369-1377.
- [26] Pio C. A., Alves C. A., Duarte A. C. 2001. *Atmos. Environ.* 35, 1365-1375.
- [27] Besombes J. L., Maitre A., Patissier O., Marchand N., Chevron N., Stoklov M., Masclet. 2001. *Atmos. Environ.* 35: 6093-6104.
- [28] Freeman D.J., Catell F.C.R. 1990. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1581-1585.
- [29] Nielsen T. 1988. *Atmos. Environ.* 22, 2249-2254.
- [30] Bidleman T. F., Billings W. T., Foreman. 1986. *Environ. Sci. Technol.* 20, 1038-1043.
- [31] WHO (World Health Organization), Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, WHO Regional Publications, European Series, No. 91. WHO, Copenhagen. 2000. 92-96.
- [32] Cecinato A. 1997. *Annal. Chim.* 87, 483-496.
- [33] Cincinelli A., Del Bubba M., Martellini T., Gambaro A., Lepri L. 2007. *Chemosphere.* 68, 472-478.
- [34] Manoli E., Kouras A., Samara C. 2004. *Chemosphere.* 56, 867-878.
- [35] Cecinato A., Repetto M., Guerriero E., Allegrini I. 1998. Levels and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in the Genoa-Cornigliano area, Proceedings of “Air Pollution VI”, Genoa, 26-29 September.
- [36] Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G.R. 1993. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636–651.
- [37] Pio C. A., Alves C. A., Duarte A. C. 2001. *Atmos. Environ.* 35, 1365-1375.
- [38] Kavouras I. G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P. 1999. *Atmos. Environ.* 33, 4977–4986.
- [39] Kavouras I. G., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E.G. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2288– 2294.
- [40] Sienna M., del R., Nelson G. R., Préndez M. 2005. *Atmos. Res.* 75, 267-281.

- [41] Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M., Stephanou E. 1996. *Org. Geochem.* 25, 79–96.
- [42] Grimmer G., Jacob J., Noujack K.W. 1983. *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 314, 13–19.
- [43] Nielsen T. *Atmos. Environ.* 22 (10), 2249–2254.
- [44] Cecinato A. 1988. *Fresenius Environ. Bull.* 8, 586-594.
- [45] Kakolik K., Gupta A.K., Animesh K., Arun Kantibiswas. 2006. *Environ. Monit. Ass.* 118, 369–381.
- [46] WHO. 1987. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). Dans: Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series N° 23. World Health Organization, Geneva. Pp, 105-117.
- [47] 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.
- [48] Fernandes M.B., Brickus L.S.R., Moreira J.C., Cardoso J.N. 1999. *Rev. Environ. Health* 14, 145-157.
- [49] Diana G. T., Arantza E. F., Cicero P. F., Marisela M. F., Armando R. H., Rafael R. V., Antonio H. M. 2009. *Atmos. Environ.* 43, 2693–2699.
- [50] Cincinelli A., Stefani A., Costantini S. S., Lepri L. 2004. *Annal. Chim.* 94 (4), 281–293.
- [51] Mantis J., Chaloulakou A., Samara C. 2005. *Greece. Chemosphere.* 59 (5), 593–604.
- [52] Hao Lu, Lizhong Zhu. 2007. *J. Haz. Mat.* A139 193–198
- [53] Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. 1994. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1375–1388.
- [54] Kavouras I. G., Stratigakis N., Stephanou E. G. 1998. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1369–1377.
- [55] Rustemeier K., Stabbert R., Haussmann H. J., Roemer E., Carmines E. L. 2002. *Food Chem. Toxicol.* 40, 93–104.
- [56] Dumont J., Larocque-Lazure F., Iorio C. 1993. *J. Chromatogr. Sci.* 31, 371–374.
- [57] Tomkins B. A., Jenkins R. A., Griest W. H., Reagan R. R. 1985. *J. Assoc. Anal. Chem.* 68, 935–940.
- [58] Chuang J. C., Kuhlman M. R., Wilson N. K. 1990. *Environ. Sci. Technol.* 24, 661–665.
- [59] Menichini E. 1992. *Sci. Total Environ.* 116, 109–135.
- [60] Zhu L. Z., Amagai Y., Takahashi T. 1997. *Talanta* 45,113–118.

- [61] Khedidji S., Ladji R., Yassa N., Meklati B.Y. 2010. Détermination qualitative des hydrocarbures aliphatiques (n-alcane) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) en suspension dans l'atmosphère algéroise. Congrès International sur les Matériaux et l'Environnement. 05-07 Octobre 2010, Alger.
- [62] Kadowaki S. 1994. *Environ. Sci. Technol.* 28, 129-135.
- [63] Jang M., Kamens R. M., Leach K. B., Strommen M. R. 1997. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2805-2811.
- [64] Yassaa N. Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB-Alger. 2001.
- [65] Yassaa N., Meklati B. Y., Cecinato A., Marino F. 2001. *Atmos. Environ.* 35, 1843-1851.
- [66] Yassaa N., Meklati B. Y., Cecinato A., Marino F. 2001. *Environ. Sci. Technol.* 35,306- 311.
- [67] Ladji R. Thèse de Doctorat, USTHB-Alger. 2009.
- [68] Ladji R., Yassaa N., Cecinato A., Meklati B. Y. 2007. *Atmos. Res.* 86, 249–260.
- [69] Kavouras I. G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P. 1999. *Atmos. Environ.* 33, 4977–4986.
- [70] Kavouras I. G., Stratigakis N., Stephanou E. G. 1998. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1369-1377.
- [71] Simoneit B. R. T. 1977. *Mar. Chem.* 5, 443-464.
- [72] Simoneit B. R. T., Eglinton G. 1977. Organic matter of eolian dusts and its input to marine sediments. Dans: *Advances in Organic Geochemistry*. Edité par R. Campos et J. Goni, ENADIMSA, Madrid. Pp, 415-430.
- [73] Nielsen T., Jørgensen H. E., Larsen M., Poulsen. 1996. *Sci. Total Environ.* 189, 190, 41-49.
- [74] Bayona J. M., Casellas M., Fernandez P., Solanas A. M., Albaiges J. 1994. *Chemosphere.* 29, 441-450.
- [75] Ladji R., Yassaa N., Balducci C., Cecinato A., Meklati B.Y. 2009. *Sci. Total Environ.* 408, 415–424.
- [76] Cecinato A., Marino F., Di Filippo P., Lepore L., Possanzini M. 1999. *Journal. Chromatogr. A.* 846, 255–264.
- [77] Li M., McDow S. R., Tollerud D. J., Mazurek M. A. 2006. *Atmos. Environ.* 40, 2260–2273.
- [78] Yassaa N., Cecinato A. 2005. *Chemosphere.* 60, 1660–1666.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail constitue une suite des recherches entamées par notre laboratoire sur l'analyse qualitative et quantitative des principaux polluants atmosphérique en Algérie. Cette étude s'étend sur l'analyse des particules en suspension dans l'air à l'intérieur et à l'extérieur d'une Cité Universitaire de Bab-Ezzouar et dans d'autres sites industriels et périurbains.

L'étude de la matière particulaire en suspension dans l'air montre une forte concentration dans les particules grosses (TSP, Total Suspended particules). Les évolutions diurne et nocturne, journalière et mensuelle indiquent une forte dépendance des aérosols de la variation de la densité du trafic automobile.

L'analyse qualitative et quantitative par CG/SM de l'aérosol organique collecté à l'air intérieur de CUB1 par la technique d'échantillonnage passif, a mis en évidence la présence de plus de 19 HAPs. L'évolution de ces polluants organiques atmosphériques a été suivie durant la période allant de Janvier 2010 à Juin 2010. Cette étude a montré que les teneurs en HAPs sont supérieures à celles mesurées à l'air ambiant à l'extérieur de CUB1.

Nous avons recensé plus de 40 composés organiques (18 *n*-alcanes, 26 HAPs) dans les particules atmosphériques inhalables (PM₁₀) et totales d'Alger. L'étude menée sur un site résidentiel (CUB1), un site industriel (Oued Smar) et deux sites périurbains (Gue de Constantine et Dély Ibrahim), a mis en évidence la richesse de ces aérosols en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques polycycliques. Les paraffines lourds et les HAPs sont fortes enrichis dans les particules grosses et ce, dans les quatre sites étudiés.

Les informations tirées des rapports diagnostiques de certains HAPs, des profils de distribution des *n*-alcanes ainsi que des valeurs de CPI, ont relevé l'importance des émissions véhiculaires comme étant une source essentielle des aérosols inhalables d'Alger. Le calcul du taux du wax des *n*-alcanes a révélé que la contribution biogénique issue des cires végétales n'excède pas les 16% de la concentration totale de ces polluants dans l'aérosol d'Alger. Les concentrations maximales des *n*-alcanes et des HAPs ont toutes été enregistrées durant les matinées et les jours ouvrables, en raison de la forte densité du trafic routier.

Enfin, nous tenons à signaler que le Benzo(a)pyrène, espèce reconnue cancérigène et/ou mutagène, a été positivement identifiée et quantifiée au cours de cette étude, avec des concentrations qui dépassent souvent les valeurs guides recommandées par l'organisation mondiale de la santé. Ces résultats devraient inciter nos autorités à multiplier les efforts en matière de lutte contre la pollution atmosphérique, en améliorant le transport public et en réglementant les émissions automobiles.